

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 : DCH/3C/01/17



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD

Filière : Chimie

Spécialité : matériaux composites et environnement

THÈME

**Elaboration, caractérisation et application de
nouveaux types de carbones activés pour
l'élimination de polluants**

Présenté par :

Mme : CHERDOUD Firouz

Soutenue le : 11/03/2024

Devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------------|---------------------|--------------------------|------------|
| Mr. DAKHOUCHE Achour | Professeur | Université de M'sila | Président |
| Mr. REFFAS Abdelbaki | Professeur | Université de M'sila | Rapporteur |
| Mr. GHEID Abdalhak | Professeur | Université de Souk Ahras | Examineur |
| Mme. BERREDJEM Yamina | Professeur | Université de Annaba | Examineur |
| Mr. BENYAHIA Azzedine | Professeur | Université de M'sila | Examineur |
| Mr. DEGHEFEL Nadir | M. de conférences A | Université de M'sila | Examineur |
| Mr. MELOUKI Azzedine | M. de conférences A | Université de M'sila | Invité |

Année universitaire : **2023/2024**

Remerciements

Avant tout je dois remercier **ALLAH** tout-puissant

Je tiens à exprimer toute ma profonde gratitude à Mr : Abdelbaki REFFAS Professeur, à l'université de Mohamed Boudiaf-M'sila pour d'avoir accepté d'être le promoteur de cette thèse.

Je suis très honoré de la présence au titre d'examineurs de Monsieur Abdalhak GHEID, Professeur à l'Université de Mohamed-Chérif Messaadia-Souk Ahras et de Madame Yamina BERREDJEM, Professeure à l'Université de Badji Mokhtar-Annaba. Je remercie aussi Monsieur Azzedine BENYAHIA, Professeur à l'Université de Mohamed Boudiaf M'sila, Mr Azzedine MELOUKI, Maître de conférences A à l'Université de Mohamed Boudiaf-M'sila (chef de comité scientifique de département de Chimie), Dr Nadir DEGHEFEL, Maître de conférences A à l'Université de Mohamed Boudiaf-M'sila, d'avoir accepté de participer à ce jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Achour DAKHOUCHE, Professeur à l'Université de Mohamed Boudiaf-M'sila qui a accepté de juger ce travail et qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mr Azzedine BENYAHIA (chef de comité de formation doctorale), Mr Achour DAKHOUCHE (ex chef de département de Chimie et de Laboratoire des Matériaux inorganiques), à Mr Abdelhakim KHENICHE (chef de département de Chimie), Mr Cheikh MOKRANI (ex chef de comité scientifique de département de Chimie et chef de Laboratoire des Matériaux inorganiques) et à Mme K. BOUCHELOUCHE pour leurs aides et leurs soutiens.

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire pour leur collaboration, leurs conseils et leur bonne humeur.

Je suis aussi très reconnaissant à toute l'équipe des laboratoires de Chimie pour son écoute et sa disponibilité, ceci avec une pensée toute particulière envers pour Mr Nouredinne ARIOUA (chef des laboratoires de chimie), Mr Kamel SEGHIRI (chef des laboratoires de SNV) et Mme S. DJAIDJAA (chef des laboratoires SM) et tous les ingénieurs pour leurs gentillesse et leurs aides, aussi Mr Hocine AOUINA (Que dieu ait son âme) pour son aide.

Je remercie tous mes amis qui m'ont donné leur soutien de près et qui ont contribué avec leurs encouragements à la réalisation de ce travail.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A mes parents, à mes frères et sœurs, pour leur aide et leurs encouragements de tous les jours. A mon mari, ma compagne des bons et des mauvais jours.

Dédicace

Je dédie ce travail

À mes chers parents, à qui revient tout le mérite pour leurs sacrifices, leur affection et leur amour et à semer l'espoir dans mon cœur toujours.

À mon généreux mari m'encouragé et me soutienne toujours.

À mes sœurs et mes frères

À tous les membres de ma famille pour leur bienveillante attention, leurs encouragements, leurs aides et leur amour

À tous mes amis et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Liste des figures

Chapitre I : Revue bibliographique

Partie 1 : Les colorants

| | |
|--|----|
| Figure. 1. Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones | 04 |
| Figure. 2. Formule générale des colorants azoïques..... | 05 |
| Figure. 3. Formule générale de la anthraquinoniques..... | 06 |
| Figure. 4. Formule chimique de la Purpurine..... | 06 |
| Figure. 5. Formule générale de triphénylméthane..... | 07 |
| Figure. 6. Formule chimique du colorant jaune 11..... | 07 |
| Figure. 7. Formule générale de colorant indigoïde..... | 08 |
| Figure. 8. Formule générale de colorant phtalocyanine..... | 09 |
| Figure. 9. Formule générale des colorants nitrés et nitrosés..... | 09 |
| Figure. 10. Formule générale des colorants xanthènes..... | 09 |
| Figure. 11. Formule développée du rouge Congo..... | 11 |
| Figure. 12. Formule développée du Bleu Capri..... | 11 |
| Figure. 13. Formule développée des colorants directs (ou substantifs) | 12 |
| Figure. 14. Formule développée des colorants de cuve..... | 13 |
| Figure. 15. Via un mécanisme de liaison ionique..... | 15 |

Partie 2 : Charbon actif

| | |
|--|----|
| Figure. 1. Diagramme de la production de charbon actif | 20 |
| Figure. 2. Représentation de la structure des pores d'un charbon actif, selon Rodriguez Reinoso et Linares-Solano | 22 |
| Figure. 3. Représentation des structures cristallines du graphite (a) et du charbon actif (b)..... | 22 |
| Figure. 4. Structure chimique du charbon actif (a) et représentation de sa structure poreuse (b)..... | 23 |
| Figure. 5. Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique..... | 25 |
| Figure. 6. Groupements oxygénés à caractère basique..... | 25 |
| Figure. 7. Fonctionnalités de surface d'un charbon actif..... | 25 |

| | |
|--|----|
| Figure.8. Représentation du procédé de titrage des matériaux de charbon actif, y compris les étapes de réaction, de filtration et de titrage..... | 27 |
| Figure. 9. Représentation schématique de la neutralisation sélective des bases de réaction (NaOH, Na ₂ CO ₃ et NaHCO ₃) et des groupes fonctionnels acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques)..... | 28 |
| Figure.10. Représentation de la surface interne et externe d'un charbon actif..... | 31 |
| Figure. 11. Classification de l'IUPAC des isothermes de physisorption..... | 32 |
| Figure. 12. Classification des isothermes d'adsorption de Giles..... | 34 |
| Figure. 13. Schéma du modèle multicouche B.E.T..... | 34 |

Partie 3 : Adsorption

| | |
|---|----|
| Figure. 1. Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif..... | 47 |
| Figure. 2. Les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll..... | 52 |
| Figure. 3. Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir..... | 54 |
| Figure. 4. Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich..... | 55 |

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

| | |
|--|-------|
| Figure. 1. Aspect visuel d'une fibre du tronc de palmier..... | 60 |
| Figure. 2. Illustration des méthodes de préparation du carbone activé par activation phosphoreuse de différents CAPs..... | 62 |
| Figure. 3. Évolution de la surface BET (S_{BET}) et du volume poreux total (V_s) en fonction de la perte de matière « Burn-off »..... | 64 |
| Figure. 4. Images MEB des charbons actifs préparés CAP0 (a), CAP30 (b), CAP60 (c), CAP100 (d) et CAP150 (e)..... | 67-68 |
| Figure. 5. Spectre EDS du charbon actif CAP0 (a), CAP30 (b), CAP60 (c), CAP100 (d) et CAP150 (e), a (Intensité en coups par seconde en fonction de l'énergie en keV)..... | 69 |
| Figure. 6. L'évolution du pH final en fonction du pH initial : la méthode de dérive de pH CAP30 (▼), CAP60 (▲), CAP100 (●), CAP150 (■) et Tangente (◆)..... | 71 |
| Figure. 7. La perte de masse (%) en fonction de la température (° C) obtenue par ATG pour les charbons..... | 73 |

| | |
|--|----|
| Figure. 8. Schémas de diffraction des rayons X fondés sur les variations des pourcentages de H_3PO_4 | 75 |
| Figure. 9. Spectres de FTIR de charbons actifs..... | 77 |
| Figure. 10. Isothermes d'adsorption de N_2 (symbole complet) désorption (symbole vide) à 77K sur les carbones activés CP0 (■), CAP30(▲), CAP60(◆), CAP100 (▼) et CAP150 (●).. | 78 |
| Figure. 11. Le volume des pores des CAPs (en fonction de X_p en poids. % pour les CAP de la fibre du tronc de palmier) : volumes totaux (■), microporeux (●) et mésoporeux (▲)(à partir du modèle d'adsorption t-plot et BJH)..... | 80 |
| Figure. 12. La distribution différentielle de la taille des pores calculée à partir de la méthode BJH pour le CP0 et les CAPs : CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150..... | 81 |
| Figure.13. Evolution de l'aire de la surface des CAPs (déterminée par l'adsorption de Bleu de Méthylène BM) (S_{BM}) en fonction de la perte de masse (burn off %)...... | 84 |
| Chapitre III : Adsorption de Méthyle Orange sur les carbones activés (CAPs) étudiés | |
| Figure. 1. Le spectre d'absorption en UV-visible du colorant Méthyle Orange | 86 |
| Figure. 2. Courbe d'étalonnage de Méthyle Orange par spectrophotométrie UV-visible | 87 |
| Figure. 3. Détermination de pK_a du Méthyle Orange en utilisant deux longueurs d'onde $\lambda= 506$ (●) nm et 464 nm (■)..... | 88 |
| Figure. 4. L'effet du pH de la solution sur l'adsorption du MO. Conditions expérimentales : masse de charbons actifs 0,01g ; concentration initiale 600 mg L^{-1} en colorant ; $T=25$ ° C ; volume de la solution 100 mL..... | 92 |
| Figure. 5. L'effet de la force ionique de la solution sur la capacité d'adsorption de colorant Méthyle Orange. Conditions expérimentales : masse des charbons actifs : 0,01g ; concentration initiale de colorant 600 mg g^{-1} ; $T=25$ °C ; $pH=4$ | 93 |
| Figure.6. L'effet de l'agent tensio-actif anionique sulfate dodécylque de sodium (SDS) sur l'adsorption Méthyle Orange par des charbons actifs. Concentration initiale du colorant 100 mg L^{-1} ; masse en adsorbant 0,1 g ; Volume de la solution 100 mL ; $T=25$ °C..... | 95 |
| Figure.7. Variation du pH des suspensions de charbons actifs en fonction du temps lors de L'adsorption de colorant;conditions : $C_0 = 600$ mg L^{-1} , $V=100$ mL, $pH_i = 4$, $m= 0,01g$... | 96 |
| Figure. 8. L'effet de la température sur l'adsorption du Méthyle Orange en solution aqueuse Par les CPAs de ln KL en fonction de la température $1/T$ | 97 |

| | |
|--|------------|
| Figure. 9. La cinétiques d'adsorption du Méthyle Orange MO sur les CAPs Préparés..... | 99 |
| Figure.10. La cinétique d'adsorption le modèle de pseudo premier-ordre de MO sur les différents charbons actifs (CAPs)..... | 101 |
| Figure.11. La cinétique d'adsorption le modèle de pseudo deuxième -ordre de MO sur les différents charbons actifs..... | 103 |
| Figure. 12. La cinétiques d'adsorption de Méthyle Orange MO par les charbons actifs étudiées: modèle de diffusion intraparticulaire..... | 104 |
| Figure. 13. La cinétiques d'adsorption de Méthyle Orange MO par les charbons actifs Étudiées : modèle d'Elovich..... | 105 |
| Figure.14. La comparaison entre les capacités d'adsorption expérimentales (Q_e, exp) et calculées (Q_e, the) par différents modèles linéaires et non linéaires pour l'adsorption du MO sur les carbones activés préparés..... | 109 |
| Figure. 15. Isothermes d'adsorption du Méthyle Orange MO sur les carbones activés CAP30, CAP60, CAP100 et CA150 obtenus par activation de l'acide phosphorique du tronc en fibre de palmier à 25 °C..... | 112 |
| Figure. 16. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Langmuir des différents charbons actifs à la température de 25 °C..... | 115 |
| Figure. 17. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Freundlich des différents charbons actifs à la température de 25 °C..... | 115 |
| Figure. 18. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Temkin des différents charbons actifs à la température de 25 °C..... | 117 |
| Figure. 19. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de D–R des différents charbons actifs à la température de 25 °C..... | 118 |
| Figure. 20.a. Le spectre d'absorption en UV-visible du colorant Bleu de Méthylène-BM..... | 123 |
| Figure. 20.b. Le droite d'étalonnage de Bleu de Méthylène BM par spectrophotométrie UV- Visible..... | 123 |
| Figure. 21. Isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène-BM sur les carbones activés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 obtenus par activation de l'acide phosphorique du tronc en fibre de palmier à 25 °C..... | 124 |
| Figure. 22. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Langmuir des | |

| | |
|---|-----|
| différents charbons actifs à la température de 25 °C..... | 125 |
| Figure. 23. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Freundlich des différents charbons actifs à la température de 25 °C..... | 126 |
| Figure. 24. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Temkin des différents charbons actifs à la température de 25 °C..... | 126 |
| Figure.25. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de D–R des différents charbons actifs à la température de 25°C..... | 126 |
| Figure. 26. Mécanisme probable de l'adsorption de Méthyle Orange MO dans un milieu acide pour les CAPs..... | 134 |
| Figure. 27. Mécanisme probable de l'adsorption de Bleu Méthylène BM dans un milieu acide pour les CAPs..... | 135 |
| Figure.28. Spectres FTIR du charbon activé CAP150 avant et après l'adsorption du BM et du MO..... | 136 |

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique

Partie 1 : Les colorants

| | |
|--|-----------|
| Tableau.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante..... | 04 |
|--|-----------|

Partie 3 : Adsorption

| | |
|--|-----------|
| Tableau 1 : La comparaison entre le phénomène de physisorption et de chimisorption..... | 43 |
|--|-----------|

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

| | |
|--|-----------|
| Tableau. 1. Le rendement de production et du perte de masse (« Burn-off ») de l'activation chimique des CAPs en fonction du taux d'imprégnation en acide orthophosphorique..... | 65 |
|--|-----------|

| | |
|---|-----------|
| Tableau. 2. Les résultats de l'analyse élémentaire de CAPs (% massique)..... | 66 |
|---|-----------|

| | |
|---|-----------|
| Tableau. 3. La caractéristiques chimiques de la surface des charbons actifs..... | 72 |
|---|-----------|

| | |
|--|-----------|
| Tableau. 4. Les propriétés de texture obtenues par des études d'adsorption/désorption de N ₂ à 77 K..... | 79 |
|--|-----------|

| | |
|--|-----------|
| Tableau. 5. La propriété de texture obtenue par des études de l'indice d'iode | 82 |
|--|-----------|

| | |
|---|-----------|
| Tableau .6. La propriété de texture obtenue par des études de l'indice d'bleu de méthylène BM..... | 83 |
|---|-----------|

Chapitre III : Adsorption de Méthyle Orange sur les carbones activés (CAPs) étudiés

| | |
|--|-----------|
| Tableau.1. Caractéristiques physicochimiques du Méthyle Orange..... | 85 |
|--|-----------|

| | |
|---|-----------|
| Tableau.2. Evolution du colorant Méthyle Orange MO à la lumière du jour après 90 jours d'exposition..... | 88 |
|---|-----------|

| | |
|---|-----------|
| Tableau.3. Paramètres thermodynamiques des différents carbones activés (CAPs) préparés.. | 98 |
|---|-----------|

| | |
|---|------------|
| Tableau.4. La comparaison des paramètres des modèles cinétiques linéaire pour les différents carbones activés (CAPs) préparés..... | 106 |
|---|------------|

| | |
|---|------------|
| Tableau.5. La comparaison des paramètres des modèles cinétiques non linéaire pour les différents carbones activés (CAPs) préparés..... | 107 |
|---|------------|

| | |
|--|------------|
| Tableau.6. Les paramètres cinétiques déduites par désorption du MO sur les CAPs par le NaOH et HCl..... | 110 |
|--|------------|

| | |
|---|------------|
| Tableau.7. Valeurs des paramètres des isothermes linéaires d'adsorption de Méthyle Orange en utilisant différents modèles (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich)... | 112 |
| Tableau.8. Valeurs des paramètres des isothermes non linéaires d'adsorption de Méthyle Orange en utilisant différents modèles (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich)..... | 122 |
| Tableau.9. Valeurs des paramètres des isothermes linéaires d'adsorption du Bleu de Méthylène BM les isothermes(Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich)... | 129 |
| Tableau.10. Valeurs des paramètres des isothermes non linéaires d'adsorption du Bleu de Méthylène-BM les isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich). | 129 |
| Tableau.11. Comparaison de la capacité d'adsorption du Méthyle Orange (MO) et du bleu de Méthylène (BM) (Q_m) avec d'autres adsorbants de la littérature..... | 130 |

Liste des abréviations

| | |
|------------------------------|---|
| ABS | Absorbance, |
| BET | Brunauer Emmet et Teller, |
| BM | Bleu de Méthylène, |
| MO | Méthyle Orange, |
| CAP | Charbon actif en poudre, |
| CAPs | Charbons actifs en poudres, |
| DR | Dubinín-Radushkevich, |
| pHpzc | pH de point de charge nulle, |
| IRTF | Infrarouge à transformée de Fourier, |
| UV | Ultraviolet, |
| Xp | Rapport d'imprégnation, |
| ΔG | Energie libre molaire de réaction (en J.mol ⁻¹). |
| ATG | Analyse Thermogravimétrique, |
| BJH | Barrett Joyner Halenda, |
| DFT | Density Functional Theory, |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |
| N | Nombre d'Avogadro, |
| R | Constante des gaz parfaits, |
| R_L | Facteur de séparation, |
| P | Pression, |
| P₀ | Pression de vapeur saturante à la température considérée, |
| P_a | Pression d'adsorption, |
| P_d | Pression de désorption |
| P/P₀ | Pression relative, |
| Q_m | Quantité maximale d'adsorption, |
| Q_{DR} | Quantité maximale d'adsorbat (la capacité théorique de saturation) qui peut être adsorbée dans des micropores de charbon, |
| S | Symétrique, |
| As | Asymétrique, |
| S | Surface spécifique de l'échantillon, |
| S_{BET} | Surface spécifique Brunauer, Emmet et Teller, |

| | |
|-------------------------------------|---|
| S_{BM} | L'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM |
| S_{ext} | Surface spécifique externe (mésopores + macropores), |
| S_m | Surface occupée par une molécule de gaz, |
| STP | Standard temperature and pression, |
| t | Temps, |
| T | Température, |
| V_μ | Volume microporous, |
| Δ_{ads}H_T | Enthalpies d'adsorption, |
| Δ_{ads}S_T | Entropie d'adsorption, |
| Δ_{ads}G_T | Energie libre d'adsorption, |
| pka | Constante logarithmique d'acidité, |
| C | Valeur estimée par le logiciel de modèle 3D (JSmol) |

Sommaire

Introduction générale

| | |
|----------------------|----|
| 1. introduction..... | 01 |
|----------------------|----|

Chapitre I : Revue bibliographique

Partie 1 : Les colorants

| | |
|--|----|
| I.1. Les colorants..... | 03 |
| I.1.1. La chimie des colorants..... | 03 |
| I.1.2. Classification des colorants | 04 |
| I.1.2.1. Classification chimique | 05 |
| I.1.2.1.1. Colorants azoïques | 05 |
| I.1.2.1.2. Colorants anthraquinoniques | 05 |
| I.1.2.1.3. Colorants de triphénylméthane | 06 |
| I.1.2.1.4. Colorants indigoïdes..... | 07 |
| I.1.2.1.5. Colorants Phtalocyanines..... | 08 |
| I.1.2.1.6. Colorants nitrés et nitrosés..... | 08 |
| I.1.2.1.7. Colorants Xanthènes..... | 09 |
| I.1.2.2. Classification tinctoriale..... | 10 |
| I.1.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques..... | 10 |
| I.1.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques..... | 11 |
| I.1.2.2.3. Colorants à complexe métallique (mordants)..... | 11 |
| I.1.2.2.4. Les colorants réactifs..... | 11 |
| I.1.2.2.5. Les colorants directs (ou substantifs)..... | 12 |
| I.1.2.2.6. Les colorants de cuve..... | 13 |
| I.1.3. Mécanisme de fixation des colorants..... | 13 |
| I.1.3.1. Le mordantage : formation de complexes avec les ions métalliques du mordant..... | 13 |
| I.1.3.2. La fixation directe de groupements acides du colorant sur la surface basique des textiles (laine et soie)..... | 14 |
| I.1.3.3. La fixation des colorants par précipitation..... | 14 |
| I.4. La pollution par les colorants..... | 15 |

Partie 2 : Le charbon actif

| | |
|----------------------------|----|
| I.2. Le charbon actif..... | 17 |
|----------------------------|----|

| | |
|--|----|
| I.2.1. Les formes du charbon actif..... | 18 |
| I.2.2. Préparation et propriétés du charbon actifs..... | 18 |
| I.2.2.1. Procède de fabrication du charbon actif..... | 18 |
| I.2.2.2. Propriétés physiques..... | 21 |
| I.2.2.3. Propriétés chimiques..... | 23 |
| I.2.3. Caractérisation du charbon actif..... | 26 |
| I.2.3.1. Caractérisation chimique (chimie de surface)..... | 26 |
| I.2.3.1.a. Neutralisation sélective ou titrage de Boehm..... | 26 |
| I.2.3.1.b. pH de point de charge nulle (pHpzc)..... | 28 |
| I.2.3.1.c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 29 |
| I.2.3.2. Caractérisations texturales..... | 29 |
| I.2.3.2. a. Caractérisation par microscopie électronique..... | 29 |
| I.2.3.2. b. Caractérisation par adsorption d'iode ou de bleu de méthylène..... | 30 |
| I.2.3.2. c.1. Surface spécifique d'un adsorbant..... | 30 |
| I.2.3.2. c.2. Le volume poreux..... | 32 |
| I.2.3.2. c.3. Mesures de la surface spécifique par la méthode BET..... | 34 |
| I.2.3.2. c.4. Equation de Kelvin et hystérésis..... | 36 |
| I.2.3.2. c.5. Détermination du volume microporeux..... | 37 |
| I.2.3.2. c.5.1. Méthode de Dubinin-Radushkevich (DR)..... | 37 |
| I.2.3.2. c.5.2. Méthode de Horvath-Kawazoé (HK)..... | 38 |
| I.2.3.2. c.5.3. Méthode t..... | 38 |
| I.2.3.2. c.6. Détermination d'une distribution de pores..... | 39 |
| I.2.3.2. c.6.1. La distribution de la taille des pores..... | 39 |
| I.2.3.2. c.6.2. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH..... | 39 |

Partie 3 : Adsorption

| | |
|--|----|
| I.3. Adsorption..... | 41 |
| I.3.1. Types de l'adsorption..... | 41 |
| I.3.2. Application du l'adsorption..... | 43 |
| I.3.3. Facteurs influençant le phénomène adsorption..... | 44 |
| I.3.3.1. Nature de l'adsorbat..... | 44 |
| I.3.3.2. Nature de l'adsorbant..... | 44 |

| | |
|--|----|
| I.3.3.3. Surface spécifique..... | 45 |
| I.3.3.4. Porosité..... | 45 |
| I.3.3.5. Température..... | 45 |
| I.3.3.6. pH..... | 46 |
| I.3.4. Cinétique de l'adsorption..... | 46 |
| I.3.4.1. Description des mécanismes d'adsorption..... | 46 |
| I.3.4.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption..... | 47 |
| I.3.4.2.1. Modelés d'adsorption réactionnels..... | 48 |
| I.3.4.2.1.1. Pseudo premier ordre..... | 48 |
| I.3.4.2.1.2. Pseudo-second ordre..... | 48 |
| I.3.4.2.1.3. Modele d'Elovich..... | 49 |
| I.3.4.2.2. Modèle de la diffusion intra-particule..... | 49 |
| I.3.5. Isotherme d'adsorption..... | 50 |
| I.3.5.1. Capacité d'adsorption..... | 50 |
| I.3.5.2. Classification des isothermes d'adsorption..... | 51 |
| I.3.5.2.1. Isotherme de type C..... | 51 |
| I.3.5.2.2. Isotherme de type L..... | 51 |
| I.3.5.2.3. Isotherme de type H..... | 52 |
| I.3.5.2.4. Isotherme de type S..... | 52 |
| I.3.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption..... | 52 |
| I.3.5.3.1. Isotherme de Langmuir..... | 53 |
| I.3.5.3.2. Isotherme de Freundlich..... | 54 |
| I.3.5.3.3. Isotherme de Sips..... | 55 |
| I.3.5.3.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich..... | 56 |
| I.3.5.3.5. Isotherme de Temkin..... | 56 |
| I.3.6. Paramètre thermodynamique..... | 57 |

Chapitre II : Préparation des carbones activés (CAPs) par activation

phosphorique et caractérisation de la chimie de surface et de la texture poreuse

| | |
|--|----|
| II.1. Matières premières et traitement..... | 60 |
| II.1.1. La préparation des charbons actifs à partir de la fibre du tronc de palmier..... | 61 |

| | |
|--|-----------|
| II.1.2. Le rendement de la production et perte de masse (« burn-off ») lors du traitement thermique d'activation..... | 63 |
| II.2. Caractérisation des charbons actifs..... | 65 |
| II.2.1. Caractérisation chimique..... | 65 |
| II.2.1.1. L'analyse élémentaire et structure morphologique..... | 65 |
| II.2.1.2. Le pH des charbons, le pH du point de charge zéro (pHPZC) et les groupes fonctionnels de surface..... | 70 |
| II.2.1.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)..... | 72 |
| II.2.1.4. Diffraction de poudre à rayons X (DRX)..... | 73 |
| II.2.1.5. Études par spectroscopie infrarouge (FTIR)..... | 75 |
| II.2.2. Caractérisation texturales..... | 77 |
| II.2.2.1. La texture poreuse observée par adsorption/désorption de N ₂ à 77 K..... | 77 |
| II.2.2.2. La détermination de l'indice de l'iode..... | 81 |
| II.2.2.3. La détermination l'indice de Bleu de Méthylène..... | 82 |

**Chapitre III : Adsorption de Méthyle Orange sur les carbones activés (CAPs)
Étudiés**

| | |
|---|-----------|
| III.1. Propriétés du colorant Méthyle Orange..... | 85 |
| III.1.1. Colorant utilisé..... | 85 |
| III.1.2. Le spectre d'absorption en UV-visible..... | 86 |
| III.2. Protocoles expérimentaux des études d'adsorption..... | 86 |
| III.2.1. Préparation des solutions du colorant..... | 86 |
| III.2.2. La courbe d'étalonnage de Méthyle Orange MO..... | 87 |
| III.2.3. Contrôle de la non dégradation du colorant Méthyle Orange MO à la lumière du jour..... | 87 |
| III.2.4. Détermination du pKa de MO..... | 88 |
| III.3. Le protocole expérimental d'adsorption..... | 89 |
| III.3.1. L'effet du pH sur l'adsorption du colorant et l'identification du mécanisme d'adsorption..... | 89 |
| III.3.2. L'effet de force ionique (salinité)..... | 92 |

| | |
|---|------------|
| III.3.2. L'effet de la concentration d'agent tensio-actif..... | 94 |
| III.3.4. La variation du pH avec le temps de contact pour l'élimination de colorant par des charbons actifs..... | 95 |
| III.3.5. L'effet de la température..... | 96 |
| III.3.6. Cinétique d'adsorption du Méthyle Orange MO..... | 98 |
| III.3.6. 1. La modélisation des cinétiques d'adsorption (Ordre cinétique de l'adsorption..... | 101 |
| III.3.6.1.a. Le modèle du pseudo-premier ordre..... | 101 |
| III.3.6.1.b. Le modèle de pseudo-deuxième ordre..... | 102 |
| III.3.6.1.c. Le modèle de diffusion intraparticulaire..... | 103 |
| III.3.6.1.d. Le modèle d'Elovich..... | 105 |
| III.3.6. 2. Comparaison des modèles cinétiques..... | 107 |
| III.3.7. La désorption du Méthyle Orange (régénération du carbone activé)..... | 110 |
| III.3.7. Isothermes d'adsorption du Méthyle Orange MO et simulations par les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich..... | 111 |
| III.3.7.1. La modélisation des isothermes d'adsorption..... | 113 |
| III.3.8. Isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène-BM et simulations par le modèle de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich..... | 122 |
| III.3.8.1. La modélisation des isothermes d'adsorption..... | 125 |
| III.3.9. Discussion des résultats d'adsorption des colorants MO et BM sur la base des propriétés chimiques des échantillons..... | 131 |
| III.3.10. Mécanisme du processus d'adsorption..... | 132 |
| IV. Conclusion générale..... | 137 |
| V. Résumé en arabe..... | 142 |
| VI. Abstract..... | 143 |
| VII. Résumé en français..... | 144 |
| VIII. Référence..... | 146 |

Introduction

Ce travail a été effectué au Laboratoire, de Chimie des matériaux inorganiques, et les laboratoires, pédagogiques du département de chimie, de l'Université, de Mohamed Boudiaf – M'sila,

Pour une bonne qualité de vie, nous avons besoin d'un environnement propre avec des mesures cruciales pour protéger l'eau, le sol et l'atmosphère. Aujourd'hui, avec la progression des méthodes analytiques, on constate une augmentation de la pollution des sols et, des eaux usées par divers composés organiques et inorganiques. Actuellement, les sources agricoles et industrielles sont les principales sources de ces toxines et polluants, qui incluent les métaux lourds, les plastifiants, les pesticides, les résidus pharmaceutiques, et les colorants. Parmi eux, les colorants textiles sont fréquemment utilisés dans des applications industrielles telles que l'industrie textile, et le cuir ^[1]. Les effluents colorés provenant de ces industries peuvent contaminer les eaux usées et représenter une menace pour la santé humaine en raison de leurs effets toxiques et cancérogènes ^[2]. En effet, les colorants ont généralement des structures moléculaires aromatiques complexes qui les rendent plus difficiles à biodégrader et à traiter. Par conséquent, il est nécessaire de traiter ces polluants ^[2]. De nombreuses méthodes physico-chimiques et biologiques ont été utilisées pour traiter et éliminer les colorants des eaux usées, telles que la dégradation biologique ^[3] élimination par voie électrochimique ^[4], sédimentation ^[5], échange d'ions ^[6], photodégradation ^{[7][8]}. Ces méthodes sont coûteuses, nécessitent plus de temps pour le traitement et consomment beaucoup d'énergie. Différentes études ont montré que les phénomènes d'adsorption sont significatifs pour l'élimination des polluants ^[9].

L'adsorption est considérée comme une technique efficace. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé en raison de sa grande surface spécifique et de sa structure microporeuse, de sa grande réactivité de surface et de son faible coût. Ce matériau adsorbe les molécules de polluants par des interactions chimiques ou physiques ^[10]. Cet adsorbant provient de matériaux tels que des précurseurs riches en carbone à travers le processus de carbonisation et d'activation. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse coque de noix de palme ^[11], grain de café ^[12], déchets de thé ^[13], graine et noyau d'olive ^[14]. En général, la synthèse de carbone poreux dépend de la procédure d'activation et de la nature des matières premières ^[15]. Les étapes de carbonisation et d'activation sont atteintes simultanément dans le processus d'activation chimique ^[16].

Il présente de nombreux avantages par rapport à l'activation physique, tels que le temps de traitement court, la basse température d'activation, un rendement élevé et un fort développement de la surface mésoporeuse ^[17]. La matière première est imprégnée d'un réactif d'activation puis chauffée sous une atmosphère inerte, par exemple H_3PO_4 ^[18], HCl ^[19], $ZnCl_2$ ^[20]. De plus, l'acide phosphorique est couramment utilisé dans la préparation d'adsorbants carbonés à partir de matériaux lignocellulosiques, offrant la possibilité de développer du carbone microporeux et/ou mésoporeux avec une surface spécifique dépendant de la température d'activation ^[16].

Cette étude se concentre sur la synthèse des échantillons des charbons actifs à partir de fibres de tronc de palmier en tant que précurseur de sous-produits agricoles en raison de sa disponibilité en Algérie ^{[21][22]}. Nous avons cherché à éliminer des colorants très utilisés dans l'industrie textile algérienne par adsorption sur différents charbons actifs préparés.

Le premier chapitre de la thèse aborde une revue bibliographique concernant les charbons actifs et ces applications dans le domaine du traitement des eaux, le phénomène d'adsorption en phase aqueuse et les colorants textiles.

Le deuxième chapitre de la thèse, nous commencerons par décrire le processus d'activation de la fibre de tronc de palmier par imprégnation à l'acide phosphorique, suivi de la caractérisation des propriétés physicochimiques et texturales des produits obtenus

Le troisième chapitre de la thèse se consacre à l'étude de l'adsorption du colorant Méthyle Orange MO sur les charbons actifs synthétisés. Nous avons étudié les cinétiques et les isothermes (concentration du milieu) d'adsorption, en plus d'étudier l'effet de certains paramètres du milieu aqueux tels que le pH, la force ionique (salinité), l'ajout de détergent anionique (SDS) ainsi que la désorption (régénération).

Nous avons réalisé une comparaison des performances des divers charbons actifs préparés vis-à-vis de colorant Méthyle Orange MO par un colorant cationique (basique) Bleu de Méthylène BM .

Chapitre I

Revue bibliographique

Partie 1

Les colorants

I.1. Les colorants

Les colorants ont été utilisés dans presque tous les domaines de notre vie quotidienne depuis le début de l'humanité, notamment pour peindre et teindre la peau, le papier, les vêtements, etc. Jusqu'au milieu du 19^{ème} siècle, ils n'utilisaient qu'une quinzaine de matières colorantes, dont la plupart sont naturelles, provenant de plantes comme l'alizarine, et d'animaux comme le murex ou l'ocres [23].

Un colorant est un produit contenant un colorant organique pur avec divers additifs et agents de couplage pour faciliter l'utilisation du colorant. Les colorants diffèrent des pigments car ce sont des composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant d'être appliqués sur les surfaces. En effet, lorsque les pigments sont appliqués, ils sont insolubles dans le milieu [24].

I.1.1. La chimie des colorants

Un colorant est un produit chimique qui contient des groupes chromophores (anneaux aromatiques ou hétérocycliques avec doubles liaisons conjuguées) pour fournir de la couleur et des groupes auxochrome pour garantir que le colorant est soluble dans l'eau [25].

Ces groupements peuvent transmettre ou diffuser de la lumière blanche dans le spectre visible (380 à 750 nanomètres) ou la convertir en lumière colorée lorsqu'elle se reflète sur un objet. La couleur est plus intense lorsque le groupe chromophore cède plus facilement un électron [25].

- **Les groupements chromophores**, qui signifie "porteurs de couleurs", sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition qui absorbent dans le visible. Plus facilement le groupement chromophore donne un électron [26][27].
- **Les groupements auxochromes** sont des groupes d'atomes ionisables capables d'augmenter la conjugaison groupes chromophores et de changer leur fréquence d'absorption. Ces groupes facilitent la fixation des colorants sur un substrat spécifique [26][27].

Le Tableau 1 présente les principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [28]. La Figure 1 montre des exemples de groupes chromophores et auxochromes de colorants azoïques et anthraquinoniques.

Tableau.1. Groupes chromophores et auxochromes principaux classés par intensité croissante.

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

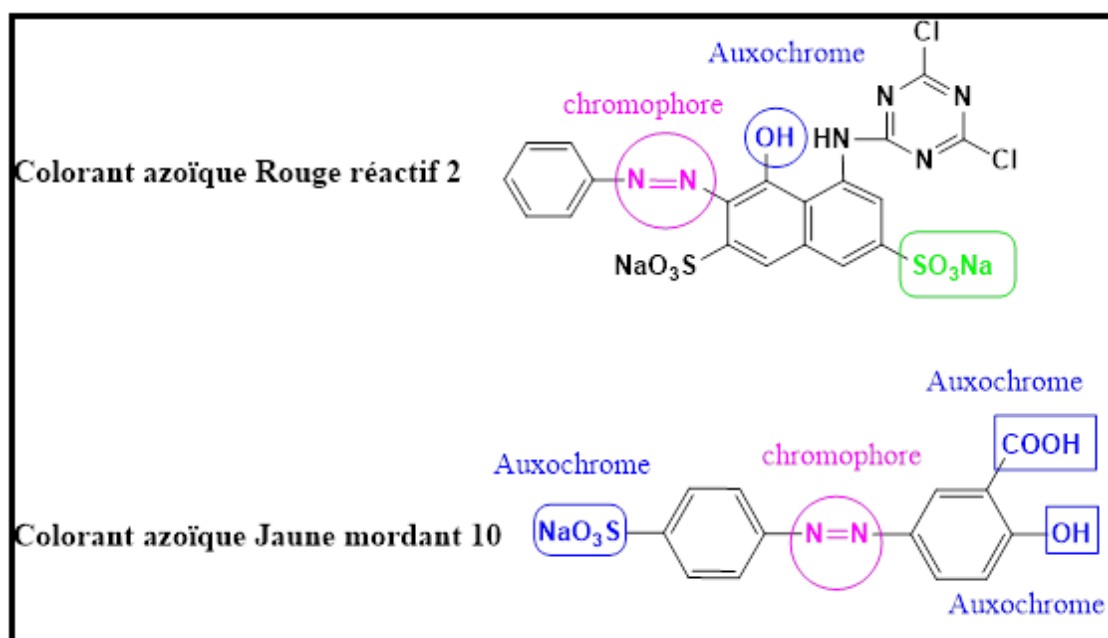


Figure.1. Exemples de groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones [29].

I.1.2. Classification des colorants

La classification des colorants est une étape essentielle pour comprendre la diversité et la complexité de ces matériaux utilisés pour fournir des couleurs vibrantes à une gamme de produits. Les colorants sont classés de plusieurs manières en raison de la diversité de leurs structures. Les colorants sont classés en fonction de leur composition chimique (classification chimique). De plus, leur utilisation dans différents domaines tels que l'industrie textile, alimentaire, cosmétique et de la peinture influence aussi leur classification en fonction de leurs

applications spécifiques. Cette diversité de critères de classification permet de mieux comprendre la merveilleuse palette de colorants qui illuminent notre monde de couleurs éclatantes et diverses (classifications tinctoriales) [23].

I.1.2.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique dépend de la nature du groupe chromophore (tableau 1). Les colorants les plus courants sont les colorants azoïques, les anthraquinones, les phtalocyanines et les indigos. Les colorants polyméthéniques, les colorants soufrés, les diphenylméthanes et les triphenylméthanes sont des familles chimiques moins fréquemment utilisées que les premières. Les colorants sont chimiquement classés en :

I.1.2.1.1. Colorants azoïques

- La présence d'un chromophore azoïque ($-N=N-$) qui lie les deux noyaux de benzéniques. Cet assemblage peut être répété dans la molécule pour former des structures telles que les diazo, triazo,... [30].
- Tous les colorants azoïques sont synthétiques et représentent 50 % de la production mondiale de colorants [31][32]. Ces colorants sont plus utilisés dans l'industrie textile en raison de leur résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène [33].
- Ils sont classés en plusieurs catégories : acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, azoïques dispersifs et à mordant non ioniques, insolubles dans l'eau [34].
- Ils sont stables, toxiques, cancérigènes et très résistants à la biodégradation. Ces colorants est aussi résistants aux traitements courants [35].

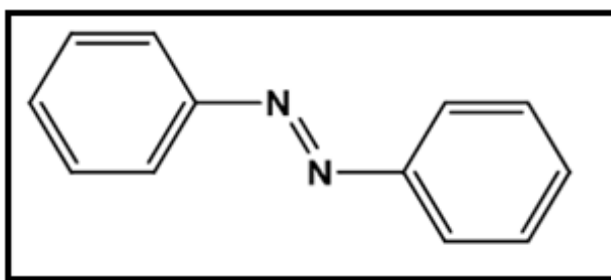


Figure.2. Formule générale des colorants azoïques .

I.1.2.1.2. Colorants anthraquinoniques

- Les plus importants après les colorants azoïques.
- Certains types de plantes (la rhubarbe, le séné, la bourdaine, l'aloès) les utilisent naturellement.

- Le chromophore, qui est le noyau quinonique auquel peuvent être attachés des amines ou des groupes hydroxyles, est représenté à la figure 3 dans la formule générale dérivée de l'antracène
- Le bleu et le turquoise sont particulièrement lumineux et solides à la lumière [36].

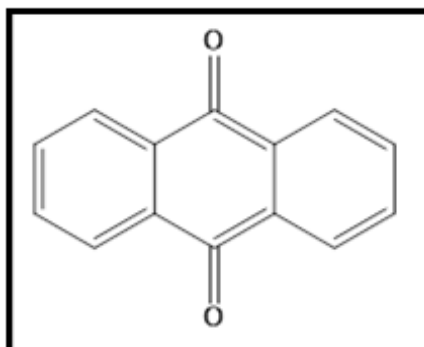


Figure.3. Formule générale de la anthraquinoniques.

Avant la production de dérivés synthétiques de l'antraquinone, ces colorants naturels étaient utilisés depuis des siècles. A titre d'exemple, La purpurine (Figure 4) est un exemple, qui est l'une des substances colorantes présentes dans la garance, une plante herbacée des régions chaudes et tempérées.

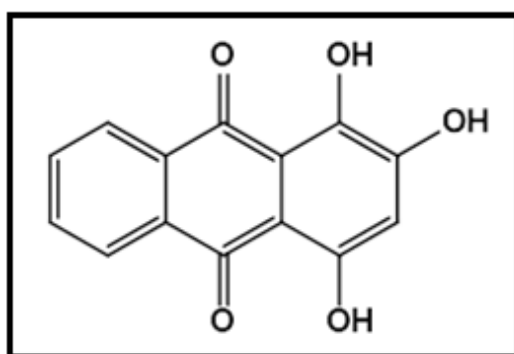


Figure.4. Formule chimique de la Purpurine.

I.1.2.1.3. Colorants de triphénylméthane

- La présence de groupes hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyéthnique [27].
- Couvre une gamme complète de nuances.
- La classe la plus ancienne de colorants synthétiques est celle des colorants triphénylméthanes et de leurs dérivés hétérocycliques.

- Il est largement utilisé dans les industries papetières et textiles, ainsi que dans le domaine médical comme indicateur biologique et comme antifongique chez la volaille et les poissons [37]. Comme le montre la figure 5.

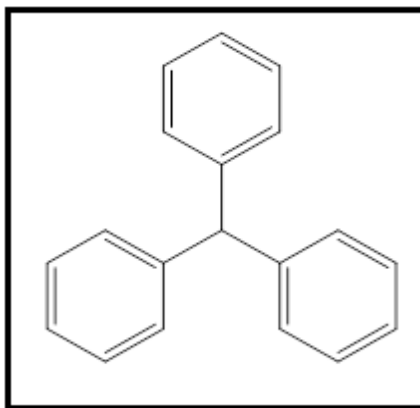


Figure.5. Formule générale de triphénylméthane.

Un exemple important de colorants polyméthéniques pour lesquels le groupe chromophore est $-\text{CH}=\text{}$ ou $-\text{CR}=\text{}$ est le jaune 11, dont la formule est représentée à la Figure 6 [38].

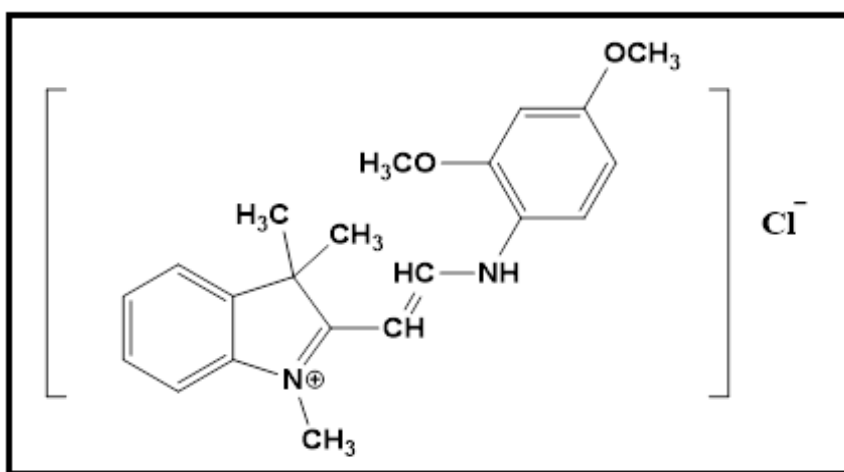


Figure.6. Formule chimique du colorant jaune 11.

I.1.2.1.4. Colorants indigoïdes

- Les colorants indigoïdes tirent leur nom de l'indigo, dont le plus important est l'indigo principalement utilisé pour colorer les jeans et qui possède la formule chimique $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. En conséquence, les homologues sélénium, soufre et oxygène du bleu indigo provoquent des effets hypsochromes importants avec des teintes allant de l'orange au turquoise [39].

- Les colorants indigoïdes sont utilisés pour colorer les textiles, ajouter des additifs aux médicaments, bonbons et aux diagnostic médicaux [40]. Représenté dans la figure 7.

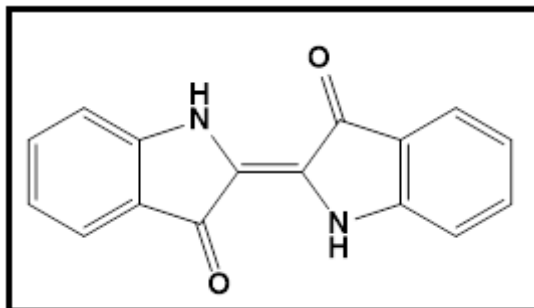


Figure.7. Formule générale de Colorant indigoïde.

I.1.2.1.5. Colorants Phtalocyanines

- Structure complexe basée sur un atome central de cuivre
- Ils sont obtenus par faisant réagir du dicyanobenzène avec un halogénure métallique [37].
- Ils sont principalement utilisés dans la fabrication d'encres, de pigments pour peinture et de la fabrication de tissus [41]. Illustré par la figure 8.

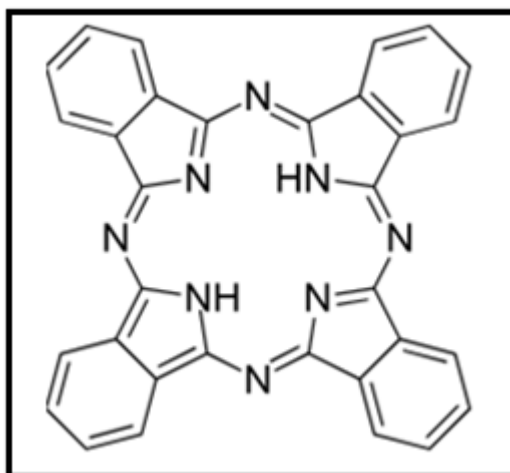


Figure.8. Formule générale de Colorant Phtalocyanine.

I.1.2.1.6. Colorants nitrifiés et nitriés

- Les colorants nitrés et nitrosés sont des types de colorants relativement anciens et très rares [25].

- La présence d'un group nitro (NO_2) en position ortho par rapport à un groupe donneur d'électrons (groupe hydroxyle ou groupes aminés)^[37].
- Structure simple , en nombre très limitée, relativement ancienne et peu coûteuse
- la base des colorants anioniques disperses ou des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun^[42].
- Moins répandus et peu importants pour l'industrie.

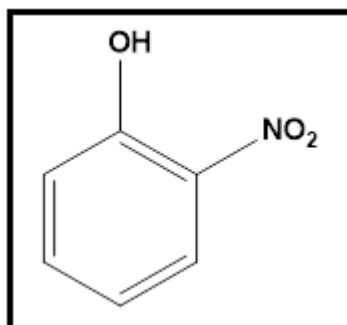


Figure.9. Formule générale des colorants nitrés et nitrosés .

I.1.2.1.7. Colorants Xanthènes ^{[43][44]}

- Ils se composent de deux cycles benzéniques (composés organiques tricycliques) et d'un cycle de pyrane.
- Les colorants xanthiques, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, ont une fluorescence intense ^[45].
- Ils sont peu utilisés comme colorants, ils peuvent être marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs des écoulements pour les rivières souterraines, et des flux de rejets ^[45].
- Ils sont également utilisés comme colorants dans les aliments, les cosmétiques, les textiles et l'imprimerie ^[46].

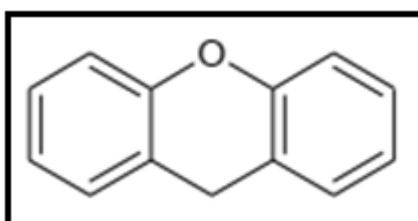


Figure.10. Formule générale des Colorants Xanthènes

I.1.2.2. Classification tinctoriale

Les colorants sont généralement classés selon leur composition chimique, mais les teinturiers préfèrent les classer selon leurs domaines d'application aux différents supports, comme les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques... etc ^[47].

Par conséquent, des questions se posent donc concernant la solubilité du colorant dans le bain de teinturerie, son affinité pour différentes fibres et la nature de la fixation. Les colorants sont classés en différentes catégories: certains sont solubles dans l'eau (les colorants acides, basiques, complexes métalliques et réactifs), et d'autres sont insolubles (les colorants directs, colorants de cuve, colorants disperses, colorants à mordant, colorants sulfurés et colorants d'oxydation ^{[23][25]}.

I.1.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques ^{[48] [49]}

- Solubles dans l'eau grâce aux groupements de sulfonates (NaSO_3^-) ou de carboxylates (NaCOO^-).
- Ils sont utilisés pour teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en un bain peuacide.
- Hautement affiné pour les fibres textiles en raison des liaisons ioniques entre les groupes aminés des fibres textiles et la partie acide sulfonique du colorant.

Ces colorants ont une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides. Comme élément représentatif de cette famille, on peut citer le rouge Congo (Figure 11).

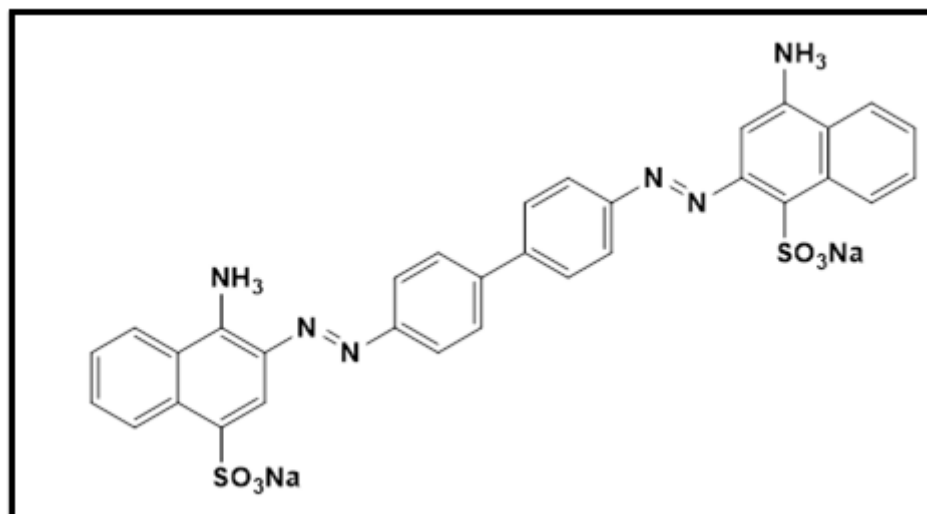


Figure.11. Formule développée du rouge Congo.

I.1.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques ^[50]

- Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui les rend très solubles dans l'eau.
- Ils se lient fortement aux sites cationiques et anioniques de la fibre.
- Ce type de colorants permet de créer des nuances très vives et résistantes sur le coton, le cuir, le papier, certains types de polyamides, de polyesters modifiés et de fibres acryliques.

A titre d'exemple de colorant basique qui apporte des teintes très brillantes, nous citerons le Bleu Capri (Figure 12).

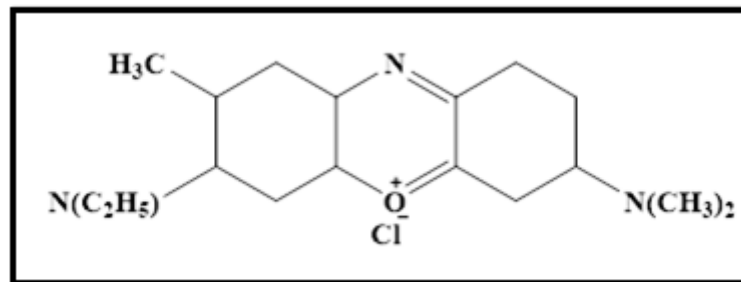


Figure.12. Formule développée du Bleu Capri.

I.1.2.2.3. Colorants à complexe métallique ^[51]

- Les colorants complexes métalliques appartiennent aux colorants azoïques et aux colorants anthraquinoniques, qui sont des composés organiques comportant suffisamment de groupes adjacents (par exemple, des groupes hydroxyle adjacents).
- Ils contiennent généralement des ligands fonctionnels capables de réagir fortement pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, cobalt, calcium, étain, aluminium, cuivre, nickel et fer.

I.1.2.2.4. Les colorants réactifs ^{[52][53]}

- Ils sont constitués de chromophores issus principalement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines, attaché à un groupe réactif capable de former des fortes liaisons covalentes avec les fibres.
- Il existe plusieurs types de groupes réactifs, mais les triazines et les vinylsulfones sont les plus courants.
- Ils sont solubles dans l'eau et peuvent teindre le coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

I.1.2.2.5. Les colorants/directs (ou substantifs) ^{[54][55]}

- Les colorants contiennent ou sont capables de former des charges négatives ou positives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.
- Ils se distinguent par leur affinité envers les fibres cellulosiques sans nécessité d'application mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

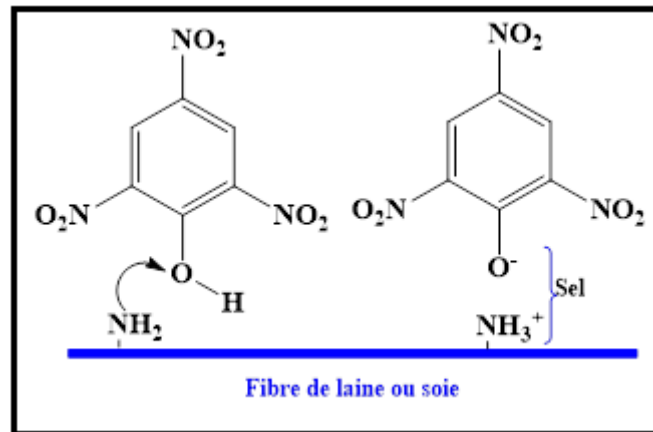


Figure.13. Formule développée des colorants directs (ou substantifs).

I.1.2.2.6. Les colorants de cuve ^{[23][55][54]}

- Les colorants non ioniques dispersés sont pratiquement insolubles dans l'eau.
- Des colorants dispersés sont appliqués en poudre dans le bain de teinture sur des fibres hydrophobes synthétiques.
- Ces colorants ont été initialement développés pour teindre l'acétate de cellulose, mais ils sont maintenant utilisés pour teindre le nylon, le triacétate de cellulose et les fibres acryliques.
- La dynamique lente des processus de teinture les oblige à travailler à des températures et des pressions élevées.

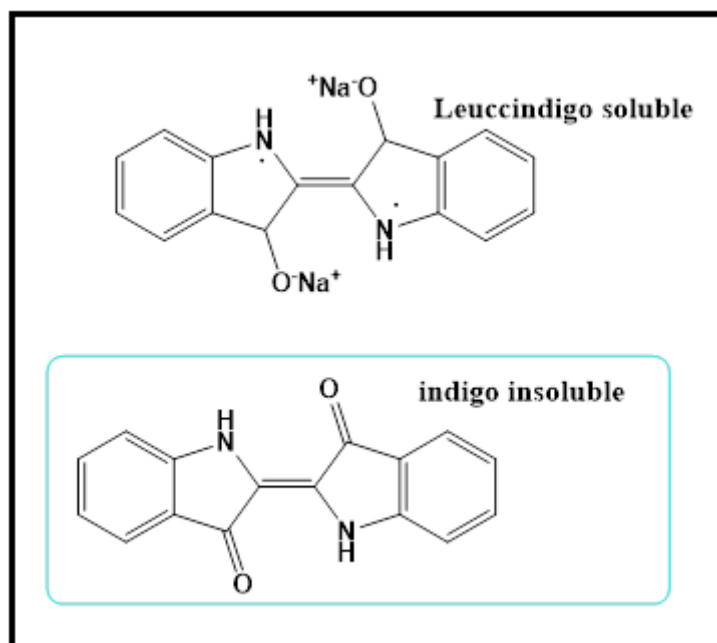


Figure.14. Formule développée des colorants de cuve^[56].

I.1.3. Mécanisme de fixation des colorants

Le mécanisme de fixation des colorants dépend du type de colorant, du substrat sur lequel ils sont appliqués (comme le tissu, le papier, etc.) et des conditions environnementales. De manière général, il existe plusieurs méthodes de fixation des colorants, chacune adaptée à des applications spécifiques. Certains mécanismes courants de fixation des colorants sont les suivants :

I.1.3.1. Le mordantage : consiste à créer des complexes avec des ions métalliques du mordant.

Le mordantage est un processus important pour fixer les colorants sur des substrats tels que les textiles et les fibres. Cela implique la formation de complexes entre les ions métalliques du mordant et les colorants, ce qui contribue à améliorer la fixation et la stabilité des colorants sur le matériau.

Le mordantage peut être utilisé avec des colorants naturels pour augmenter leur adhésion aux fibres textiles et améliorer leur résistance au lavage et à la lumière. Voici comment fonctionne généralement le processus de mordantage et de formation de complexes :

- Préparation du substrat.
- Préparation de la solution de mordantage.
- Trempage dans la solution de mordantage.

- Formation de complexes.
- Fixation par traitement thermique ou d'autres méthodes.
- Lavage et finition.

Le mordantage produit des teintures plus résistantes, vibrantes et durables sur les textiles, et il est particulièrement important lors de l'utilisation de colorants naturels qui ont tendance à être moins stables par rapport aux colorants synthétiques.

I.1.3.2. La fixation directe de groupements acides du colorant sur la surface basique des textiles (laine et soie)

La fixation directe de groupes acides de colorants sur la surface basique des textiles, tels que la laine et la soie, est une méthode fréquemment utilisée pour teindre ces fibres naturelles. Cette méthode exploite les interactions entre les groupes acides du colorant et les groupes basiques présents dans les fibres, ce qui permet d'obtenir une fixation forte et permanents des colorants sur le tissu. La laine et la soie sont des fibres riches en groupes fonctionnels basiques tels que les groupes aminés ($-NH_2$) présents dans les acides aminés constitutifs de ces fibres.

Les colorants acides, qui portent des groupes fonctionnels acides tels que les groupes sulfoniques ($-SO_3H$) ou carboxyliques ($-COOH$), peuvent former des liaisons ioniques ou des liaisons hydrogène avec les groupes basiques des fibres. Cela permet aux colorants d'adhérer relativement fortement et durablement [38].

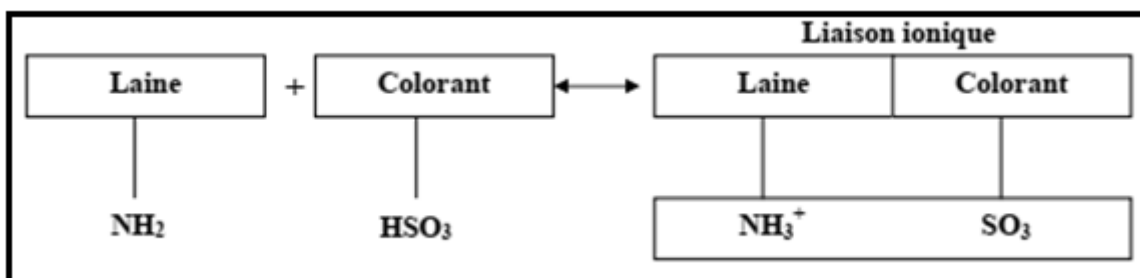


Figure.15. Via un mécanisme de liaison ionique.

I.1.3.3. La fixation des colorants par précipitation

La fixation des colorants par précipitation, est une troisième méthode utilisée pour teindre les textiles en formant un précipité insoluble de colorant à la surface des fibres. Cette méthode est particulièrement courante avec les colorants azoïques, qui peuvent former des précipités insolubles lorsqu'ils réagissent avec certains sels métalliques ou d'autres composés chimiques.

I.4. La pollution par les colorants

La pollution par les colorants se réfère au rejet excessif de colorants chimiques dans l'environnement, qui peut avoir des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques, terrestres et atmosphériques.

Ces colorants sont souvent utilisés dans de nombreuses industries, notamment l'industrie textile, l'industrie alimentaire, l'industrie pharmaceutique et d'autres domaines industriels. Cependant, leur utilisation et leur élimination inappropriées peuvent entraîner des problèmes environnementaux sérieux.

En résumé, les colorants jouent un rôle essentiel dans de nombreuses industries en ajoutant de la couleur aux produits. Cependant, leur utilisation soulève des questions sur la sécurité et l'impact sur la santé, ce qui a conduit à des réglementations strictes et à un intérêt croissant pour les alternatives naturelles. La pollution par les colorants est un problème environnemental résultant de l'utilisation excessive et non réglementée de colorants chimiques. Il est important de promouvoir des pratiques plus durables dans les industries et de prendre des mesures pour réduire les impacts négatifs des colorants sur l'environnement et la santé humaine.

Partie 2

Le charbon actif

I.2. Le charbon actif

Récemment, la production d'adsorbants a augmenté depuis l'augmentation de leur consommation dans les industries, notamment dans les unités de traitement des eaux usées ou polluées. En théorie tous les solides sont des adsorbants certains de ces adsorbants les plus utilisés sont les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées et le charbon actif. Pour mieux comprendre la portée de la partie de ce chapitre, il est tout d'abord nécessaire de présenter une définition claire du charbon actif.

L'utilisation du carbone remonte si loin de temps que son origine est impossible à déterminer exactement. Avant l'utilisation de ce que nous appelons aujourd'hui le charbon actif (qui a une structure poreuse très développée). Le premier cas enregistré remonte à 3750 avant JC, lorsque les égyptiens et les sumériens utilisaient du charbon de bois pour la réduction des minerais de cuivre, de zinc et d'étain dans la fabrication du bronze ^[39]. Les Egyptiens ont aussi utilisé ce charbon de bois vers 1500 avant JC comme un adsorbant à des fins médicinales et également comme un agent purifiant. Le charbon actif est fabriqué selon les brevets du chimiste suédois Von Ostreijkos de 1900 et 1902, couvrant les concepts de base de l'activation chimique et physique du carbone, avec des chlorures métalliques, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau ^[40].

Les carbones activés sont des adsorbants uniques, polyvalents et possèdent une forme de carbone très poreuse composé de graphite, il se caractérise par d'excellentes propriétés texturales (surface spécifique élevée ^[57], bonne porosité ^[58], distribution de taille de pores ^[59] et grande capacité d'adsorption ^[60]), qui lui permettent d'éliminer les odeurs, les teintures et autres impuretés organiques et inorganiques indésirables des eaux usées domestiques et industrielles, la récupération des solvants, la transformation des aliments et industries chimiques, dans la purification de nombreux produits chimiques, pharmaceutiques et alimentaires, et dans une variété d'application en phase gazeuse.

Actuellement, l'adsorption sur le charbon actif est une opération utilisée dans une grande variété de domaines tels que la chimie fine, dans le domaine environnemental, comme le traitement des effluents.

I.2.1. Les formes des charbons actifs

Les charbons actifs sont des produits complexes qui sont difficiles à classer en fonction de leur comportement, des caractéristiques de surface et des méthodes de préparation. Cependant, une classification large est faite à des fins générales en fonction de leurs caractéristiques physiques, selon leurs applications. Les charbons actifs, sous forme de poudre, sont les premiers types dont la granulométrie est inférieure à 100 µm et sert souvent à traiter les effluents liquides. En revanche, il est difficile de traiter et de récupérer ce qui pose des problèmes de régénération.

Les charbons actifs en grains forment de particules de taille supérieure à 1 mm. Par conséquent, présentent une surface externe plus petite. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ainsi la cinétique d'adsorption est beaucoup plus lente que dans le cas d'un charbon actif en poudre [61].

Les charbons actifs extrudés présentent des formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 à 5 mm. Les charbons actifs extrudés sont principalement utilisés pour des applications en phase gazeuse à cause de ses faibles pertes de charge. Ils peuvent également se présenter sous forme de fibres (précurseurs à base de fibres végétales ou synthétiques) ou sous forme de tissu (dans ce cas, les précurseurs sont des matériaux textiles).

I.2.2. Préparation et propriétés du charbon actif

I.2.2.1. Procède de fabrication du charbon actif

Afin de réduire le coût de la production du charbon actif et leurs applications, différents travaux ont été réalisés, notamment, la production du charbon actif avec une capacité d'adsorption élevée et l'utilisation de précurseurs et des méthodes moins chers. Cette capacité dépend principalement de sa surface spécifique, de sa porosité et de ses groupes de surface fonctionnels.

Les charbons actifs sont préparés à partir de matériaux ayant un taux élevé en carbone poreux et de faibles taux en composés inorganiques quels que soient végétales ou minérales. L'idée d'employer de nouveaux précurseurs du charbon actif, tels que les sous-produits agricoles (noyaux de fruits ou d'olives, coquilles d'amandes, coquilles de noix de coco...), les déchets industriels est un point majeur de l'étude actuelle (bouteilles d'eau, pneus...).

La qualité d'un charbon actifs dépend également de son mode de production, en particulier des conditions de carbonisation et du mode d'activation utilisée. La carbonisation ou la pyrolyse laisse une empreinte sur le produit final et la sélection soignée des paramètres de carbonisation est importante pour produire la qualité requise de structure poreuse est ensuite développée dans la phase d'activation ^[57]. Dans ce processus, la température de carbonisation a l'impact le plus important suivi par vitesse de chauffage, la présence ou l'absence non d'une atmosphère inerte et sa vitesse, et enfin, le temps de résidence ^{[62][63]}. Généralement, des températures de carbonisation supérieures à 600° C entraînent une réduction du rendement en carbonisation tout en augmentant le taux de rejet de liquides et de gaz ^[62].

Le but de ce processus est la décomposition thermique du matériau pour obtenir un solide amorphe riche en carbone ou un matériau en carbone avec une structure poreuse rudimentaire appelée carbonisât en éliminant les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) et en perdant les substances chimiques volatiles.

Au cours de la phase d'activation, la structure poreuse est développée, où le carbonisât deviennent charbon actif. Les méthodes utilisées pour effectuer l'activation sont l'activation physique et activation chimique.

Tout d'abord, on parle sur le premier type qui généralement effectué en deux étapes : la carbonisation est la première étape, mais pendant la deuxième, le matériau carbonisé (intermédiaire riche en carbone) est activé à une température beaucoup plus élevée. Elle concerne la gazéification partielle à haute température par oxydation avec des agents faiblement oxydants tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone CO₂ ou une combinaison de ceux-ci injecté sous pression (procédé d'oxydation contrôlée), Cette opération a pour rôle d'ouvrir et de développer la porosité du matériau, des micropores essentiellement.

La température, la vitesse de montée de la température, la durée du traitement influencent le rendement en charbon actif et leurs caractéristiques ^[64]. Une autre méthode de préparation du charbon actif, c'est l'activation chimique, où elle est en une seule étape, est une activation en phase liquide :

Le matériau précurseur est imprégné dans l'agent activant qui est possèdent un fort potentiel réticulant et déshydratant comme H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃, ZnCl₂, NaOH et KOH, ces réactifs chimiques sont utilisés pour favoriser les pores dans le carbone activé par dégradation, déshydratation et complexation avec les atomes de carbone ^[15].

Le rapport de masse de l'agent chimique au précurseur, l'agent d'imprégnation, la température, l'agitation et la durée sont tous étroitement réglementés tout au long de ce processus. Après cela, le mélange précurseur-agent est traité thermiquement à des températures généralement comprises entre 400 et 1000° C dans une atmosphère contrôlée. Cette technique offre plusieurs avantages par rapport au processus physique. Les processus de carbonisation et d'activation sont fusionnés en une seule étape pendant l'activation chimique, économisant l'énergie thermique pendant la synthèse. De plus, l'activation chimique permet d'économiser de l'énergie, car elle se déroule à une température plus basse que l'activation physique. Un rendement plus élevé, des temps d'activation plus courts, l'inclusion de groupes fonctionnels pertinents et une surface de carbone activé accrue sont quelques-uns des autres grands avantages de l'activation chimique [65].

La méthode d'activation chimique présente certains inconvénients par rapport à la méthode physique. Par exemple, le coût des produits chimiques et l'étape supplémentaire de rinçage du carbone activé avec de l'eau chaude et froide pour éliminer les produits chimiques et les sous-produits chimiques en excès [66] et l'incorporation d'agent d'activation à la surface peut modifier les propriétés chimiques du charbon actif. La figure.1 suivante montre les deux méthodes plus utilisées.

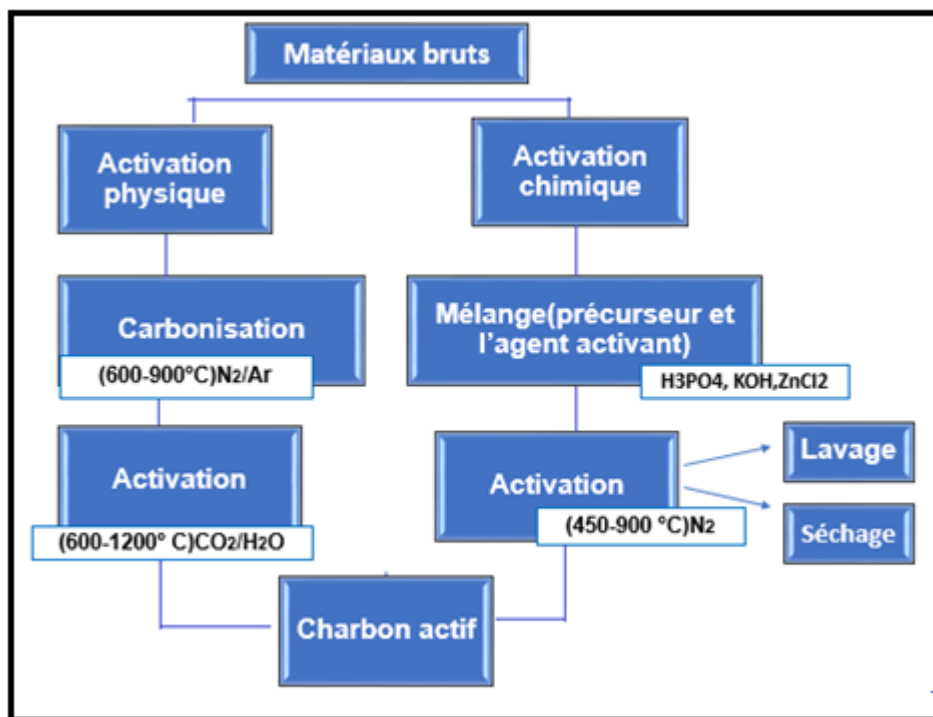


Figure.1. Diagramme de la production de charbon actif.

Récemment, l'activation physicochimique en tant que nouvelle méthode d'activation, est utilisée pour la préparation du charbon actif, qui est une combinaison de deux méthodes précédentes. Dans cette méthode le développement des pores est effectué à l'aide de deux procédures d'activation décrites précédemment. Par conséquent, la surface spécifique du charbon actif préparé par cette méthode est plus élevée que celle du charbon actif préparé chimiquement ou physiquement. Afin d'optimiser la production du charbon actif à l'aide de l'activation physicochimique doit être prises en compte.

Généralement, L'activation est un processus qui implique une température élevée d'un agent oxydant pour produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) connu sous le nom de "burn-off" (1).

$$\text{Burn - off (\%)} = \left[\frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \right] * 100 \quad (1)$$

Le taux/de «burn-off» augmente avec la durée de la réaction d'activation .

I.2.2.2. Caractéristiques physiques

Le processus de carbonisation et l'activation jouent un rôle important dans la répartition des tailles des pores, la surface particulière et la nature d'un charbon activé. Le CA est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2000 m² g⁻¹ et aussi sont des matériaux carbonés poreux qui ont une large gamme de tailles de pores (Figure 2). Les définitions de l'IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) sont généralement utilisées pour décrire cette gamme de porosité. par trois catégories distinctes : la macroporosité (macropores avec un diamètre supérieur à 50 nm), la mésoporosité (mésopores avec un diamètre inférieur à 50 nm) et la microporosité (micropores avec un diamètre inférieur à 2 nm). Ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités adsorbant de multiples espèces chimiques [67].

En général, ce sont les micropores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne. La taille des pores et le volume poreux sont calculés à l'aide d'isothermes d'adsorption-désorption à l'azote à 77 K pour la porosité microporeuse et mésoporeuse et la porosimétrie au mercure pour mesurer les macropores [68].

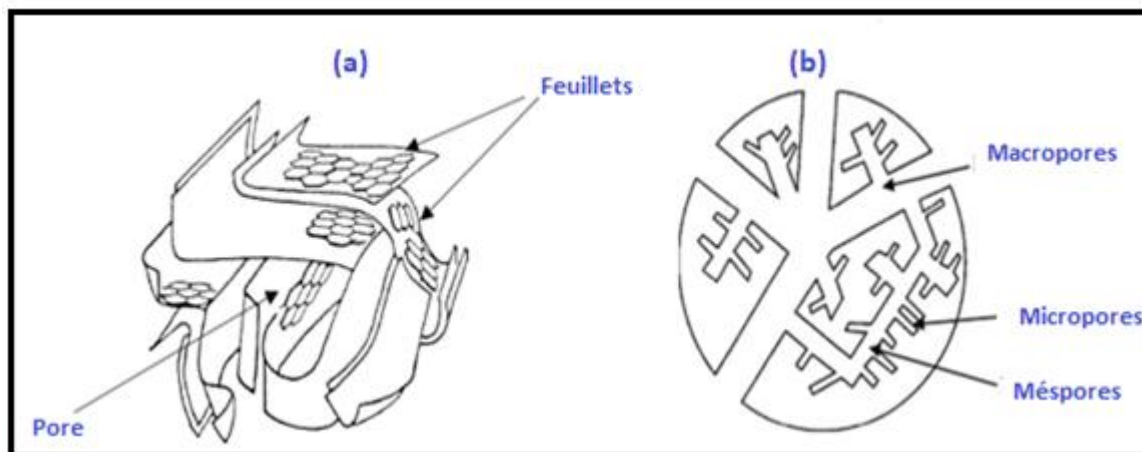


Figure .2. Représentation de la structure des pores d'un charbon actif, d'après Rodriguez Reinoso et Linares-Solano ^[69].

La figure .3. (a,b) représente la structure de charbon actif qui est appelée « noir de carbone » peut-être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des polycycles aromatiques appelés plans basaux croisés (encore appelés feuillets de graphène) , qui contiennent différents groupes fonctionnels.

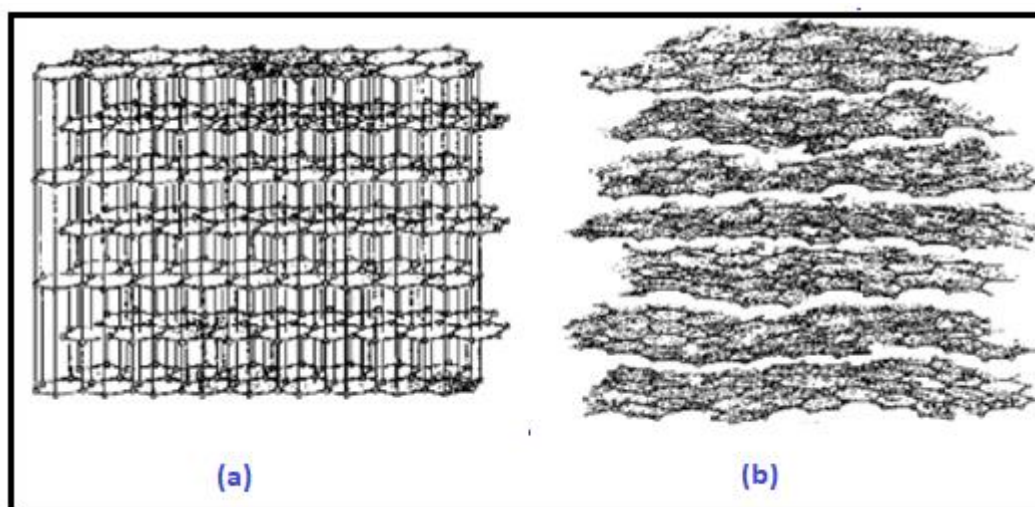


Figure.3. Représentation de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure graphitique d'un charbon actif (b) ^{[70] [71]}.

Ces feuillets sont regroupés dans une structure monolithique ou granulaire. contenant de pores de tailles variant de quelques Angströms (espaces inter-foliaires) à quelques dizaines de nanomètres environ (figure .4 (a)) et l'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon actif ^[72].

Le graphite est composé de couches d'atomes de carbone disposés en anneaux hexagonaux qui sont empilés en plan ABAB. Où la distance latérale entre le plan A et B est de 2.46 Å. La distance entre les liaisons C-C est de 1,42 Å et la distance entre le plan est de 3.34 Å (figure 4(b)). La densité théorique du graphite est de 2,225 grammes par centimètre carré. Une liaison coplanaire sp^2 , également appelée hybridation sp^2 , relie chaque atome de carbone à ses trois voisins les plus proches [72] [73].

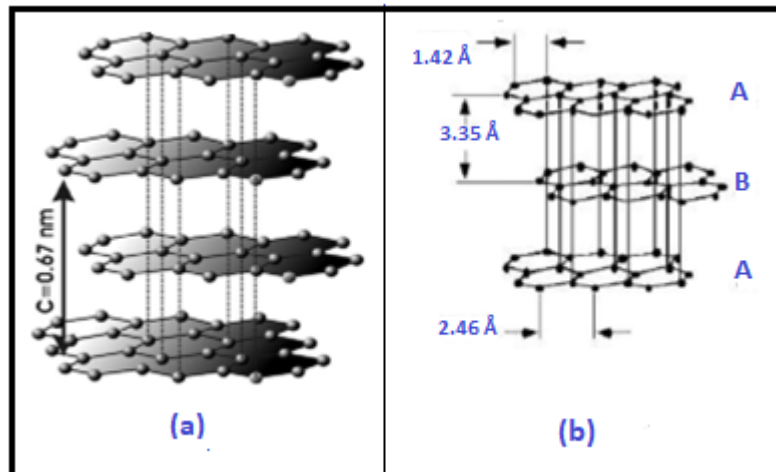


Figure.4. Structure chimique du charbon actif (a) et représentation de sa structure poreuse (b).

Cette structure est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. Ce sont des caractéristiques qui déterminent sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon actif.

I.2.2.3. Propriétés chimiques

Les propriétés des processus d'adsorption et de catalyse d'un matériau poreux sont gouvernées non seulement par la structure poreuse, mais elles sont également influencées par la chimie de surface du matériau, ce qui joue un rôle essentiel dans la sélectivité du charbon actif lors de ces deux processus précédents. Par conséquent, le charbon actif contient principalement du carbone, qui est l'élément majoritaire avec d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) mais en quantités plus petites [13]. Ces éléments sont généralement présents dans le matériau précurseur en font ensuite partie intégrante de la structure chimique des charbons actifs pendant les processus de carbonisation, d'activation ou de traitements postérieurs, sous la forme de fonctions de surface.

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon actif (les minéraux tels que silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du charbon actif et l'adsorbat. Il est donc essentiel de caractériser les propriétés de surface des charbons actifs, en particulier la nature des liaisons entre les hétéroatomes et les atomes de carbone. Comme mentionné précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline du charbon actif favorise la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau, ces groupements fonctionnels confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique (Figure 5), ces charges sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou répulsion entre le soluté et l'adsorbant.

La présence des groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), lactoniques et anhydrides donnent au charbon actif un caractère acide et une charge négative dans la surface [74]. Ces fonctionnalités, en particulier les groupes carboxyliques rendent la surface du charbon actif plus polaire, ce qui augmente son affinité pour l'eau grâce à la formation de liaisons hydrogène.

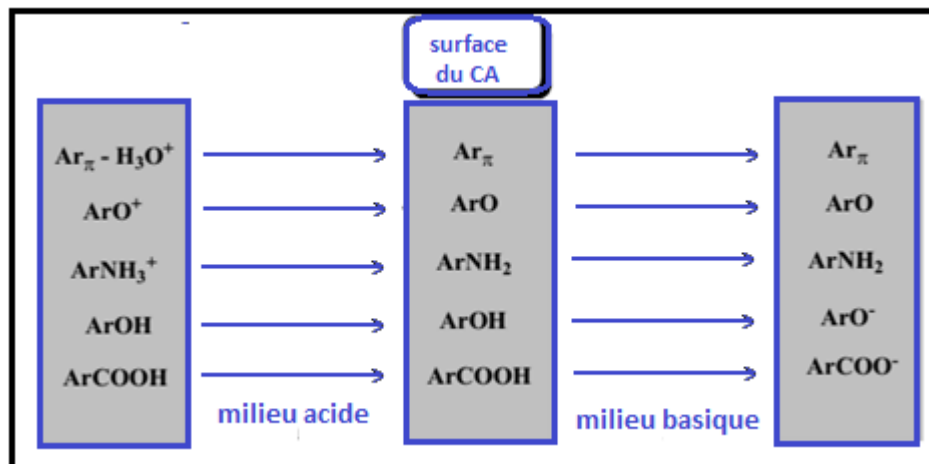


Figure.5. Les groupements fonctionnels de la surface du charbon actif [75].

L'origine de la basicité est moins claire à comparaisons avec l'acidité qui est aujourd'hui bien connu. La Figure 5 montre également les contributions des fonctions de surface et des électrons π des plans de base ($Ar\pi$) pour la charge développée à la surface du charbon actif en solution aqueuse.

Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, est parfois également associée à des

groupements oxygènes de surface de nature basique de type hétérocycles (pyrones, chromènes)(figure 6), et la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons entre les plans de base qui agissent comme des bases de Lewis , par exemple pour les ions H_3O^+ qui donne H_2O . Dans les charbons actifs riches en azote, il est également possible que les groupes amines subissent une protonation [76].

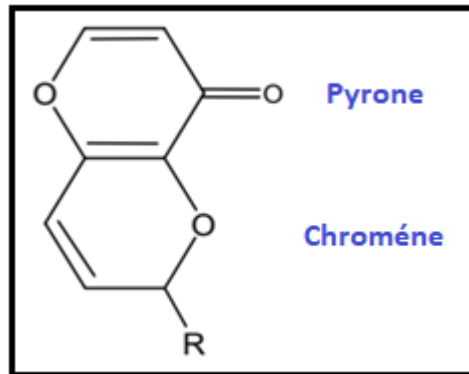


Figure .6. Groupements oxygénés à caractère basique [77].

Les techniques spectrales (IR), polarographiques ont permis de caractériser certains complexes oxygénés de surface des charbons actifs. De plus, les fonctions oxygénées sont souvent qualifiées à l'aide de titrations réalisées selon la méthode de Boehm, comme illustré dans la figure 7.

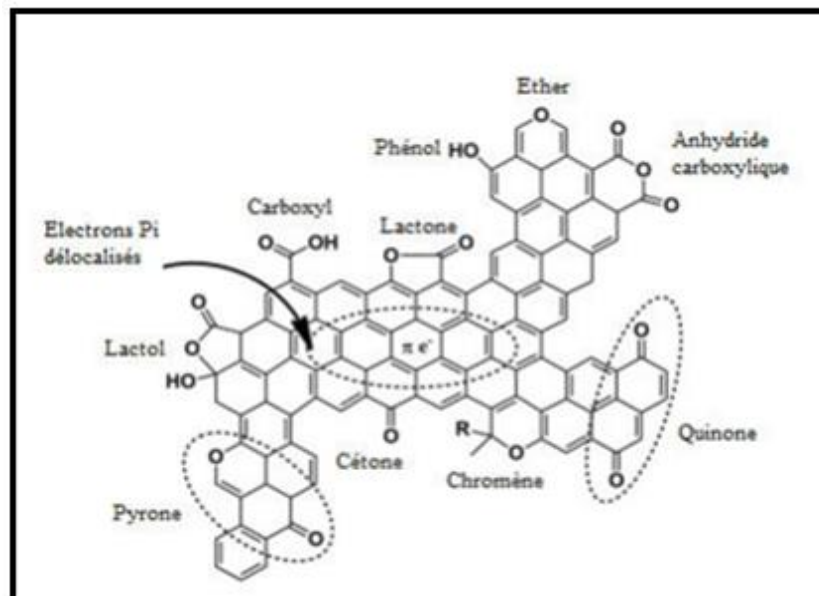


Figure.7. Fonctionnalités de surface d'un charbon actif.

I.2.3. Caractérisation du charbon actif

Différentes propriétés physico-chimiques des charbons actifs, notamment la porosité et la chimie de surface, qui sont les facteurs prépondérants de leurs performances en tant qu'adsorbant et/ou catalyseur.

I.2.3.1. Caractérisation chimique (chimie de surface)

Il y a beaucoup des techniques d'analyses des groupements de surface en particulier dosage acido-basique de Boehm, thermodésorption, spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier, RMN, potentiomètre pour le dosage des groupements ox-red ^[78].

I.2.3.1.a. Neutralisation sélective ou titrage de Boehm

Le charbon actif contient d'autres éléments en plus de l'atome du carbone, que l'on appelle les hétéroatomes. Ces hétéroatomes sont à l'origine de groupes fonctionnels tels que acides carboxyliques, cétones, amines ... etc. Ces groupes fonctionnels influencent la chimie de surface du charbon actif et son affinité pour les molécules en solution et les solvants.

Boehm a proposé une analyse quantitative des fonctions de surface, appelée titrage de Boehm ou neutralisation sélective ^{[79][80]}, Cette méthode est utilisée pour déterminer les fonctions oxygénées de surface et leurs quantités selon leur caractère acide avec des bases, en utilisant une gamme élargie de valeurs de pKa de l'acide conjugué : Cela signifie qu'une base avec une valeur de pKa donnée pour l'acide conjugué neutralisera seulement les fonctions de surface ayant des valeurs de pKa inférieures à celle de la base ^[81]. Carbonate de sodium (Na_2CO_3 , pKa = 10,25) et de bicarbonate de sodium (NaHCO_3 , pKa = 6,37), d'hydroxyde de sodium (NaOH , pKa = 15,74) ou d'éthoxyde de sodium (NaOC_2H_5 , pKa = 20,58) sont utilisées comme de bases pour neutraliser les fonctions acides en surface.

La présence de groupes basiques à la surface des matériaux carbonés a également été étudiée titrage avec des acides ^[82]. Des études précoces ont été réalisées sur la caractérisation des groupes basiques en utilisant des acides de force croissante $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4$ et sont généralement déterminés par titration avec l'acide chlorhydrique (HCl) après filtration. Les filtrats sont titrés par une solution de HCl à 0,1 N pour doser les bases résiduelles et avec une solution de NaOH à 0,1 N pour doser l'acide restant.

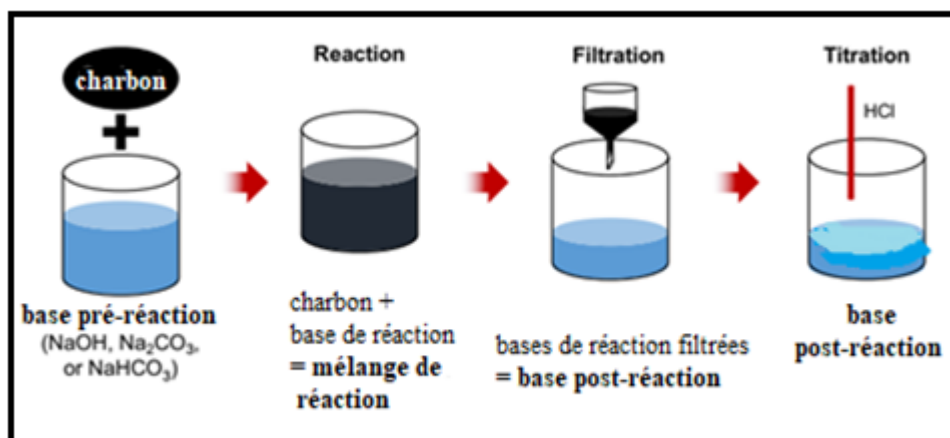


Figure.8. Représentation du procédé de titrage des matériaux de charbon actif, y compris les étapes de réaction, de filtration et de titrage^[83].

Le titrage de Boehm est supposé que Le NaHCO_3 ne gère que les fonctions carboxyliques, tandis que le Na_2CO_3 gère les fonctions carboxyliques et lactones, le NaOH gère les fonctions carboxyliques, lactones et phénoliques, et le NaOC_2H_5 gère les fonctions carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles^[84]. La quantité de chaque fonction estimée à partir des différences appropriées. L'acide chlorhydrique est utilisé pour déterminer la quantité des groupements basiques. La méthode de Boehm présente toutefois certains inconvénients :

- i.* Les cinétiques des réactions sont lentes spécialement pour les matériaux microporeux
- ii.* La proximité des fonctions voisines change les propriétés des groupes en raison de phénomènes de chélation .
- iii.* La proper structure du charbon actif, notamment aux bords des couches des graphènes modifie les propriétés des groupements fonctionnels par résonance^[85] .

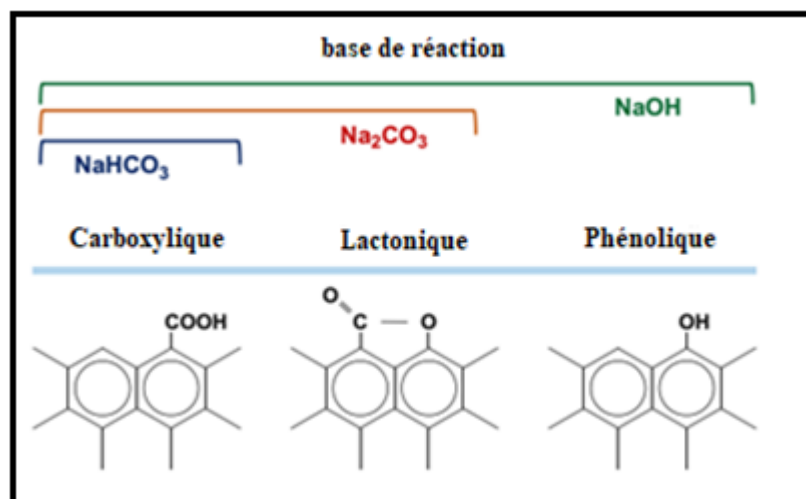


Figure.9. Représentation schématique de la neutralisation sélective des bases de réaction (NaOH, Na_2CO_3 et NaHCO_3) et des groupes fonctionnels acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques)^[83].

I.2.3.1.b. pH de point de charge nulle (pHpzc)

Le pH du point de charge nulle ou zéro (pHpzc) est l'un des paramètres importants pour les adsorbants et les phénomènes d'adsorption, notamment quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes réactionnels, ce qui est le cas avec les charbons actifs. Le pH du point de charge zéro ou nulle (pHpzc) indique la neutralité électrique de la surface de l'adsorbant (correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon actif est nulle)^[86]. La méthode utilisée et inspirée des travaux de Lopez-Ramon et coll^[87] Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un charbon actif et de déterminer quelle charge de surface nette il aura selon le pH de la solution.

Cette méthode consiste à placer 50 cm^3 de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés, suivie de l'ajustement du pH de chaque solution (l'intervalle de pH varie de 2 à 12) en ajoutant une solution de NaOH (0,1 M) ou HCl (0,1 M) selon le cas. Ensuite, 0,15 g d'échantillon de charbon actif à caractériser sont ajoutés à chaque flacon. Les suspensions doivent être agitées et maintenues à température ambiante pendant 48 heures, et une nouvelle mesure du pH (pH_{final}) est effectuée.

Le pHpzc (pH ou point charge nulle) est déterminé par le point où la courbe pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne droite de $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ ^[88].

I.2.3.1.c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) permet d'identifier les principaux groupes fonctionnels de surface et la structure chimique du charbon actif. Avec des mouvements vibratoires qui déplacent des atomes et des groupes fonctionnels dans le matériau. Si l'un de ces composants est soumis à un rayonnement électromagnétique d'une fréquence similaire à l'une de leurs propres vibrations, il y aura résonance, utilisant l'énergie du faisceau incident pour le faire. Il y a alors l'absorption d'énergie. Lorsque le rayonnement électromagnétique infrarouge est présent, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent de manière distincte (vibrations d'élongation ou de déformation). Toutefois, cette technique présente un certain nombre d'inconvénients ^[89] :

- Le charbon est une substance sombre qui absorbe l'énergie.
- Tout le spectre visible a une bande d'absorption complète qui se termine dans le spectre infrarouge.
- En raison du chevauchement des bandes d'absorption et de la faible intensité du signal induite par les caractéristiques du corps noir du charbon, l'interprétation spectrale reste difficile.

Comme pour la transmission, le milieu doit généralement être transparent à la lumière infrarouge et non affecté par l'échantillon. L'échantillon et la substance doivent avoir un excellent contact pour que cette procédure fonctionne ^[90].

Les échantillons ont été placés sous forme de dispersées (1/200 en poids) dans une pastille de KBr. Pour avoir des pastilles translucides et par conséquent, d'obtenir des spectres infrarouges impeccables. Après avoir traversé l'échantillon et éprouvé la réflexion, la réfraction, la diffusion et l'absorption, le rayonnement est alors réémis dans toutes les directions à travers un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption, qui correspondent à des nombres d'onde (≈ 1) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , ont été réalisés dans le champ du moyen infrarouge.

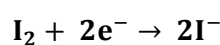
I.2.3.2. Caractérisations texturales

I.2.3.2. a. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

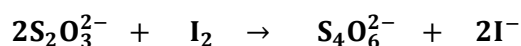
- La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) est couramment utilisée pour montrer les changements dans la morphologie des matériaux, à la suite des traitements thermiques ou chimiques, pendant le processus de conversion des matières premières en carbones activés.

I.2.3.2. b. Caractérisation par adsorption d'iode ou de Bleu de Méthylène

Le nombre d'iode est un paramètre largement utilisé pour les essais de carbone activé pour sa simplicité et une évaluation rapide de la qualité du carbone activé. Il donne une estimation de sa surface et de sa porosité [91][92]. Les adsorbants ont été caractérisés en mesurant leur indice d'iode (mg g^{-1}) à l'aide d'une solution standard d'iode. L'indice d'iode, représentant le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [93], a été déterminé par iodométrie. Cette méthode implique la réaction avec une solution titrée d'iode et est liée au titrage de l'iode restant après l'établissement de l'équilibre dans les réactions chimiques :



Par un agent qui réduit considérablement le thiosulfate de sodium :



En raison de sa taille (1,43 0,61 0,40 nm³), non-toxicité et de la simplicité de la mesure de la concentration par spectrophotométrie UV-visible, le colorant cationique Bleu de Méthylène (MB) est un composé organique avec une taille moyenne de la famille des xanthines, est fréquemment utilisé pour sonder le volume des mésopores des carbones activés et déterminer l'aire de la surface mésoporeuse spécifique par des expériences d'adsorption [94].

Les aires de surfaces mésoporeuses sont estimées à partir des paliers des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant et la section de la molécule de Bleu de Méthylène (BM) est de 135 Å².

La capacité maximale d'adsorption varie en fonction de la source et de la méthode de fabrication du charbon actif, ainsi que des précurseurs utilisés, ce qui influence la surface spécifique du charbon actif, cela est illustré par une comparaison des capacités d'adsorption des charbons actifs de différentes qualités. De plus, les plus grosses molécules contaminants sont moins adsorbées que les plus petites [95].

I.2.3.2.c. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N₂ à 77 K)

Détails sur le développement de la texture d'un matériau solide poreux dans le temps selon les caractéristiques spécifiées comme par exemple le volume poreux, la surface spécifique et

la distribuer la taille des pores, etc. En mesurant deux grandeurs caractéristiques, la porosité d'un matériau peut être évaluée.

I.2.3.2. c.1. Surface spécifique d'un adsorbant

Une surface spécifique grande est l'une des propriétés les plus importantes qui caractérise de charbon actif. La surface spécifique connue sous le nom d'aire massique d'un adsorbant est définie comme la surface par unité de masse (exprimée en $m^2 g^{-1}$) et elle dépend de la porosité. Pour estimer cette surface spécifique, on se base fréquemment sur des mesures de la capacité d'adsorption de la couche monomoléculaire (monocouche) « q_m » pour un adsorbant spécifique, en considérant une surface spécifiée et acceptable.

La figure 10, représente la surface spécifique où il comprend la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse adsorbant d'un adsorbant.

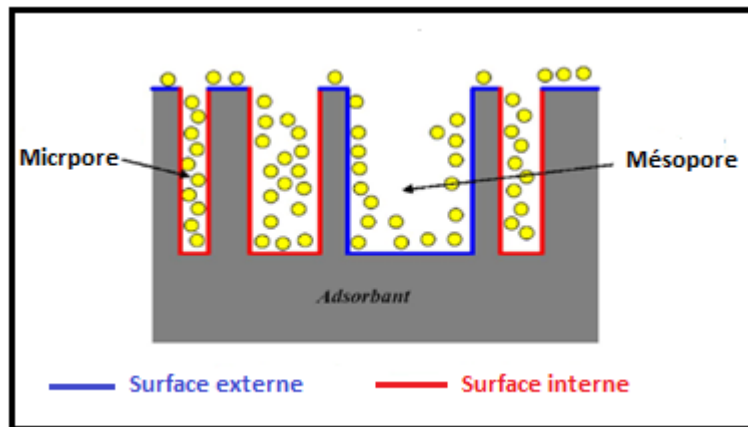


Figure.10. Représentation de la surface interne et externe d'un charbon actif.

Les parois des micropores, ou la surface microporeuse S_m , peuvent couvrir plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Il est relié à la largeur des pores L et au volume des pores W_0 par une connexion géométrique simple [74].

$$S_m(m^2/g) = 2 \cdot 10^3 W_0(cm^3/g) / L(nm) \quad (2)$$

La surface externe, englobant les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques, se situe généralement entre 10 et 200 $m^2 g^{-1}$ environ. En ce qui concerne le charbon actif, sa surface spécifique est considérable avec une plage de 400 et 2500 m^2 pour chaque gramme de charbon actif.

I.2.3.2. c.2. Le volume poreux

Le choix de la technique expérimentale pour l'analyse des pores dépend à la fois de la nature de l'échantillon et de la taille de ses pores. Les méthodes qui se basent sur les isothermes d'équilibre d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sont fréquemment utilisées. Ces méthodes représentent le volume de gaz adsorbé (v) sur la surface d'un matériau solide de masse connue en fonction de sa pression relative (P/P_0).

La figure 11 présente un récapitulatif de la classification des isothermes d'adsorption en phase gazeuse sur différents adsorbant selon les critères définis par l'IUPAC.

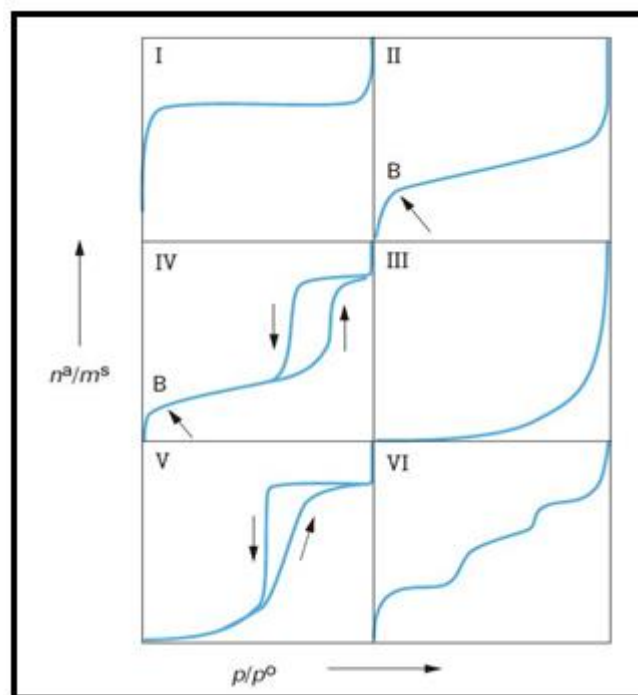


Figure .11. Classification de l'IUPAC des isothermes de physisorption ^[96].

La plupart du temps, avec une couverture superficielle suffisamment faible, les isothermes présentent une tendance linéaire connue sous le nom de région du droit d'Henri. La taille des pores, ou le type de porosité et les différents mécanismes d'adsorption, déterminent la catégorie de matériaux que chaque type d'isotherme représente. Le type d'isotherme obtenu permet déjà des conclusions qualitatives sur les interactions entre adsorbats et adsorbants.

L'isotherme de type I se transforme en adsorption monomoléculaires (monocouche) Lorsque le plateau atteint sa saturation, c'est-à-dire lorsque le volume disponible est complètement rempli. Le modèle mathématique développé par Langmuir, que nous aborderons plus tard, présente des similitudes avec cette forme d'isotherme. Ce type

d'isotherme est fréquemment observé dans le cas de l'adsorption sur des charbons actifs microporeux caractérisés par une surface extérieure très réduite.

L'isotherme de type II est caractéristique des adsorbants non poreux ou macroporeux et étend cette adsorption monomoléculaire (monocouche) à une adsorption multicouche vers les plus hautes pressions avec interactions favorables entre le gaz et la surface du matériau, au-delà du point caractéristique B qui est le début de la section linéaire de l'isotherme. Pour l'isotherme de type III, l'adsorption croît sans limite jusqu'à la pression saturante. Ce type d'isotherme est convexe par rapport à l'axe P/P_0 et ne montre pas de point B et met en évidence une formation de multicouches dès les faibles pressions. Ce dernier reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les interactions adsorbat-adsorbant sont plus fortes que les interactions adsorbat-adsorbant (la cohésion l'emporte sur l'adhésion).

Les types IV et V présentent des boucles d'hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont produites lorsque les adsorbants ont des pores de tailles qui entrent dans la catégorie mésopore. Dans ce cas, une condensation capillaire de l'adsorbat peut être superposée à l'adsorption réelle. Cette forme d'étude d'isotherme offre diverses perspectives sur la texture du substrat poreux. Enfin, l'isotherme de type VI (isothermes de sing), récemment connue illustre plusieurs adsorptions monocouches successives par palier sur la surface de l'adsorbant.

En ce qui concerne l'adsorption à l'interface liquide solide, la classification de référence toujours utilisée, est celle de Giles ¹⁹⁷¹. Cette classification distingue un ensemble de courbes regroupées en quatre classes, connues sous les noms d'isothermes de type C (partition constante), L (saturation), H (affinité) et S (adsorption coopérative); comme schématisées dans la figure 12. De nombreux modèles théoriques ont été élaborés pour décrire la forme de ces courbes, parmi lesquels les plus fréquemment utilisées sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

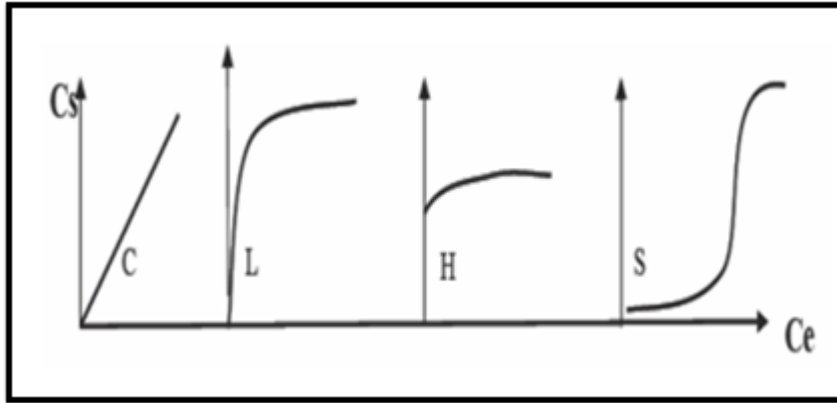


Figure.12. Classification des isothermes d'adsorption de Giles.

I.2.3.2. c.3. Mesures de la surface spécifique par la méthode BET

Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller (1938) ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET [98]. Selon la théorie même, à de faibles valeurs du rapport P/P_0 , des couches polymoléculaires (multicouches) commencent à se former. Le substrat est considéré comme un réseau de plans comportant un nombre prédéterminé de sites d'adsorption où les molécules de gaz peuvent s'adsorber selon le modèle BET. Même si des sites d'adsorption demeurent disponibles, une molécule peut s'adsorber soit sur un substrat vide, soit sur un substrat déjà occupé par une molécule fixe (Figure. 13).

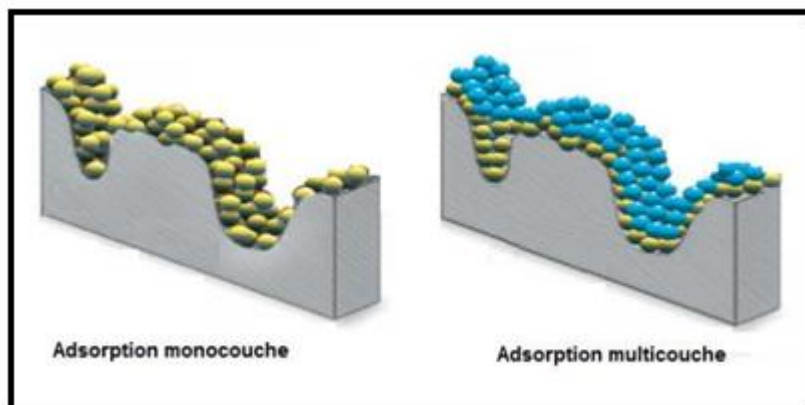


Figure.13. Schéma du modèle multicouche de BET.

Le point de départ est une généralisation des hypothèses acceptées par le modèle BET. Les structures multicouches comprennent principalement les types suivants [99] :

- Selon la théorie de Langmuir, l'adsorption de la première couche se produit lorsque tous les sites d'adsorption sont identiques et qu'il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées.

- La chaleur d'adsorption pour toutes les couches, à l'exception de la première (q_1), est égale à la chaleur molaire de condensation (q_L).
- Les conditions d'évaporation et de condensation sont identiques pour toutes les couches, comme prévu pour la première.
- Lorsque la pression de vapeur (P) atteint la pression de vapeur saturante (P_0), l'adsorbat se condense à la surface du solide, ce qui signifie que le nombre de Couches devient infini.

L'équation pour la modélisation de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide, communément appelée équation BET est la suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left(\frac{1}{V_m \cdot C} \right) + \left[\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

- V** Le volume adsorbé.
- V_m** Le volume occupé par une monocouche.
- P** La pression effective.
- P₀** La pression de vapeur saturante à la température considérée (P/P_0 est la pression relative).
- P/P₀** La pression relative
- C** La constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

L'équation BET est en générale valable dans la gamme de $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$ où l'on obtient une relation linéaire. Pour évaluer la quantité de gaz absorbée par l'échantillon, il est essentiel de s'assurer que la condensation capillaire ne se produit pas à des pressions où cela ne peut pas se produire.

Pour mesurer une certaine surface l'approche consiste à calculer le volume d'azote liquide nécessaire pour créer une couche monomoléculaire de ce gaz à la surface de l'échantillon.

Le tracé de $[P/V(P_0 - P)]$, en fonction de P/P_0 , donne une droite de pente $[(C-1) / V_m \cdot C]$ et d'ordonnée à l'origine $[1/V_m \cdot C]$. Si l'on exprime V_m en $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$, l'équation de la surface spécifique totale (équation BET) est la suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{M_a \cdot m} \quad (4)$$

| | |
|------------------------|---|
| S_{BET} | La surface spécifique de l'échantillon (m ² g ⁻¹). |
| N_A | Le nombre d'Avogadro (6,026.1023 mol ⁻¹). |
| A_m | Surface occupée par une molécule de gaz (m ²). |
| Ma | La masse molaire du gaz (g mol ⁻¹) |
| m | La masse de l'échantillon (g). |

Le gaz utilisé étant de l'azote N₂ à 77 K de A_m = 16,26 Å² (16,26.10⁻²⁰ m²)

I.2.3.2. c.4. Equation de Kelvin et hystérésis ^[100]

Le mécanisme de remplissage des pores est affecté par la nature de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant ainsi que par la forme des pores. Le remplissage des micropores représente le processus de détermination du volume total accessible présent dans les micropores, et ce volume est considéré comme l'espace d'adsorption.

Le remplissage des micropores est considéré comme le principal processus d'adsorption physique, et l'adsorption physique dans les micropores se produit en deux étapes différentes : l'adsorption monocouche-multicouche et la condensation capillaire. La condensation capillaire se produit dans l'espace poreux restant après l'adsorption multicouche lorsque le condensat se sépare de la phase gazeuse et crée un ménisque dans les pores. Cette condensation est souvent associée à la formation de boucles d'hystérésis dans l'isotherme d'adsorption.

Les charbons actifs présentent généralement des isothermes d'adsorption d'azote de type I, ce qui indique qu'ils sont principalement microporeux, ou de type IV, ce qui suggère qu'ils sont à la fois microporeux et mésoporeux. Ces types d'isothermes traduisent une porosité significative dans ces matériaux.

Dans le cas de solides microporeux, l'adsorption des molécules de gaz favorise généralement l'adsorbant par rapport à une autre molécule de gaz. Cela se traduit par l'adsorption de grandes quantités d'azote à basse pression ($P/P_0 < 0,1$).

Lorsque l'espace entre deux surfaces d'adsorbant n'est plus suffisamment restreint, c'est-à-dire lorsque la distance entre elles est plus grande, on observe un phénomène de condensation capillaire. La pression relative du gaz suit alors la loi de Kelvin ^[101]:

$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \frac{2\gamma V \cos(\theta)}{rRT} \quad (5)$$

Où

| | |
|----------|--|
| R | La distance entre parois de pores. |
| γ | La tension superficielle du liquide. |
| V | Le volume molaire partiel. |
| θ | L'angle de mouillage entre le liquide et la paroi des pores. |
| R | La constante des gaz parfaits. |
| T | La température |

I.2.3.2. c.5. Détermination du volume microporeux

L'analyse d'adsorption d'azote permet d'obtenir des informations essentielles, notamment la détermination du volume des micropores, noté V_M , ce qui constitue un paramètre de grande importance pour les matériaux poreux. Le volume microporeux peut être estimé au moyen de différentes méthodes, telles que la méthode de Dubinin-Radushkevich (DR), de Horvath-Kawazoé (HK), et la méthode t (t-plot).

I.2.3.2. c.5.1. Méthode de Dubinin-Radushkevich (DR)

La théorie du remplissage des micropores développés par Dubinin ^[102] Dubinin et Radushkevich ont créé l'équation empirique suivante 6 pour remplir les volumes microporeux du charbon actif ^[103]:

$$V = V_{\mu} \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right] \quad (6)$$

| | |
|----------------------|---|
| V | Quantité adsorbée à P/P ₀ . |
| V_μ | Volume microporeux. |
| A | Potentiel d'adsorption. |
| E₀ | Energie caractéristique d'adsorption de la vapeur référence. |
| B | Coefficient d'affinité (il prend la valeur 1 quand il s'agit de la vapeur référence). |

En combinant cette équation avec celle de Polanyi

$$V_P = X_{max}/d_1 \quad (7)$$

| | |
|------------------------|---|
| d_l | Densité de l'adsorbat à l'état liquide. |
| V_p | Le volume total des pores. |
| X_{max} | La quantité de gaz adsorbé (adsorbat) |

on obtient

$$\ln V = \ln V_{\mu} - D \left[\ln \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 \right] \quad (8)$$

D Le facteur de on obtient fonction de la taille on obtient des particules.

Le tracé de $\ln V = f \ln [(P/P_0)^2]$ est une droite d'ordonnée à l'origine $\ln V_{\mu}$, ce qui permet d'accéder au volume microporeux V_{μ} .

I.2.3.2. c.5.2. Méthode de Horvath-Kawazoé (HK)

La méthode est basée sur le modèle d'Everett et Powell ^[103], qui décrit le potentiel d'énergie d'une molécule entre deux plans parallèles constitués de graphite. Pour Horvath et Kawazoé, la distance entre ces plans constituant le pore, peut être remplie par le gaz. Ces interactions donnent naissance à un potentiel qui est fonction de la pression relative, comme suit :

$$V/V_m = f(L - d_A) = g(P/p_0) \quad (9)$$

f et g Les fonctions implicites.

L La distance entre les noyaux des couches parallèles du pore.

d_A Diamètre de la molécule de l'adsorbat.

V Volume adsorbé dans les pores d'ouverture inférieure à (L-d_A).

V_m Volume maximum adsorbé dans les pores et qui correspondrait à P/P₀ = 0,99.

Ainsi, chaque valeur de (L-d_A) correspond à une pression bien déterminée, permettant d'obtenir aisément une distribution de la taille des micropores à condition de respecter la limite d'utilisation où d_A doit être comprise entre 0,35 et 1,34 Å.

I.2.3.2. c.5.3. Méthode t

La méthode du t-plot, lorsqu'elle est employée conjointement avec la surface BET, permet de déterminer la valeur de la surface microporeuse d'un solide ^[104]. En effet, le nombre de couches moléculaires adsorbées à la pression P sur le matériau est calculé en prenant le rapport entre le volume V de vapeur adsorbée à chaque pression P et la valeur V_m du volume de la monocouche calculée à partir l'équation BET. C'est-à-dire V/V_m, avec l'épaisseur statistique d'une couche monomoléculaire fournit l'épaisseur t et est donné par la relation suivante :

$$t = \left(\frac{V}{V_m} \right) e = e^{P_0 / (P_0 - P)} \quad (10)$$

La méthode du t-plot découle de la relation entre l'épaisseur de la couche t et le rapport P/P₀.

I.2.3.2. c.6. Détermination d'une distribution de pores

I.2.3.2. c.6.1. La distribution de la taille des pores

La distribution de la taille des pores (Pore Size Distribution) ^[105], est un indicateur de la structure interne des adsorbants microporeux

$$f(L) = \frac{dW}{dL} = \frac{dN}{dL} \quad (11)$$

L Le rayon (cylindre) ou la largeur (fente) du pore.

Le nombre total de molécules N(P_i) qui ont été adsorbées à une pression spécifique P_i est égal au nombre total de molécules qui ont été adsorbées simultanément dans les différents types de pores.

L'équation d'adsorption suivante est utilisée pour déterminer la distribution de taille des micropores f(L):

$$N(P_i) = \int \rho(L, P_i) f(L) dL \quad (i = 1 \dots n) \quad (12)$$

L, P_i La quantité adsorbée dans un pore modèle (isotherme modèle) de largeur L à une pression P_i.

f(L) La distribution de la taille des pores.

n Le nombre total d'équilibres d'adsorption considérés dans l'analyse.

I.2.3.2. c.6.2. Mesure de la distribution poreuse par la méthode BJH

Barett, Joyner et Halenda ^[105], ont montré qu'il existait une relation simple entre le rayon de pores d'un solide, et la pression d'équilibre (P). Pour un gaz et un solide donné, cette relation est la suivante :

$$r_p = t + \frac{C_1}{\ln(P/P_0)} \quad (13)$$

r_p Rayon de pore

T Epaisseur de la couche adsorbée

C₁ Constante caractéristique de la couche adsorbée.

L'isotherme décrit le volume de gaz adsorbé par le solide à chaque pression P . Ainsi, on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé à la pression P et le rayon des pores. Cette relation, notée ici $V = f(r_p)$, donne le volume de gaz qui est nécessaire afin de pouvoir remplir l'ensemble des pores de rayon inférieur à r_p et permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau. Cependant, afin de pouvoir calculer le rayon des pores r_p correspondant à la pression P en utilisant l'équation BET, il faut préalablement poser quelques conditions: premièrement la présence de pores de formes cylindriques et ouverts aux deux extrémités, et deuxièmes les mesures de pressions relatives P/P_0 prises sur l'isotherme de désorption ^[106].

Partie 3

L'adsorption

I.3. Adsorption

Grand nombre de la quantité des colorants sont rejetés dans l'environnement ces dernières ont des toxicités sur la santé de l'humaine et des impacts environnementaux et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Il y a plusieurs méthodes existantes et des opérations à l'échelle de laboratoire et industriels incluent des procédés biologique : traitement aérobie et anaérobie, chimique : résine échangeuse d'ions , oxydation par : oxygène , ozone ^[107] Et des procédés physico-chimique : membranaire ^[108], élimination électrochimique ^[109], sédimentation ^[5], échangeuse d'ions ^[6] and l'adsorption est considérée comme une technique efficace indépendamment de la nature de l'adsorbat cette dernière qui est l'objet de cette étude, c'est l'un des techniques les plus efficaces pour les traitements des polluants par des matériaux poreux ...

Le terme d'adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 , pour décrire un phénomène de condensation de gaz sur une surface solide , ce phénomène est découvert plutôt tôt par Fantane et Scheels en 1711 ^[110]. En général , l'adsorption à l'interface Soluté solide est un phénomène se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système elle est toujours exothermique de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux , se fixent à la surface d'un solide ^[111]. Elle est aussi provenue de l'existence, à la surface du solide, des forces attractives intermoléculaires non compensées. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, la tension superficielle. Selon la nature de ces dernières mises en jeu on peut distinguer deux types d'adsorption : la chimisorption (adsorption spécifique) et la physisorption (adsorption non spécifique).

L'étude des équilibres d'adsorption permet de déterminer le degré de séparation maximal susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques spécifiques. L'étude cinétique d'adsorption détermine la vitesse à laquelle on s'approche de l'état d'équilibre, qui dépend de la vitesse à laquelle les composants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide. Plus d'informations sont fournies ci-dessous ^[112].

I.3.1. Types de l'adsorption

La différence entre l'adsorption physique et chimique se ramène à une différence entre les types de forces, donc de liaison qui retiennent les molécules de liquide à la surface du solide Selon la nature de ces forces mises en jeu (tableau 1) on peut distinguer deux types :

- L'adsorption physique ou la physisorption est le résultat d'interactions physiques non spécifiques comme les forces d'attractives secondaire dites de van der Waals (ou

London) instantanés au sein de molécules non polaires, et d'interactions spécifiques comme les forces coulombiennes qui suscitent des interactions entre ions ou entre ions et dipôles^[113]. La physisorption est complètement réversible par des changements de température, de pression^[114] elle n'implique aucune énergie d'activation et un équilibre est établi très rapidement : la diffusion aussi peut se produire dans les pores de dimension étroites, les cycles d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40 kJ mol^{-1}). Ce type d'adsorption se fait en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour ceux de la deuxième)^[115].

- L'adsorption chimique appelée aussi l'adsorption spécifique ou l'adsorption activée implique des liaisons chimiques. Celle-ci peuvent être covalentes ou ioniques, à celles se produisent lors d'une réaction chimique, et impliquent un transfert d'électrons entre le solide appelé adsorbant et le liquide appelé l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant^[116]. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée donc la chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeur chaleurs de réaction ($200 \text{ à } 400 \text{ kJ mol}^{-1}$). Il y a formation d'une seule couche (monocouche). L'adsorption chimique est souvent plus forte que l'adsorption physique et ce type d'adsorption est difficile à inverser (irréversible).

Il est important de noter que l'adsorption physique et l'adsorption chimique ne sont pas mutuellement exclusives et peuvent coexister dans un système. Dans de nombreux cas, les deux types d'adsorption peuvent se produire simultanément, en fonction des propriétés des molécules adsorbées et de la surface d'adsorption.

Les performances d'un matériau peuvent être déterminées non seulement à partir de critères comme la détermination des cinétiques, des données thermodynamiques et des capacités d'adsorption (incluant les isothermes) mais aussi à partir des études de désorption (régénération)

Tableau 1 : la comparaison entre le phénomène de physisorption et de chimisorption.

| Propriétés | L'adsorption physique | L'adsorption chimique |
|-------------------------|---|---|
| Nature de l'interaction | Les forces de van-der Waals | Des interactions chimiques spécifiques |
| Réversibilité | Généralement réversible | Plus difficile à inverser (irréversible) |
| Forces d'adsorption | Plus faibles | Plus fortes |
| Chaleur d'adsorption | Basse (entre 5 et 40 kJ mol ⁻¹) | Élevée (supérieure à 100 kJ mol ⁻¹) |
| Sélectivité | Non sélective | Plus sélective |

En somme, l'adsorption physique et l'adsorption chimique diffèrent par la nature des forces impliquées, l'énergie d'adsorption, la réversibilité, la sélectivité et la température. Les deux types d'adsorption ont leurs avantages et inconvénients et peuvent être utilisés en fonction des besoins spécifiques de l'application.

I.3.2. Application de l'adsorption

L'adsorption trouve de nombreuses applications pratiques dans divers domaines, telles que : les applications industrielles et environnementales. Voici quelques exemples d'applications courantes de l'adsorption :

- 1- **Séparation de gaz** : l'adsorption est utilisée pour séparer les gaz en fonction de leur affinité pour des matériaux d'adsorption spécifiques. Par exemple, l'adsorption par la zéolite est fréquemment utilisée pour séparer l'oxygène et l'azote de l'air.
- 2- **Purification de l'air** : Des adsorbants tels que le charbon actif sont utilisés dans les systèmes de purification de l'air pour éliminer les polluants atmosphériques tels que les composés organiques volatils (COV), les gaz toxiques et les mauvaises odeurs.
- 3- **Catalyse** : Dans la catalyse hétérogène, les catalyseurs sont souvent des matériaux d'adsorption qui interagissent avec les molécules réactives pour accélérer les réactions chimiques. Les catalyseurs d'adsorption sont utilisés dans de nombreuses applications, telles que la synthèse de produits chimiques et la production d'énergie.
- 4- **Stockage d'énergie (gaz)** : Les matériaux d'adsorption peuvent également être utilisés pour stocker l'énergie sous forme de gaz comprimé ou de chaleur. Par exemple, le charbon actif est fréquemment utilisé pour stocker le méthane sous forme de gaz naturel comprimé.

- 5- **Séparation de produits chimiques** : L'adsorption est également utilisée pour séparer les produits chimiques dans les processus de production industrielle, tels que la séparation des isomères et l'extraction de composés spécifiques à partir de mélanges complexes.
- 6- **Purification de l'eau** : L'adsorption est largement utilisée pour éliminer les contaminants de l'eau potable et industrielle. Des matériaux adsorbants tels que le charbon actif sont utilisés pour piéger et enlever les polluants organiques, les produits chimiques toxiques, les métaux lourds et d'autres substances indésirables de l'eau usées.

Ces exemples ne sont qu'une petite partie des nombreuses applications de l'adsorption. La flexibilité et l'efficacité de ce processus en font une méthode précieuse dans de nombreux domaines scientifiques et industriels.

I.3.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'adsorption est un processus qui implique l'adhésion d'une substance sur la surface d'une autre substance. Les paramètres qui influencent l'adsorption sont décrits en-dessous. Cependant, il faut se rappeler qu'une réaction entre l'adsorbat et l'adsorbant (chimisorption) se superpose parfois à l'adsorption simple par physisorption ^[117].

I.3.3.1. Nature de l'adsorbat

La nature de l'adsorbât, c'est-à-dire l'espèce qui est adsorbée, est importante. Les propriétés de ces espèces chimiques, telles que leur taille, leur polarité, leur charge électrique et leur concentration, peuvent influencer l'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Les substances polaires ont tendance à être adsorbées par des matériaux polaires, tandis que les substances apolaires ont tendance à être adsorbées par des matériaux apolaires. Des interactions spécifiques entre les sites actifs de l'adsorbant et les espèces adsorbées peuvent se produire en fonction de leur compatibilité chimique.

I.3.3.2. Nature de l'adsorbant

La structure et les propriétés chimiques des adsorbats telles que leur polarité, leur taille, leur charge électrique, leur solubilité, et leur affinité pour la surface d'adsorption, jouent un rôle déterminant dans la fixation du substrat et dans l'adsorption. En effet plus la surface de contact est grande et plus la taille de l'adsorbat est petite, cela augmente son pouvoir de rétention. De plus, lorsque le substrat est poreux, cette surface augmente. L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores de l'adsorbant. Il faut que ce matériau possède une porosité

adaptée à la taille de l'adsorbat. Aussi, il faut noter souligner que la chimie de surface des matériaux contrôle le processus d'adsorption, et on peut citer les groupes fonctionnels de surface, le pH de point de charge nulle (pHpzc).

I.3.3.3. Surface spécifique

La surface spécifique appelée aussi l'aire massique du matériau est extrêmement importante pour son efficacité en tant qu'adsorbant. La surface spécifique est une mesure de la surface totale disponible pour l'adsorption par unité de masse d'adsorbant. Elle est généralement exprimée en mètres carrés par gramme ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Une surface spécifique élevée permet au matériau de retenir une plus grande quantité de substances adsorbées. Il a une adsorption proportionnelle. L'utilisation d'un adsorbant dépend de la cinétique d'adsorption et des dimensions de la surface externe des particules. La porosité totale de cette surface peut être augmentée en broyant la masse solide [118].

I.3.3.4. Porosité

La porosité est une caractéristique importante du matériau, car est lié à la répartition de la taille des pores présents dans l'adsorbant. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [119]. La porosité est définie comme le rapport du volume des pores au volume total de l'adsorbant. Elle est généralement exprimée en pourcentage. En général, une porosité élevée est considérée comme un avantage pour le matériau, car elle augmente sa surface spécifique et sa capacité d'adsorption.

I.3.3.5. Température

La température a une grande influence sur la nature l'adsorption (phénomène endothermique ou exothermique), car elle affecte la vitesse à laquelle les molécules se déplacent et interagissent avec l'adsorbant. La littérature a présenté de nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par Ramesh et al [120] pour des adsorbants peu coûteux variés et des différents colorants. En général, de très nombreux résultats notés que, la diminution de la capacité de l'adsorption, lorsque la température est augmentée. En effet, une augmentation de température entraîne, d'une part, une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais également à une désorption plus importante.

I.3.3.6. pH

L'adsorption qui est un phénomène superficiel, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la charge et à la morphologie. La charge de surface nette est conditionnée par l'existence et la nature des groupes fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupes chargés négativement et d'autres groupes chargés positivement. Ces groupes qui sont réagis en permanente avec les ions de la solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. Alors, pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable, mais il a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption, En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des OH^- favorise la neutralisation des charges positives de surface et la charge nette de surface sera négative. Cependant dans le cas contraire (le pH est fort) la charge nette de surface sera positive. Cette évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface et elle est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle) ^[38].

En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

pH < pH_{pzc} : la charge de surface nette est positive.

pH > pH_{pzc} : la charge de surface nette est négative.

I.3.4. Cinétique de l'adsorption :

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide avec des mécanismes. La cinétique d'adsorption décrit l'évolution du processus d'adsorption de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant. Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme processus de purification ^[121].

I.3.4.1. Description des mécanismes d'adsorption

L'interprétation de La dynamique d'adsorption peut-être suivant un mécanisme diffusionnel ou encore à partir d'un traitement cinétique. A partir ces deux interprétations doivent conduire bien évidemment à des vitesses égales pour le processus d'adsorption.

L'adsorption de molécules de soluté initialement présentes en solution (substrat) sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps comprend cinétiquement les étapes importante suivantes :

- **Diffusion externe** : Dans cette étape, les molécules de soluté présentes en solution se déplacent depuis la solution vers la surface de l'adsorbant solide. Ce processus est régi par des phénomènes de diffusion.
- **Diffusion interne** : Une fois que les molécules de soluté ont atteint la surface de l'adsorbant, elles doivent pénétrer à l'intérieur de sa structure poreuse. Cela implique une diffusion interne à travers les pores de l'adsorbant, qui peut être facilitée ou limitée en fonction de la taille des pores et des interactions entre les molécules de soluté et l'adsorbant.
- **La réaction d'adsorption et de désorption** : proprement dite « réaction de surface ou diffusion de surface » ; elle correspond à la fixation des molécules du soluté sur toute la surface du solide. Une (ou plusieurs) de ces étapes peut-être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide , certains auteurs ^[122] considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

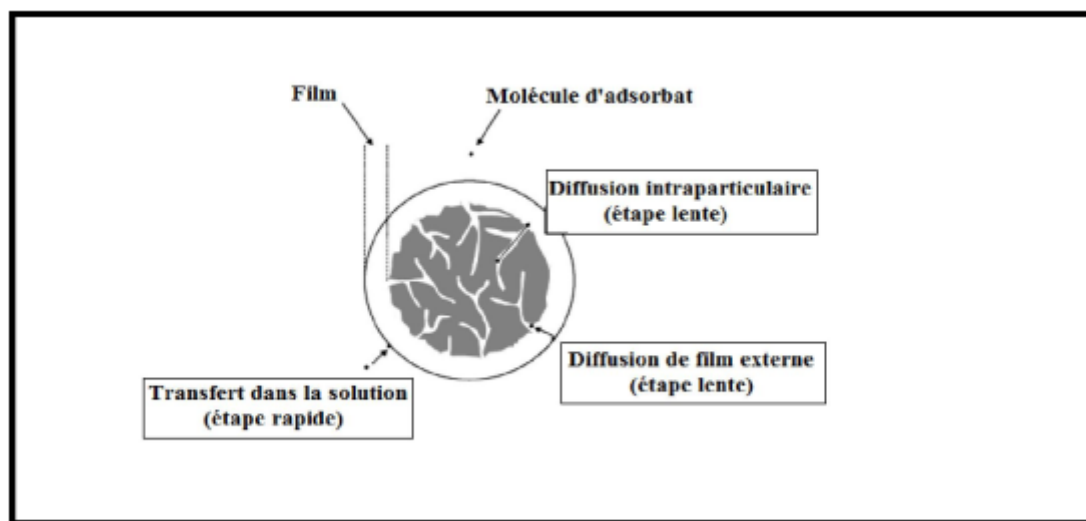


Figure.1. Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif ^[123] .

I.3.4.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Il est important de pouvoir prédire la vitesse à laquelle un soluté retiré de la solution aqueuse est mis en ordre pour concevoir une installation de traitement par adsorption. Différents types de modèles sont utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption dans la littérature. Parmi les modèles de cinétique qui ont été appliqués aux données expérimentales obtenues au processus d'adsorption basés sur :

- Les modèles d'adsorption réactionnels.

- La diffusion : la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

I.3.4.2.1. Modelés d'adsorption réactionnels

I.3.4.2.1.1. Pseudo premier ordre

Le modèle de premier-ordre (modèle de Lagergreen) suggère une vitesse cinétique de premier ordre basé sur la réaction de surface [124][125]. Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité q_t adsorbée à cet instant et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et que l'adsorption est réversible. Ce modèle peut être exprimé comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (13)$$

Dont la forme linéaire s'écrit [126][127]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad (14)$$

Avec

q_e et q_t (mg g^{-1}) Les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et a un temps t , respectivement.

k_1 (min^{-1}) La constante de vitesse de la cinétique de pseudo premier-ordre.

I.3.4.2.1.2. Pseudo-second ordre

Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs, et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

L'équation du modèle est de la forme [126][127] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

L'intégration de l'équation donne [128]:

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (16)$$

Avec

- q_t et q_e (mg g^{-1}) Les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre.
 k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) Constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre.

I.3.4.2.1.3. Modele d'Elovich

L'équation d'Elovich est efficacement utilisée pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles d'adsorbant sont énergétiquement hétérogènes [129]. La linéarité de cette équation donnée par Gupta et col (2006) [130]. Elle dépend de a et b , 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 (g mg^{-1}).

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{b}\right) \ln t_0 \quad (18)$$

Où

- A** La vitesse d'adsorption initiale en ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}$), $t_0 = 1/(a \times b)$ en min et $t \gg t_0$.
B La constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g mg^{-1}).

L'équation peut également s'écrire :

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln t \quad (19)$$

I.3.4.2.2. Modèle de la diffusion intra-particule

Le modèle de Weber et Morris est un modèle basé sur la vitesse de diffusion [131]. On a supposé que si la diffusion intraparticule est engagée dans le processus d'adsorption, alors le tracé l'adsorption en fonction de la racine carrée du temps se traduirait par une relation linéaire. Le modèle peut être représenté par l'équation suivante [132]:

$$q_t = K_d t^{0.5} \quad (17)$$

Avec

- q_t (mg g^{-1}) La quantité de soluté adsorbé à l'instant t .
 k_d La constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

I.3.5. Isotherme d'adsorption

Pour le système solide-liquide, l'équilibre de l'adsorption est l'un des aspects physico-chimiques importants dans la description du comportement d'adsorption. Ce processus est régulièrement étudié par des isothermes pour indiquer la quantité d'adsorbat sur l'adsorbant en fonction de sa concentration résiduelle à température constante dans la phase liquide. Donc l'isotherme d'adsorption est la courbe qui représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre thermodynamique à température constante. L'étude de l'isotherme d'adsorption et de désorption à travers la forme d'isotherme d'adsorption-désorption peut fournir des renseignements qui dépendent aux conditions physicochimiques et à la structure poreuse du solide la forme isotherme. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques ($q_e = f(C_e)$), que l'on nomme isothermes, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en batch [98].

I.3.5.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant définit la quantité d'adsorbat que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées dans la phase liquide ou gazeuse pour une température donnée. Elle est généralement exprimée en unités de masse adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg g^{-1}) par la relation suivante [133] :

$$q_e(\text{mg g}^{-1}) = [(C_0 - C_e) * V(L)]/m(g) \quad (20)$$

Où

- q_e** Capacité d'adsorption d'adsorbant (mg g^{-1}).
- C₀** Concentration initiale d'adsorbant (mg L^{-1}) à $t=0$.
- C_e** Concentration du substrat (mg L^{-1}) à l'instant t du processus d'adsorption.
- V** Volume de la solution (en litre).
- M** Masse d'adsorbant (en g).

L'isotherme d'adsorption du système (adsorbat/adsorbant) est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de q_e en fonction de C_e .

I.3.5.2. Classification des isothermes d'adsorption

Selon l'Union internationale des Chimie pure et appliquée (UICPA), les isothermes d'adsorption peuvent être classés par Giles [134] [97] en quatre types principales nommées : S

(Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 2 illustre la forme de chaque type d'isotherme

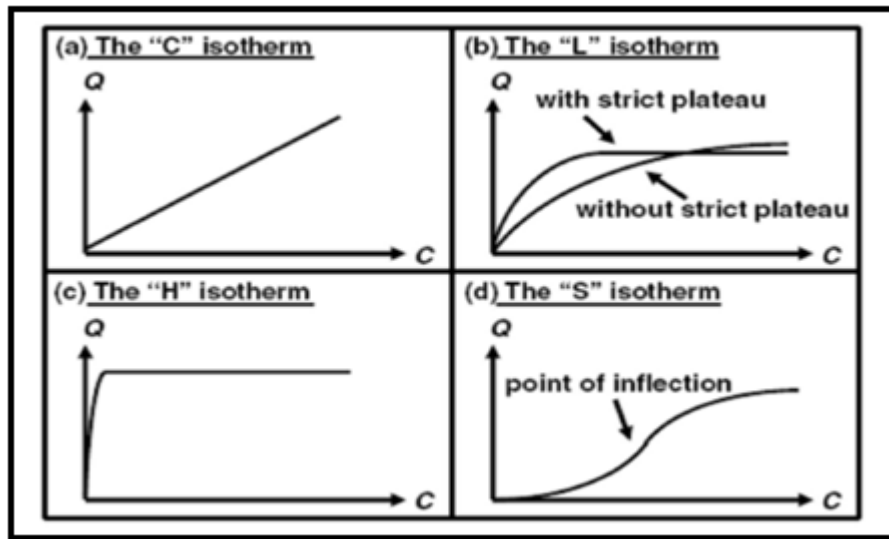


Figure.2. Les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll^[134].

I.3.5.2.1. Isotherme de type C

Les isothermes de classe C se caractérisent par une partition constante des adsorbats pour l'adsorbant jusqu'à un palier. La courbe est une droite passant par l'origine (Figure 2), cette linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que des sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant ^[50].

I.3.5.2.2. Isotherme de type L

Les isothermes de classe L, sont les plus fréquentes correspondrait plutôt aux faibles concentrations en solution. Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et résiduelle en solution décroît quand la concentration augmente ^[135]. L'isotherme est donc concave, caractérisée par une adsorption progressive et régulière avec une augmentation linéaire de la quantité adsorbée. Cette forme d'isotherme suggère une adsorption monocouche sur une surface homogène avec des interactions faibles entre les molécules adsorbées.

I.3.5.2.3. Isotherme de type H

L'isotherme de type H (haute affinité), décrit une forte interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant et représente un cas extrême de type L, où la pente à l'origine est très haute. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande

affinité pour la phase solide telle que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [136][38]. Cette forme d'isotherme suggère une adsorption monocouche sur une surface homogène.

I.3.5.2.4. Isotherme de type S

L'isotherme de type S, également connu sous le nom de sigmoïdalité, définit une adsorption coopérative dans laquelle l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est plus importante que celle entre l'adsorbat et l'adsorbant. La courbe est de forme sigmoïde et présente un point d'inflexion qui indique la présence d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, lorsque la première couche du soluté est adsorbée, puis lorsque l'adsorption d'une ou plusieurs autres couches est favorisée. Les molécules qui ont été adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules [137].

Ces classifications sont basées sur des observations expérimentales et aident à caractériser le comportement d'adsorption d'un matériau ou d'un système spécifique. Il est important de noter que les formes d'isothermes peuvent varier en fonction de nombreux facteurs, notamment la nature du matériau adsorbant, la température et la nature des molécules adsorbées.

I.3.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

A l'équilibre, il y a une distribution définie du soluté entre la phase fluide et solide, qui peut être modélisée. En effet, le modèle physique fournit une relation entre la concentration d'un adsorbat (substance adsorbée) dans une phase gazeuse ou liquide et la quantité adsorbée sur une surface solide [138]. De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isothermes d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre q_e et C_e . Parmi les modèles les plus utilisés figurent les modèles de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (Sips), Redlich –Peterson et Temkin.

Récemment, l'analyse de régression linéaire a été l'une des outils les plus utilisés pour définir la meilleure solution d'adsorption parce qu'il quantifie la distribution des adsorbats, analyse le système d'adsorption et vérifie la cohérence des hypothèses théoriques du modèle isotherme d'adsorption [139]. En raison du biais inhérent créé par la linéarisation, plusieurs fonctions d'erreur ont été utilisées pour combler ce déficit. Parallèlement à l'évolution de la technologie informatique, l'utilisation de la modélisation isothermique non linéaire a été largement utilisée [140].

I.3.5.3.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est applicable aux homogènes adsorption où l'adsorption de chaque molécule adsorbat sur la surface a une énergie d'activation d'adsorption égale [141]. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée Q_{max} liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire). Elle repose sur les hypothèses suivantes [142] :

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

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = q_m * \left[\frac{K * C_e}{1 + (K * C_e)} \right] \quad (21)$$

Avec

- q_e Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹).
 C_e Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg L⁻¹).
 q_m Capacité d'adsorption maximale (mg g⁻¹).
 K Constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (L mg⁻¹).

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir donne :

$$1/q = \left[\left(\frac{1}{q_m} * K \right) * \left(\frac{1}{C_e} \right) \right] + \left(\frac{1}{q_m} \right) \quad (22)$$

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

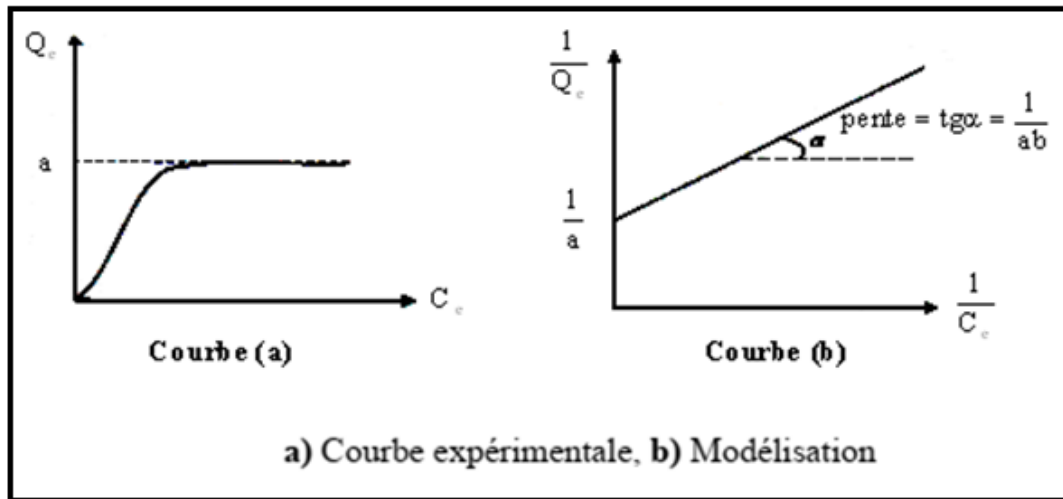


Figure.3. Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.

I.3.5.3.2. Isotherme de Freundlich

En 1906, l'ingénieur allemand Herbert Freundlich a proposé un autre modèle. Le modèle de Freundlich est une équation empirique [143] largement utilisée pour décrire l'équilibre d'adsorption dans des systèmes aqueux. L'expression du modèle isotherme de Freundlich définit l'hétérogénéité de la surface ainsi que la distribution exponentielle des sites actifs et énergies de sites actifs. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_F et $1/n$) et basé sur la relation entre la quantité de composé adsorbé sur la phase solide q_e et la concentration de composé restant en solution C_e . Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (23)$$

Où

- q_e Quantité adsorbée par gramme du solide (mg g^{-1}).
- C_e Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg L^{-1}).
- K_F Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant.
- $1/n$ L'affinité du soluté pour l'adsorbant ; constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques ($n < 1$, généralement entre 0,3 et 0,5).

Les deux paramètres de Freundlich K_F et $1/n$ peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression précédente pour donner :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln} K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad (24)$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

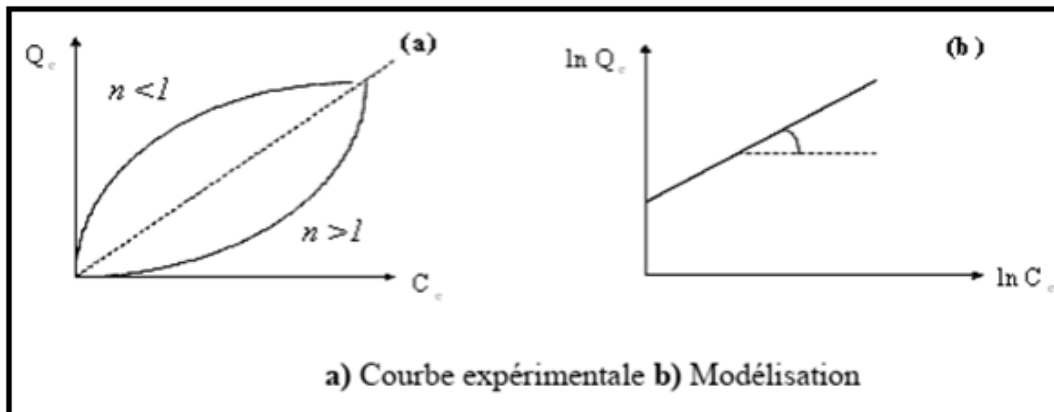


Figure.4. Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.

I.3.5.3.3. Isotherme de Sips

La combinaison des modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich a entraîné la formation du modèle d'isotherme de Sips, qui est déduit pour prédire l'hétérogénéité des systèmes d'adsorption ainsi que pour contourner les limitations associées à l'augmentation des concentrations de l'adsorbé du modèle Freundlich [144]. Il a été proposé par le chimiste américain Elliott D. Sips en 1946.

Ceci, à son tour, conduit à la production d'une expression qui a une limite finie à haute concentration. Le modèle de Sips a la validité de localiser l'adsorption sans interaction adsorbé-adsorbé [145]. L'équation de Sips est donnée par l'expression linéaire et non linéaire suivante :

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}} \quad (24)$$

Et

$$\beta_s \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right) + \ln(a_s) \quad (25)$$

Où

K_s La constante du modèle d'isotherme de Sips ($L g^{-1}$).

β_s L'exposant de l'isotherme de Sips et la constante du modèle d'isotherme de Sips ($L g^{-1}$).

I.3.5.3.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Le modèle isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R) est un autre modèle empirique qui a été initialement formulé pour processus d’adsorption suivant un mécanisme de remplissage des pores. Il est généralement appliqué pour exprimer le processus d’adsorption se produisant sur des surfaces homogènes et hétérogènes [146].

L’expression non linéaire du modèle isotherme Dubinin–Radushkevich peut être illustrée comme Equation suit :

$$q_e = q_m \exp(-K\varepsilon^2) \quad (26)$$

Alors que la forme linéaire est :

$$\ln q_e = \ln q_m - K\varepsilon^2 \quad (27)$$

Avec $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ et $E = (2B)^{-1/2}$.

Où

- ε Le potentiel de Polanyi.
- K La constante de Dubinin-Radushkevich.
- R La constante de gaz parfait (8,31 J mol⁻¹ k⁻¹).
- T La température absolue.
- E L’énergie d’adsorption moyenne.

I.3.5.3.5. Isotherme de Temkin

À l’origine, le modèle d’isotherme de Temkin tient compte des effets des interactions directes adsorbat sur le processus d’adsorption. On suppose également que la chaleur d’adsorption (ΔH_{ads}) de toutes les molécules de la couche diminue linéairement en raison de l’augmentation de la couverture de la surface [147].

La modèle non linéaire du isotherme de Temkin est donnée par l’équation [148]:

$$q_e = B \ln(A_T C_e) \quad (28)$$

L’équation est aisément linéarisable à :

$$q_e = (RT/K_T) \ln A_T + (RT/K_T) \ln C_e \quad (29)$$

En traçant q_e en fonction de $\ln C_e$, les constantes A_T et K_T peuvent être obtenues. D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption

I.3.6. Paramètre thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques reflètent la faisabilité et le caractère spontané d'un processus d'adsorption. Des paramètres notamment le changement d'énergie libre ($\Delta_{ads}G_T$), le changement d'enthalpie ($\Delta_{ads}H_T$) et le changement d'entropie ($\Delta_{ads}S_T$) peuvent être estimés à partir des variations des constantes d'équilibre avec la température. Ces paramètres thermodynamiques sont souvent utilisés pour caractériser l'adsorption et comprendre les mécanismes. Ils peuvent être déterminés expérimentalement ou calculés à l'aide de modèles théoriques et de simulations numériques. Pour estimer les constantes thermodynamiques en utilisant les équations suivantes ^[149]

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (30)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (31)$$

Ensuite, à partir de l'équation précédente les paramètres thermodynamiques, ΔH° et ΔS° sont déterminés, issus de l'équation suivante qui est couramment appelée équation de Van 't Hoff :

$$\ln K_L = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad (32)$$

Où

- ΔH° Variation d'enthalpie standard de la réaction ($J \text{ mol}^{-1}$).
- ΔS° Variation d'entropie standard de la réaction ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
- $\Delta_{ads}G_T^\circ$ Energie libre standard de Gibbs de la réaction ($J \text{ mol}^{-1}$).
- R Constante des gaz parfaits ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
- T Température (K).
- K Constante d'équilibre de la réaction, rapport entre la concentration adsorbée et la concentration en solution à l'équilibre.

Chapitre II

**Préparation des charbons actifs par
activation phosphorique et
caractérisation de la chimie de surface et
de la texture poreuse**

En général, la synthèse du charbon actif poreux dépend de la procédure d'activation et de la nature des matières premières^[150]. Dans le processus d'activation chimique, les étapes de carbonisation et d'activation se produisent simultanément^[116], Il présente de nombreux avantages par rapport à l'activation physique, notamment un temps de traitement court, une basse température d'activation, un rendement élevé et un développement accru de la surface mésoporeuse^[117]. Cela est réalisé par pyrolyse de précurseurs en présence d'un agent d'activation chimique tel que l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH), entre autres. De plus, l'acide phosphorique est couramment utilisé pour la préparation de charbon actif adsorbant à partir de matériaux lignocellulosiques, ce qui offre la possibilité de développer du charbon actif microporeux et ou mésoporeux avec une surface spécifique en fonction de la température d'activation. H_3PO_4 présente plusieurs avantages, qui sont mentionnées dans le chapitre I, partie II^[17].

II.1. Matières premières

Les déchets de palmier, notamment les fibres du tronc de palmier (Figure 1), qui se présentent sous forme solide. Une fibre de tronc de palmier est généralement longue, fine et fibreuse. Elle peut varier en couleur, allant du beige au brun, en fonction de la maturité de la plante et de son traitement. Les fibres de palmier sont souvent tissées ou utilisées pour fabriquer des produits artisanaux, des meubles, des nattes et d'autres objets en raison de leur résistance et de leur durabilité.

Les fibres des troncs des palmiers ont été récupérées de la région d'El-Oued en sud est Algérien et ont été utilisés comme matière première pour la production de charbons actifs. Elles ont été découpées manuellement en petits morceaux, puis broyées à l'aide d'un broyeur à disque afin d'obtenir des particules dont le diamètre est inférieur à 800 μm . Par la suite, ces particules ont été lavées à plusieurs reprises avec de l'eau du robinet puis avec de l'eau distillée, ce processus visant à éliminer les impuretés telles que la poussière et les substances hydrosolubles. Ensuite, les particules ont été séchées à 50 °C pendant 48 h afin de réduire leur taux d'humidité. Après le séchage, elles ont été de nouveau tamisées manuellement pour obtenir un diamètre uniforme



Figure 1. Aspect visuel d'une fibre du tronc de palmier.

II.1.1. La préparation des charbons actifs à partir de la fibre du tronc de palmier

Les fibres du tronc de palmier ont été imprégnées d'une quantité de poids calculée (par la densité multipliée par le volume et le pourcentage) du solution aqueuse d' H_3PO_4 , pendant 24 h sous air, avec un taux d'imprégnation différent (X_p , % en poids) de 30, 60, 100 et 150 %, respectivement dénommés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150, où X_p est défini comme le pourcentage résultant du rapport de 100 fois le poids de H_3PO_4 (g) sur le poids du précurseur (g de fibres de tronc de palmier séchées) pour obtenir des charbons actifs à porosité variable. Les échantillons ont été traités thermique à 450 °C sous air.

$$X_p\% = \left[\frac{\text{masse du } H_3PO_4 \text{ (g)}}{\text{masse du précurseur (g)}} \right] * 100 \quad (1)$$

Les fibres du tronc de palmier ont été lavées avec l'eau distillée, séchées à 110 °C durant 24 h, et imprégnées pendant 24 h avec des solutions d'acide phosphorique (100 mL) pour former des suspensions (des barbotines), puis séchées dans une étuve à 110 °C pendant 24 h. Les échantillons ont été calcinés sous air, pendant 1 h à 450 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C min⁻¹. L'acide phosphorique résiduel a été éliminé des échantillons par lavage avec de l'eau distillée bouillant jusqu'à ce qu'aucun ion phosphate ne soit pas détecté dans l'eau. La Figure 2 illustre la méthode de préparation des différents charbons actifs (CAPs) par activation thermochimique à l'aide phosphorique. L'eau de lavage des échantillons est analysée à l'aide d'un pH-mètre pour confirmer l'absence de particules de phosphate résiduelles. La confirmation a été obtenue lorsque le pH s'est stabilisé à 6. Après un séchage les échantillons pour 110 °C pendant 5 h, Les matériaux finaux ont été broyés et tamisés pour obtenir des particules de diamètre inférieur à 80 μ

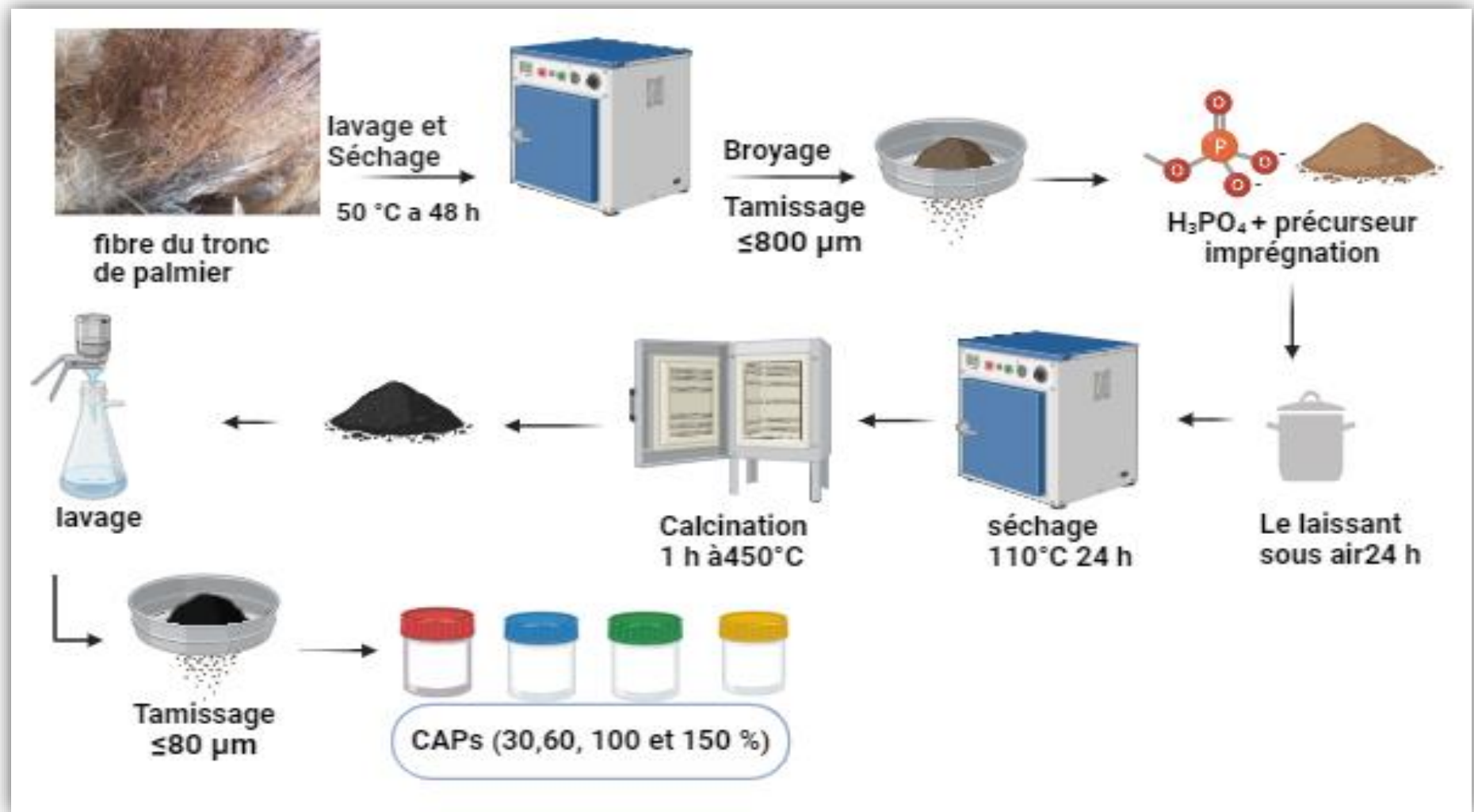


Figure. 2. Illustration de méthode de préparation des différents charbon actifs (CAPs), par activation thermo-chimique à l'acide phosphorique.

Le rendement de la préparation des charbons actifs, défini comme le rapport du poids des charbons actifs après thermoactivation, lavage et séchage (w_1) sur le poids des fibres de tronc de palmier secs (w_0), est donné par l'équation (2) :

$$\text{rendement} (\%) = (W_1/W_0) * 100 \quad (2)$$

Où

W_1 La masse après thermoactivation.

W_0 La masse du précurseur.

Le terme "burn-off" désigne le pourcentage de perte de poids résultant du processus de thermoactivation, comme exprimé dans l'équation (3) :

$$\text{burn - off} (\%) = 100 - \text{rendement} \% \quad (3)$$

II.1.2. Le rendement de la production et perte de masse «burn-off» de la thermoactivation

Le rendement de la préparation des charbons actifs est défini en -dessus (équation 2) comme le rapport entre le poids du charbon actif obtenu (W_1) et celui des fibres sèches du tronc de palmier (W_0), (l'équation 2). Le Burn-off (la perte de masse) est étudié pour les fibres du tronc de palmier non imprégnées et imprégnées à l'acide phosphorique, ce Burn-off résulte à l'étape thermoactivation.

Les rendements de production des charbons actifs sont supérieurs à celui de la simple thermoactivation de la même matière première ce qui indique l'activation thermochimique résulte d'une réaction entre l'agent activant (H_3PO_4) et la matière première (fibres de tronc de palmier) qui limite la perte en matière volatile. Comme prévu, les charbons actifs poreux présentent des teneurs en carbone et en cendres plus élevées ainsi que des teneurs en oxygène et en hydrogène plus faibles par rapport à la matière première, comme en témoignent les résultats de la microanalyse EDS présentés dans le tableau 2 pour différentes concentrations d'acide sur les composants lignocellulosiques tels que cellulose et la lignine. Ces différences constituent un facteur primaire du processus d'activation ^[151], dont les mécanismes principaux sont la dépolymérisation, la déshydratation et la redistribution des biopolymères constitutifs, conduisant à la transformation des matériaux lignocellulosiques en carbone, nécessitant l'évolution des atomes d'oxygène (O) et d'hydrogène (H) en CO_2 , CO , H_2O , CH_4 ... En conséquence, cela favorise la conversion de composés aliphatiques en composé

aromatiques [65]. Le rendement de production d'activation et la perte de matière dépendent de cette transformation du carbone.

Dans le Tableau 1, le rendement diminue avec l'augmentation du rapport d'imprégnation de 72 %, 52 %, 40 % et 25 %, respectivement pour CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150, ce qui signifie que la surface spécifique augmente avec le développement du volume poreux total comme indiqué dans le Tableau 4 (chapitre II.2.2.1). Le rendement le plus bas de 25 % (75 % de perte de matière) était pour CAP150. Le rapport d'imprégnation le plus élevé conduit à une augmentation de la combustion du carbone par l'excès de H_3PO_4 élargissant les pores microporeux en mésoporeux. Il est approprié de supposer que le P_2O_5 (formé par la déshydratation de H_3PO_4) se comporte comme un oxydant qui peut réagir avec le carbone en réduisant le pourcentage de formation de nouveaux pores. La différence dans la variation de la teneur en matières volatiles du charbon actif thermochimiquement ne dépend pas uniquement de la température de traitement thermique [152], mais également des autres conditions d'imprégnation [153].

La "perte de la matière" des matériaux (CAPs) augmente de manière linéaire avec le volume poreux total et non avec de la surface totale de BET, confirmant que ce volume est directement lié de façon étroite à la perte de poids de la matière due aux réactions thermoactivation du tronc de fibre de palmier (Figure 3).

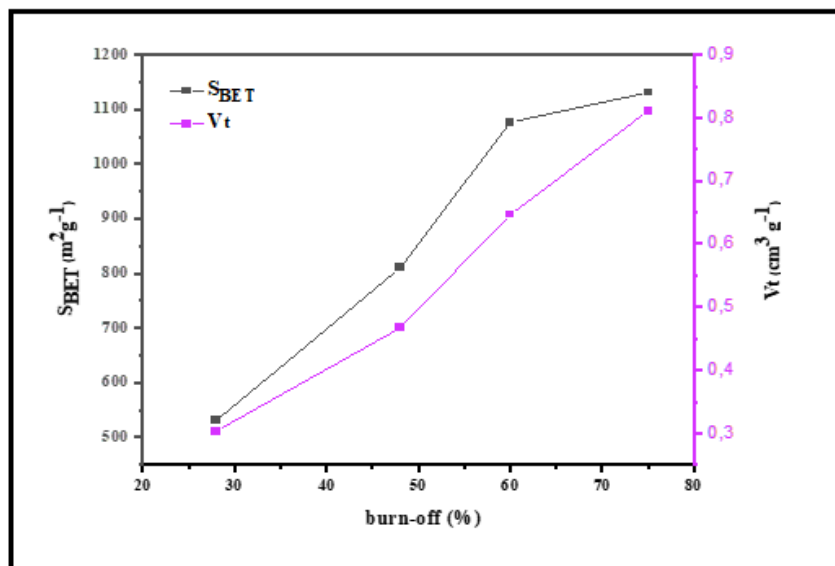


Figure.3. L'évolution de la surface totale de BET (S_{BET}) et du volume poreux total (V_t) en fonction de la perte de masse « Burn-off ».

Tableau.1. Le rendement de production et de la perte de masse (« Burn-off ») des CAPs de l'activation thermochimique en fonction du taux d'imprégnation en acide phosphorique.

| Taux d'imprégnation de H ₃ PO ₄ Xp (poids %) | CAP30 | CAP60 | CAP100 | CAP150 |
|--|-------|-------|--------|--------|
| Le rendement de production de charbon actif (%) | 72 | 52 | 40 | 25 |
| La perte de masse (Burn-off) % | 28 | 48 | 60 | 75 |

II.2. Caractérisation des charbons actifs

II.2.1. Caractérisation physicochimique

II.2.1.1. Analyse élémentaire et structure morphologique

Les teneurs en C, H, N, O, S et P (% de masse) des charbons actifs ont été mesurées par analyse élémentaire au "La Section d'analyse PTAPC de Laghouat. Les surfaces des échantillons de charbon actif bien lavés et secs ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS).

Le Tableau 2 et les spectres figure 5 montrent la microanalyse-EDS (dispersion d'énergie des rayons X) des CAPs qui contiennent principalement du carbone (~66 - ~86 %), d'oxygène (~28 - ~13 %), des quantités limitées d'azote (0,29 - 1,44 %) et de phosphore (0,09 - 0,68 %), ainsi que des traces d'autres éléments tels que le magnésium (Mg), le sodium (Na), l'aluminium (Al) et le silicium (Si) présents dans CP0 et CAP150 (seulement pour Mg et Si), provenant du précurseur en bois. Les éléments oxygène, azote et hydrogène ont été identifiés comme étant importants en surface des charbons actif en raison de leur capacité à se lier avec d'autres éléments ^[13]. À mesure que le rapport d'imprégnation augmente, la teneur en carbone augmente, tandis que la teneur en oxygène diminue, passant de 28 % pour CP0 à 13,5 % pour CAP150. Les CAPs (Tableau 2) contiennent la plus grande quantité de carbone et une quantité relativement élevée d'oxygène, et la plus faible quantité d'hétéroatomes (par exemple ≤1,44 % de N et ≤0,09 de S). Par conséquent, leurs surfaces légèrement plus acides.

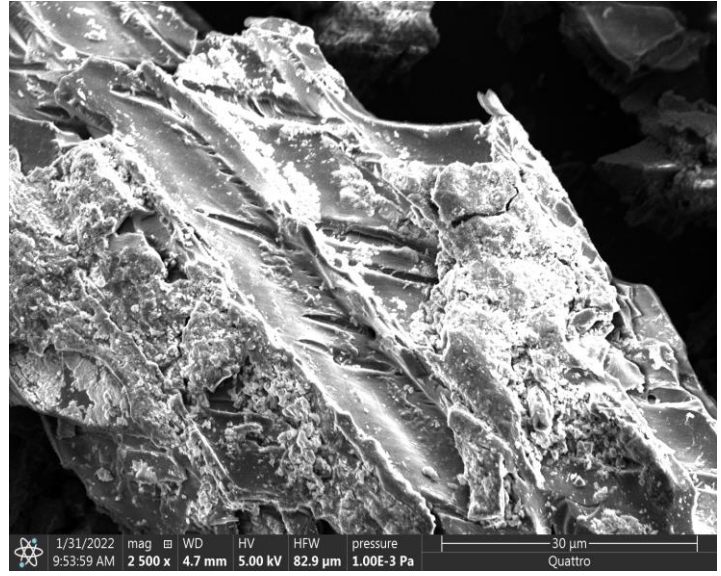
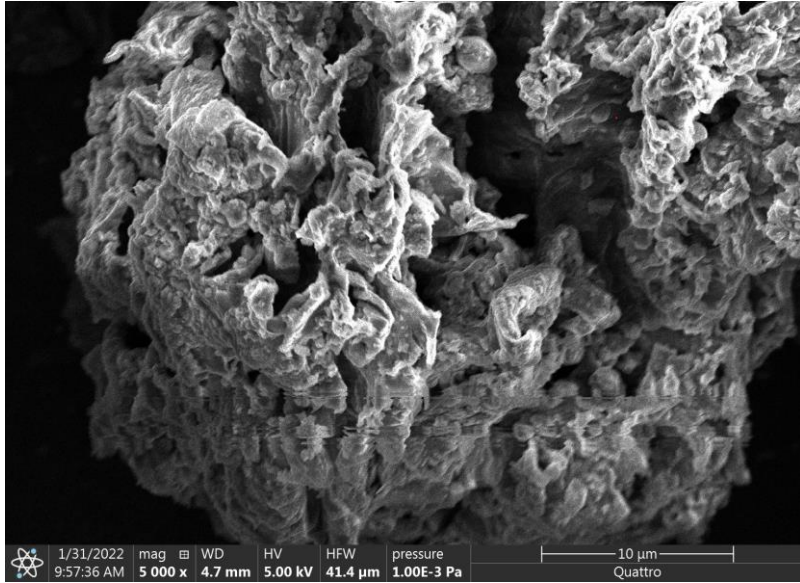
Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface des charbons actifs préparés aux taux d'imprégnation de 30, 60, 100 et 150 % sont illustrées dans la Figure 4. La surface de CP0 présente une forme bouclée, densément compacte, sans pores, sans cavités internes causées par la présence de cellulose, d'hémicellulose et de lignine dans la matière première et sans aucune fissure. Parmi les trois fractions de matériaux lignocellulosiques, la lignine est considérée comme le principal composant de la biomasse lignocellulosique responsable du processus d'adsorption ^[87].

Cependant, comme on peut le constater, la surface des CAPs est devenue rugueuse, et quelques pores irréguliers ont commencé à se former en raison de l'élimination des matériaux volatils lors de la carbonisation. Selon les résultats obtenus par BET, ainsi que le changement de concentration en acide phosphorique avec une pénétration profonde dans la structure carbonée et une température de 300 à 450 °C, cela entraîne l'élargissement des pores dans le charbon actif, augmentant ainsi sa surface spécifique [154] de 42,32 à 1130,60 m² g⁻¹. Elles montrent une surface relativement hétérogène.

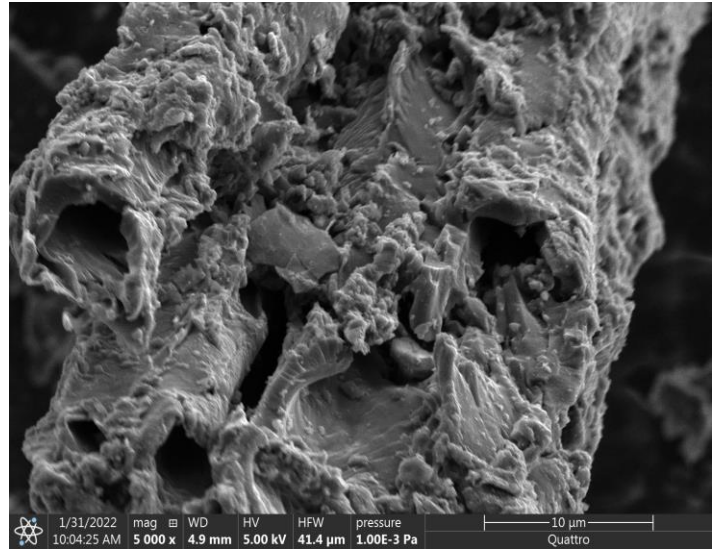
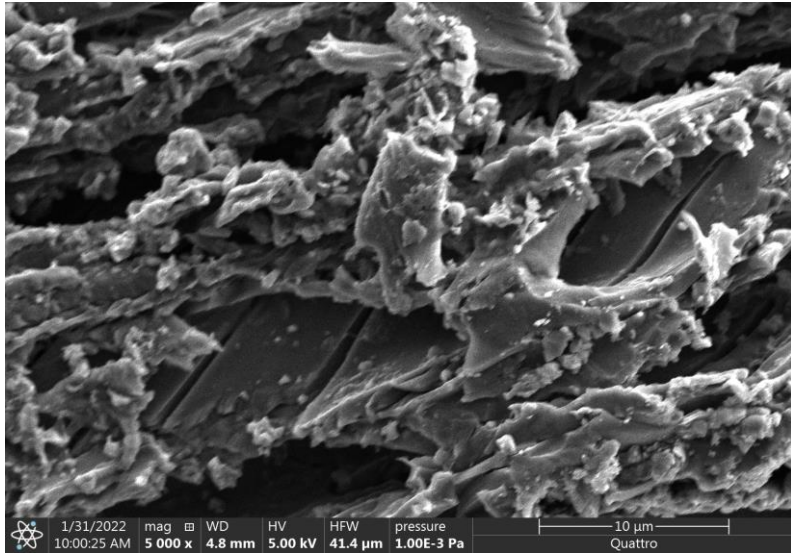
Tableau.2. Les résultats de l'analyse élémentaire de CAPs (% massique).

| Elément (%) | CP0 | CAP30 | CAP60 | CAP100 | CAP150 |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| C | 65,69 | 77,32 | 83,37 | 83,11 | 85,29 |
| N | 0,46 | 0,29 | 1,44 | 1,30 | 0,39 |
| O | 28,26 | 22,00 | 14,41 | 15,21 | 13,52 |
| P | 0,09 | 0,35 | 0,68 | 0,33 | 0,32 |
| S | 0,19 | 0,05 | 0,09 | 0,04 | 0,05 |
| Na | 0,81 | - | - | - | - |
| Mg | 0,71 | - | - | - | 0,26 |
| Al | 0,47 | - | - | - | - |
| Si | 0,89 | - | - | - | 0,17 |

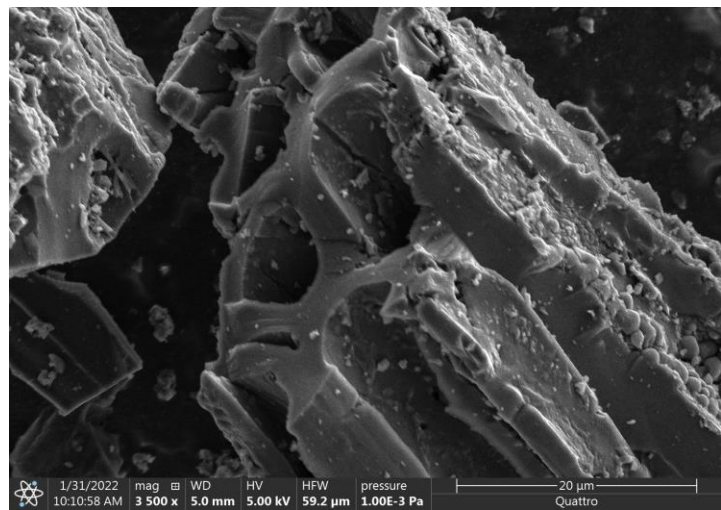
Sur les images au MEB, les CAPs sont agrandis jusqu'au diamètre des pores de manière continue, le volume augmente en forme de tunnel et en structure alvéolaire globale comme on le trouve dans le CAP60, et de nouveaux pores sont créés en raison de la réaction entre le carbone et l'agent d'activation comme le montrent les images.



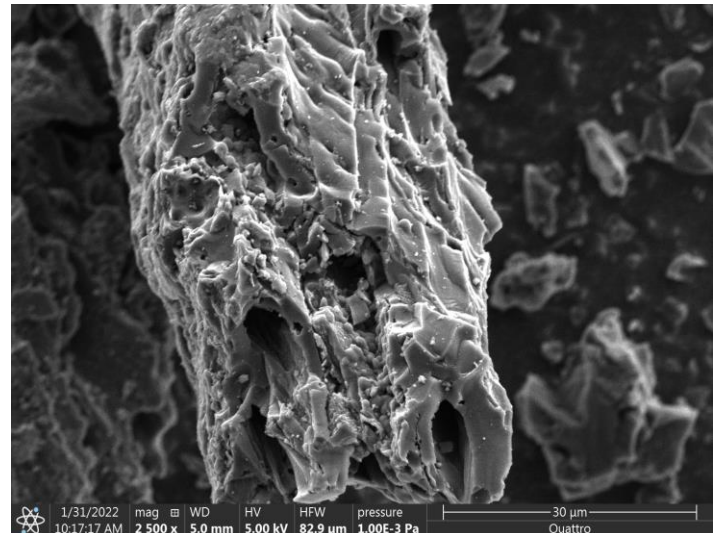
CP0%



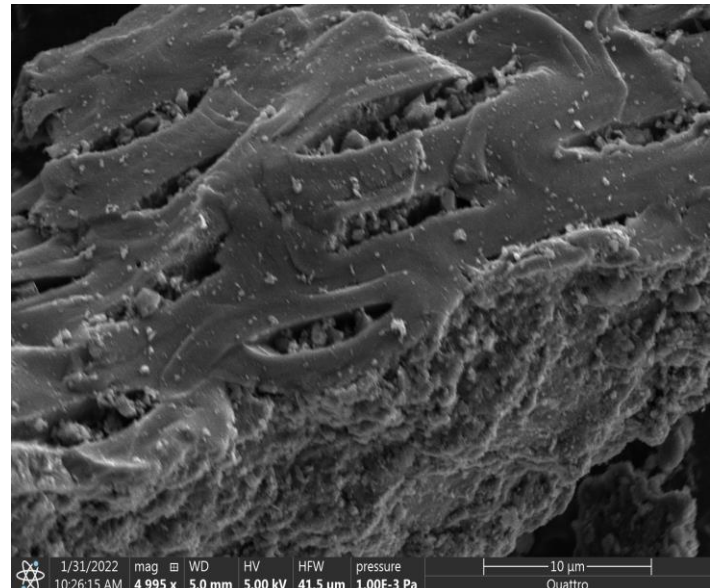
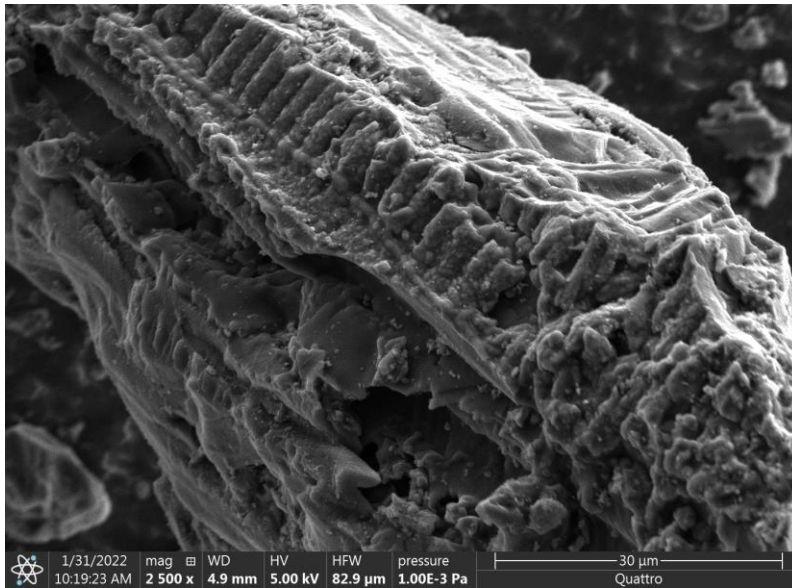
CAP30%



CAP60%

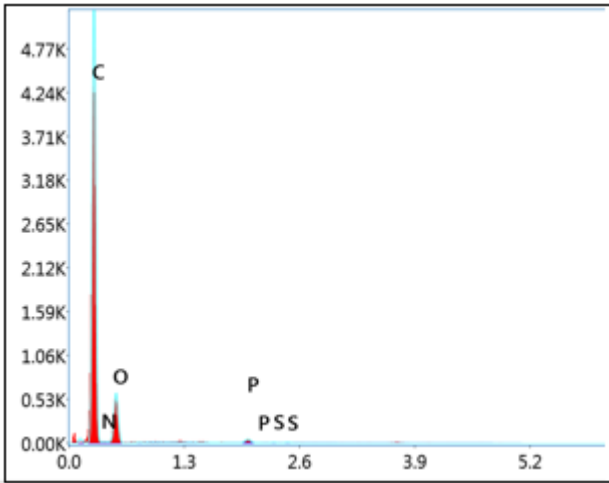


CAP100%

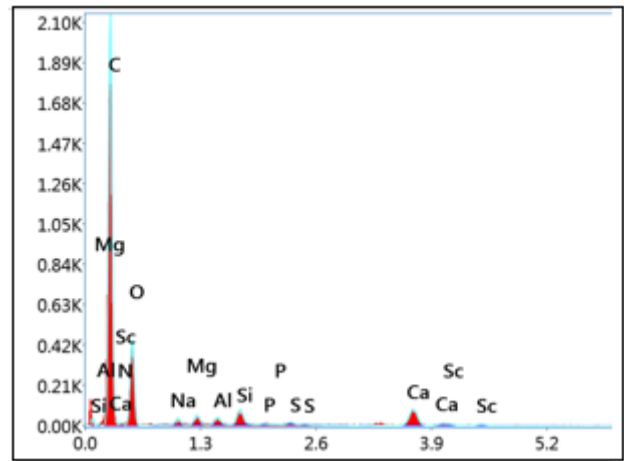


CAP150%

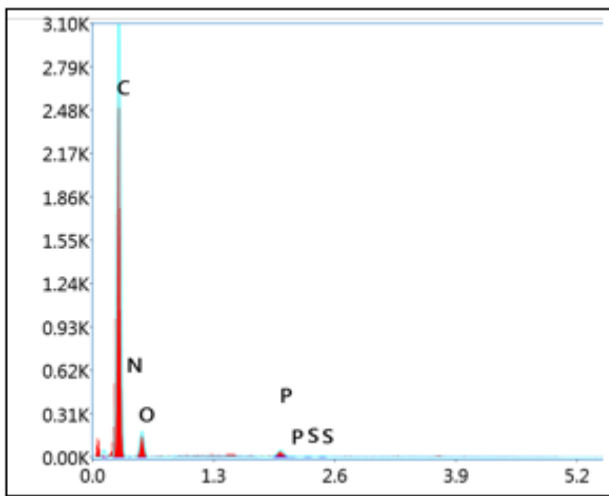
Figure.4. Images MEB des charbons actifs préparés CP0 (a), CAP30 (b), CAP60 (c), CAP100 (d) et CAP150 (e).



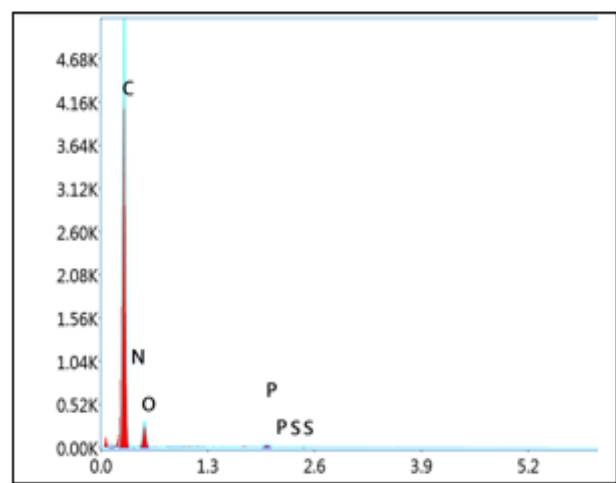
CAP30(b)



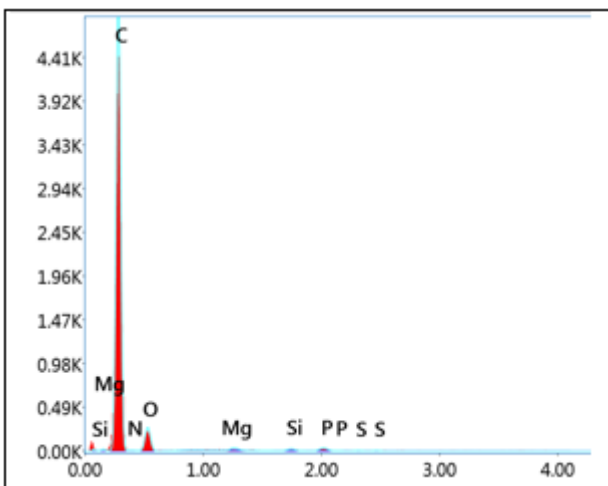
CP0(a)



CAP60(c)



CAP100(d)



CAP150(e)

Figure.5. Spectre EDS à (Intensité en coups par seconde en fonction de l'énergie en keV) des CP0 (a), CAP30 (b), CAP60 (c), CAP100 (d) et CAP150 (e).

II.2.1.2. Le pH des charbons actifs, le pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) et les groupes fonctionnels de surface

Le pH de tout charbon actif est déterminé en mesurant la suspension résultante dans laquelle une masse 0,5 g de l'adsorbant est mélangé à un volume de 12,5 mL d'eau distillée. Cette suspension a été chauffée à ébullition puis refroidie à température ambiante, après quoi le pH a été mesuré.

La détermination du pH_{PZC} a été effectuée en utilisant la méthode de dérive du pH ^[155]. Pour se faire, une suspension de charbon actif (0,15 mg) a été préparée dans une solution aqueuse de NaCl (50 ml à 0,01 mol L⁻¹). Le pH de cette suspension a été ajusté à différentes valeurs initiales d'affilée, entre les valeurs 2 et 12. Cette suspension a ensuite été agitée pendant 72 h consécutives, et à l'issue de cette durée, le pH_{final} a été mesuré et enregistré en fonction du pH initial. Où le pH_{final} correspond à la valeur pour laquelle le pH final est égal au $\text{pH}_{\text{initial}}$ (c'est-à-dire le point où la courbe du pH_{final} en fonction du pH initial croise la droite où le $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$) ^[156].

La méthode de neutralisation sélective ou titrage de Boehm consiste à neutraliser les groupes oxygénés en fonction de leur force acide sur le charbon actif ^[81] et à estimer la quantité de groupes basiques dans le matériau ^[157]. Dans cette étude, des groupes fonctionnels de surface carboxyliques (R-COOH), lactone (R-OCO), phénol (Ar-OH), carbonyles ou quinone (RR'C=O) et les groupes basiques ont été déterminés. Quatre réactifs basiques différents ont été utilisés : hydroxyde de sodium (NaOH), éthoxyde de sodium (NaOC₂H₅), carbonate de sodium (Na₂CO₃) et bicarbonate de sodium (NaHCO₃). Les groupes fonctionnels ont été quantifiés en supposant que NaOC₂H₅ a réagi avec tous les groupes, NaOH n'a pas réagi avec les groupes de RR'C=O, Na₂CO₃ ne réagit pas avec les groupes de RR'C=O et de R-OH, et que NaHCO₃ réagit seulement avec des groupes R-COOH. Pour déterminer la présence de groupes basiques dans le matériau, le charbon actif a été titré avec de l'acide chlorhydrique (HCl). Dans l'expérience, environ 0,15 g d'échantillons (CAPs) ont été agités dans un flacon en polyéthylène fermé avec 5ml d'une solution aqueuse de réactif 0,01 mol L⁻¹ (NaOC₂H₅, NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, ou HCl). À la température ambiante 25 °C, les mélanges ont été agités pendant 48 h à une vitesse constante de 300 t min⁻¹. Après cela, les suspensions ont été filtrées à l'aide de papiers filtres.

Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés, des titrages en retour du filtrat (10 mL) ont été titrés avec HCl (0,01 mol L⁻¹). Les teneurs en groupes basiques ont été également

déterminées par le titrage en retour du filtrat par NaOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) après agitation du charbon actif (150 mg) dans HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) pendant 48 h.

La Figure 6 illustre le graphique de la variation du $\text{pH}_{\text{initial}}$ en fonction du pH_{final} intercepte la ligne droite $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ pour chaque échantillon de charbon actif, à partir duquel les pH_{PZC} sont déduits. La valeur du pH et la teneur en groupes fonctionnels oxygénés du charbon actif (CAPs) obtenues par titrage par la méthode « Boehm » sont présentées dans le tableau 3.

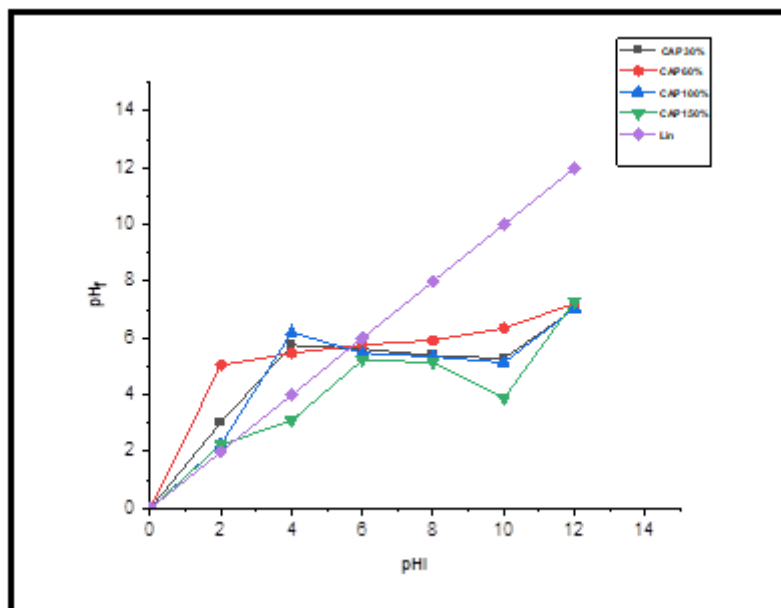


Figure.6. L'évolution du pH final en fonction du pH initial : la méthode de dérive de pH ; CAP30(▼), CAP60 (▲), CAP100 (●), CAP150 (■) et ligne droite (◆).

La valeur du pH_{PZC} des charbons actifs préparés diminue légèrement avec l'augmentation du rapport d'imprégnation, tandis que le contenu total des groupes oxygénés, (tableau 3) obtenu par titrages Boehm, diminue également. Les valeurs du pH_{PZC} ont tendance à devenir acides à mesure que le rapport d'acide phosphorique augmente de CAP30 à CAP100. Le CAP150 présente une nature neutre en accord avec sa faible teneur en oxygène par rapport aux autres charbons actifs préparés, ce qui peut être attribué à l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique à un certain niveau, entraînant une diminution de la teneur en oxygène en surface (tableau 3). Les titrages de type "Boehm" des CAPs dans le tableau 3 montrent une corrélation entre les groupes en surface et le rapport d'imprégnation. Lorsque le rapport d'imprégnation en acide phosphorique augmente de CAP30 à CAP150, les quantités de groupes phénoliques et carboxyliques diminuent, ce qui est également confirmé par le tableau montrant une réduction des groupes basiques, confirmant leur caractère basique. Les CAP30, CAP60 et

CAP100 contiennent principalement des groupes phénoliques et carboxyliques, ce qui explique leur caractère légèrement acide (tableau 3).

Comme le montre le Tableau 3, les charbons actifs présentent des potentiels zêtas négatifs. Les potentiels zêtas négatifs peuvent provenir de groupes fonctionnels acides, par exemple des groupes carboxyles et hydroxyles phénoliques à la surface des charbons actifs.

Tableau.3. La caractéristique chimique de la surface des charbons actifs.

| Elément (%) | CAP30 | CAP60 | CAP100 | CAP150 |
|--|---------|---------|---------|---------|
| Groupes Carboxyliques ($m_{eq} g^{-1}$) | 0,0075 | 0,0065 | 0,007 | 0,0055 |
| Groupes Lactonique ($m_{eq} g^{-1}$) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Groupes Phénolique ($m_{eq} g^{-1}$) | 0,017 | 0,019 | 0,014 | 0,009 |
| Groupes oxygénés totales ($m_{eq} g^{-1}$) | 0,0245 | 0,0255 | 0,021 | 0,0145 |
| Groupes basiques totales ($m_{eq} g^{-1}$) | 0,091 | 0,089 | 0,094 | 0,09 |
| pHpzc | 5,77 | 5,61 | 5,58 | 7,22 |
| pH | 5,33 | 5,95 | 4,16 | 5,30 |
| Potentiels zêtas | -60,698 | -66,984 | -57,939 | -58,145 |

II.2.1.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Le comportement des courbes ATG avec une étape de chauffage des CAPs, tel qu'illustré dans la Figure 7, montre trois étapes : la première se situe en dessous de 150 °C et la perte de masse est due à la déshydratation des matériaux, telles que les molécules d'eau physisorbées dans les micropores et mésopores. Produite par des réactions, cette perte de poids est supérieure à 8 % pour CP0, atteint 15 % pour CAP30 et égal à 19 % pour CAP100 et CAP150.

La deuxième étape ($250 < T < 550$ °C), qui correspond à la carbonisation primaire. Cette étape montre une perte de masse plus élevée (~75 %) due aux matières volatiles principales et à l'élimination du goudron à 450° C, ce qui peut également être interprété en termes de décomposition des groupes de surface oxygénés. Dans la troisième étape $T > 550$ °C, la diminution de masse est due à la carbonisation des fibres de palmier, le matériau est presque entièrement carbonisé (perte de masse de 82 - 90 %), ce qui confirme également que la pyrolyse du précurseur sans imprégnation n'est pas significative en termes de rendement de production de carbone. Cependant, les courbes de perte de masse des fibres de palmier séchées et imprégnées avec différents rapports d'imprégnation sont déplacées vers des températures plus élevées [157].

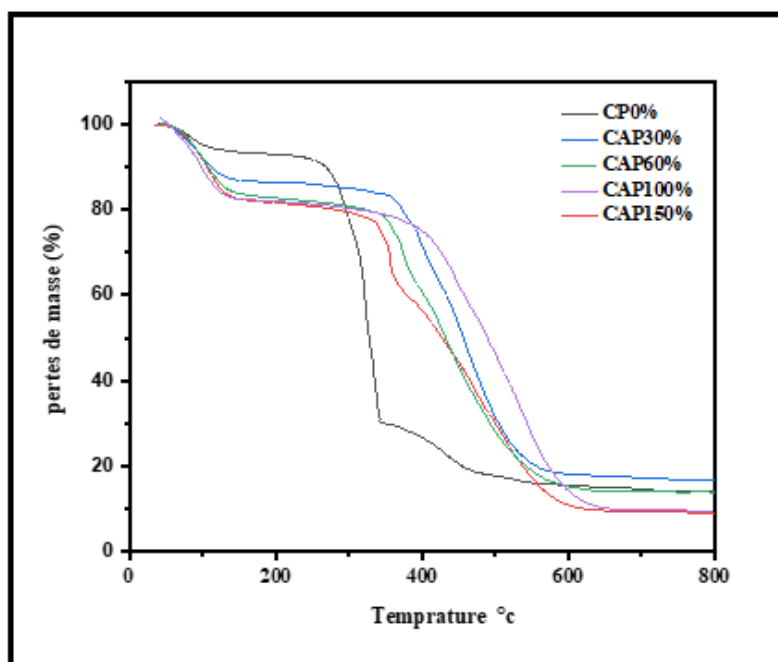


Figure.7. La perte de masse (%) en fonction de la température (T °C) obtenues par ATG pour les charbons actifs.

II.2.1.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Pour déterminer l'effet de l'activation thermochimique avec l'acide phosphorique à 450 ° C, la présence d'impuretés métalliques a conduit à une phase carbonée purement amorphe ou à une graphitisation s'est également produite. La précurseur de fibre du tronc de palmier (FTP) a été analysée par diffraction des rayons X (DRX), qui est une méthode fondamentale pour évaluer la structure d'empilement du carbone [158]. La Figure 8 montre les diffractogrammes obtenus.

Nous avons observé que les spectres de DRX des charbons actifs CAPs présentent quelques pics étroits et nets d'intensité élevée. Les charbons activés présentent des profils de diffraction avec des pics larges et nets qui indiquent une structure amorphe, ce qui est une propriété précieuse pour un matériau hautement poreux. La structure amorphe de CP0 est due à la forte teneur en hémicellulose et en lignine [159]. La réduction de la structure amorphe a été observée lors de la préparation des CAPs en raison de l'exposition de l'hémicellulose et de la lignine de précurseur à des rapports d'imprégnation élevées [160]. Nous avons observé que le motif de l'échantillon présente deux larges pics de faible intensité à 2θ , s'étendant de 17° à 30° et de 38° à 46° . Ces pics correspondent aux réflexions caractéristiques des plans (002) et (100) dans le cas des matériaux carbonés graphitisés [161][162][163]. Ces pics démontrent une structure en couches partiellement graphitiques des CAPs. Cependant, ces réflexions présentent une forme

large et asymétrique de faible intensité, indiquant un mélange de différentes phases graphitiques et de phases de carbone amorphe (non ordonnées), créant ainsi une matrice mixte [164]. Ces résultats révèlent qu'une phase carbonée graphitique peut être produite à partir de sources de carbone renouvelables, telles que la biomasse, même à une température de traitement relativement basse (450 °C), sans utiliser l'agent d'activation H₃PO₄ qui agit en tant que catalyseur pour le processus de graphitisation visant à obtenir des matériaux carbonés graphitisés [165] [166].

En 1970, Debye et Scherrer ont pu démontrer par diffraction des rayons X que le carbone, qui contient de 75 à 90 % de carbone selon le type, possède les mêmes éléments structurels que le graphite, ce dernier étant, avec le diamant, l'une des deux sources de carbone élémentaire pur trouvées naturellement. L'existence d'un pic supplémentaire à 72° montre la présence d'une autre trace de composé détectable aux rayons X dans l'échantillon non traité à l'acide phosphorique et les quatre échantillons de charbons actifs traités thermochimiquement à cet acide, en particulier l'échantillon activé thermochimiquement à 150 %. Le pic d'oxyde à la température du traitement de 450 °C est en accord avec l'analyse EDS. Ce pic, apparu à 2θ égal 72 °, pourrait être attribué à un oxyde, constitue le résultat le plus marquant.

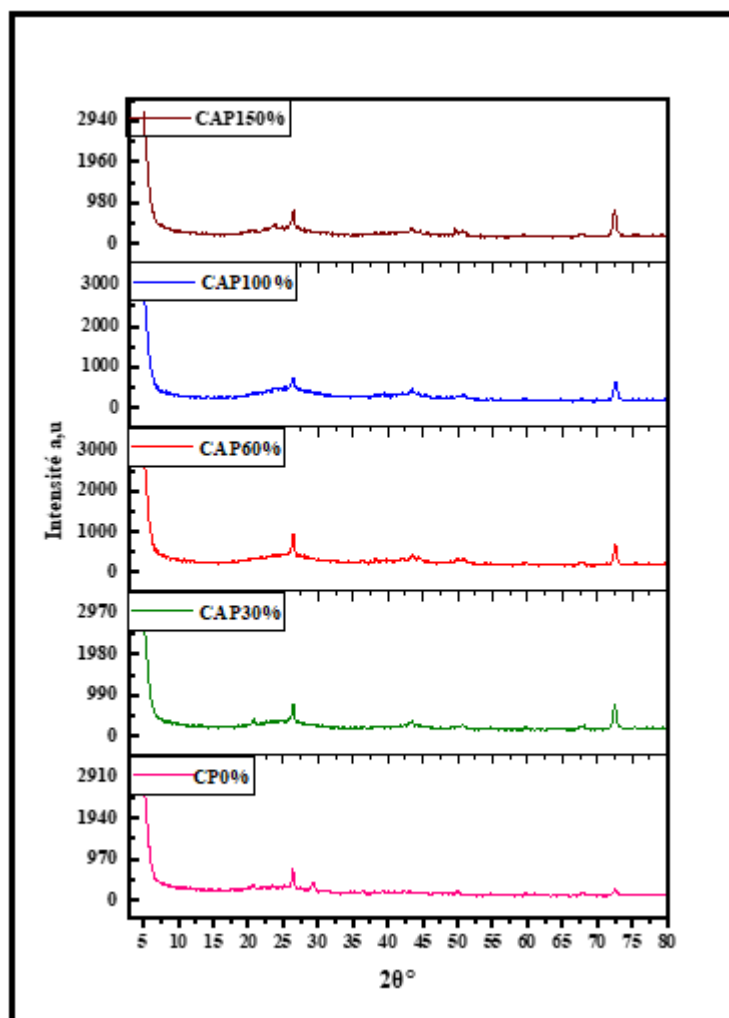


Figure.8. Schémas de diffraction des rayons X fondés sur les variations des rapports d'imprégnation de H_3PO_4 .

II.2.1.5. Études par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

Des mesures des spectres infrarouges des CAPs ont été effectuées pour étudier les types de zones de surface. Les spectres, illustrés dans la Figure 9, montrent que des bandes intenses de groupes fonctionnels existent à la surface des CAPs. La large bande d'absorption à $3100 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, autour de $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$, particulièrement avec une grande bande dans CAP30, a été attribuée à la vibration d'élongation des groupes hydroxyles liés par liaison hydrogène tels que (phénols, carboxyles ou alcools), ainsi qu'à l'eau physiquement adsorbée (physisorbée) sur les CAPs préparés. Une bande d'absorption à 3750 cm^{-1} caractérise les groupes hydroxyle O-H libres qui apparaissent seulement pour CAP60 et CAP100. Les spectres IRTF des CAPs (60%, 100% et 150%) montrent deux petites bandes à 2930 et 2860 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des groupes aliphatiques C-H dans le groupe méthoxyle aromatique,

dans les groupes méthyle et méthylène des chaînes latérales. Les bandes de vibration d'élongation C-H sont détectables pour les CAPs préparés à un rapport d'imprégnation élevé.

Les CAPs présentent une bande d'absorption à 2360 cm^{-1} , qui apparaît plus intense dans le cas du CAP60. Habituellement, lorsque la petite bande se situe autour de 1700 cm^{-1} , elle est attribuée aux vibrations d'élongation C=O de cétones, d'aldéhydes, de lactones ou de groupes carboxyles. L'intensité faible de la bande de la fonction carbonyle dans ce matériau et l'absence de la bande caractéristique des groupes cétones indiquent la présence de groupes carboxyle et aldéhyde, en accord avec les titrations de Boehm. Le pic situé autour de 1620 cm^{-1} à 1580 cm^{-1} correspond à la vibration dans le plan des cycles aromatiques C=C^[167]. Cette bande a été observée pour le pyrolysats obtenu à 450 °C , perdant progressivement son intensité pour CAP60 et CAP150 avec une augmentation du rapport d'imprégnation à la température de pyrolyse, ce qui influence le changement de substitution des cycles aromatiques. Dans la région spectrale d'empreinte digitale principale, tous les spectres de la Figure 9 montrent une large bande entre de 1000 à 1300 cm^{-1} avec des maxima à 1080 et 1165 cm^{-1} . Habituellement, la bande large de 1000 à 1300 cm^{-1} se trouve dans les carbones oxydés et est attribuée à la vibration d'élongation C-O dans les acides, les phénols, les alcools, les esters et les éthers^[168]. Cependant, elle caractérise également le phosphore et les composés phosphocarbonés présents dans les carbones activés à l'acide phosphorique^[169].

Par conséquent, cette bande caractérise la liaison P=O des phosphates d'ester ; ou la liaison O-C du P-O-C^[170]. En raison du chevauchement des bandes d'absorption, les attributions dans cette région sont ambitieuses. En conclusion de la caractérisation par IR, les changements les plus significatifs introduits par l'augmentation du rapport d'imprégnation des fibres de palmier de 30 à 150 % en poids sont le développement de groupes oxygénés (bande à 1165 cm^{-1} et 3400 cm^{-1}) ainsi que l'augmentation de la teneur en groupes phosphorés (bande à 1080 cm^{-1}).

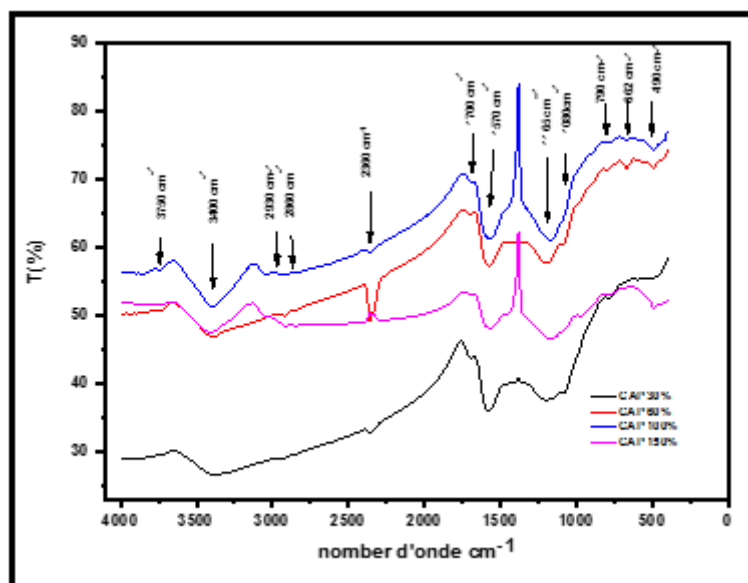


Figure.9. Spectres de IRTF de charbons actifs préparés.

II.2.2. Caractérisations texturales

II.2.2.1. La texture poreuse observée par adsorption désorption de N₂ à 77 K

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ des charbons actifs ont été mesurées au moyen d'un spectromètre automatisé (ASAP 2020, Micromeritics) à la température de l'azote liquide (77 K). Avant l'analyse, les échantillons de charbons actifs ont été soumis à une dégazéification à 300 °C pendant 12 heures sous vide. Les aires des surfaces spécifiques (S_{BET}) des charbons actifs ont été calculées en utilisant l'équation BET (Brunauer-Emmett-Teller), en prenant en compte une aire moléculaire d'azote de 0,162 nm². Le volume microporeux et l'aire de la surface microporeuse ont été déterminés par la méthode t (t-plot) ^[171].

L'aire de la surface externe (c'est-à dire la surface couverte par le volume mésoporeux et macroporeux) a été déterminée en soustrayant l'aire de la surface microporeuse de la surface microporeuse, calculée à partir du tracé (t-plot), de l'aire de la surface de BET. Le volume total des pores a été estimé en utilisant le volume d'adsorbat (azote liquide) adsorbé à une pression relative de $P/P_0 = 0,99$.

La Figure 10 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (à 77 K) des charbons actifs. Les CAP150 et CAP100 montrent des isothermes de type IV avec une adsorption significative à basse pression relative (P/P_0) et une boucle d'hystérésis de type H₄, indiquant la présence simultanée de microporeux et mésoporeux. Selon le rapport technique de l'IUPAC, ces

isothermes montrent également une boucle d'hystérésis de type H₄ caractéristique des pores en forme de fente, ce qui indique un matériau à la fois micro et mésoporeux [172].

A noter que la boucle d'hystérésis de CAP150 est plus prononcée que celle de CAP100, ce qui indique que le volume mésoporeux de CAP150 est le plus grand. De plus, une augmentation substantielle de la quantité de volume adsorbé à de faibles pressions relatives dans la plage de $P/P_0 < 0,02$ indique la présence de micropores [173]. En revanche la partie quasi-linéaire située dans la gamme de pressions relatives de 0,1 à 0,3, indique de la présence de mésopores de tailles la plus petite de la zone mésoporeuse et ou de la région super-microporeuse (entre 15 et 25 Å). Sur la base de ces caractéristiques, les matériaux CP0 et CAPs activés thermochimiquement sont ceux qui combinent la micro et la mésoporosité. Par conséquent, cette affirmation est corroborée par les valeurs des volumes de pores trouvées [173] présentées dans le Tableau 4.

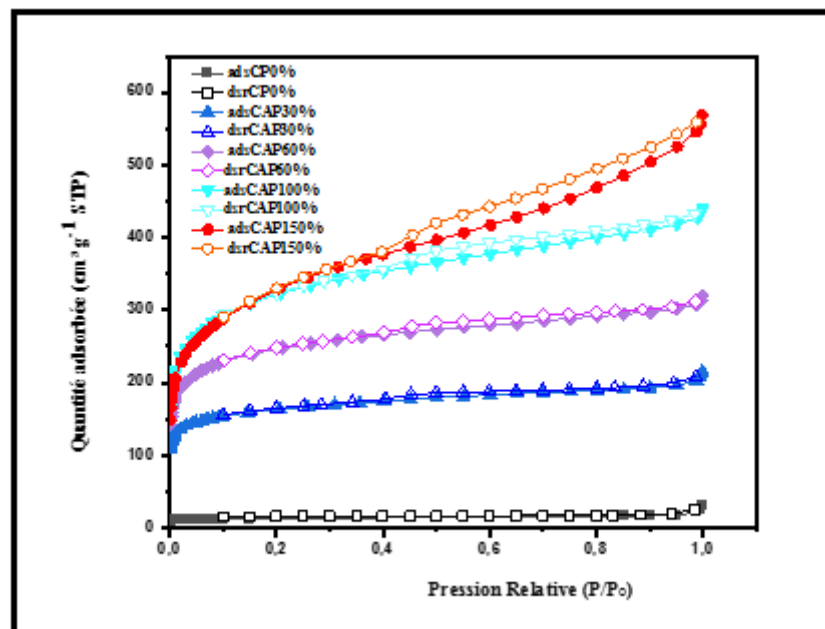


Figure .10. Isothermes d'adsorption de N₂ (symbole complet) (symbole vide) à 77 K sur les charbons actifs CP0 (■), CAP30(▲), CAP60(◆), CAP100 (▼) et 150 (●).

Tableau.4. Les propriétés de texture obtenues par des études d'adsorption désorption de N₂ à 77 K.

| Paramètres du Charbons actifs | | CP0 | CAP30 | CAP60 | CAP100 | CAP150 |
|--|-----------------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| Aire de la surface totale S _{BET} (m ² g ⁻¹) | BET* | 42,3294 | 531,0172 | 809,8420 | 1076,5857 | 1130,6089 |
| Aire de la surface microporeuse m ² g ⁻¹) | t-Plot | 30,1923 | 336,2689 | 430,9306 | 431,8485 | 271,7811 |
| Aire de la surface externe Sext (m ² g ⁻¹) | t-Plot | 12,1371 | 194,7483 | 378,9114 | 644,7371 | 858,8278 |
| Aire de la surface Mésoporeuse (m ² g ⁻¹) | BJH ⁺ adsorption | 7,6437 | 115,0109 | 193,9321 | 331,3899 | 512,2124 |
| | BJH ⁺ désorption | 5,5132 | 120,1738 | 211,7680 | 357,8551 | 561,6462 |
| Volume totale des pores [cm ³ g ⁻¹] | Single-point adsorption # | 0,027202 | 0,303517 | 0,466781 | 0,646645 | 0,810979 |
| Volume microporeuse (cm ³ g ⁻¹) | t-Plot | 0,014795 | 0,166352 | 0,214049 | 0,212696 | 0,129295 |
| Volume mésoporeuse (cm ³ g ⁻¹) | BJH ⁺ adsorption | 0,021767 | 0,115858 | 0,179497 | 0,296061 | 0,558951 |
| | BJH ⁺ désorption | 0,016995 | 0,114639 | 0,183003 | 0,311261 | 0,577264 |

* ; Calculé dans la gamme de P/P₀ 0 ,25.

+ ; Aire de la surface cumulative BJH (Barrett Joyner Halenda) des pores de diamètre entre 1,700 nm et 300,000 nm.

: à P/P₀ = 0,99 pour CAPs.

Les isothermes de type microporeux (type I) CAP60 et CAP30 peuvent avoir un remplissage primaire à une très faible pression relative (P/P₀) pour remplir les micropores ^[174]. Les plateaux d'isothermes sont atteints pour CAP60 et CAP30. Selon le Tableau 4, la surface spécifique du carbone activé thermiquement CP0 est de 42,32 m² g⁻¹, après activation thermochimique de précurseur par l'acide phosphorique, la surface spécifique devient respectivement de 531,01 ; 809,8 ; 1076,58 et 1130,60 m² g⁻¹ pour CAP30, CAP60, 100 et CAP150. La surface de CP0 est relativement faible par rapport à celle des charbons actifs thermochimiquement. À noter que l'augmentation du rapport d'imprégnation d'H₂PO₄ de l'activation thermochimique de la biomasse (de fibres de palmier), augmente la surface spécifique, le volume total de pores et le volume mésoporeux suite à la destruction de la cellulose.

Les valeurs des aires de surface spécifique BET des charbons actifs (S_{BET} = 531,01-1130,60 m² g⁻¹) sont supérieures à celles des autres préparées à partir de résidus agricoles (514 - 835 m² g⁻¹) ^[171]. La méthode de la méthode t-plot a été utilisée pour calculer la surface externe et microporeuse et S_{ext} augmente fortement avec l'augmentation du rapport d'imprégnation. D'autre part, la surface microporeuse augmente légèrement avec l'augmentation du rapport Xp de 30 à 100 % et diminue plus fortement au-dessus de 100 % en masse. Le volume microporeux des

échantillons augmente généralement avec l'augmentation du rapport d'imprégnation, tandis qu'il diminue à 150%. Les CAP30 et CAP60 sont principalement microporeux et sont représentés par le profil des isothermes d'adsorption montrant que la courbe d'adsorption coïncide avec la courbe de désorption dans la Figure 10, c'est-à-dire que les mésopores ne représentent que ~37,77 % et ~39,20 % du volume total de pores pour CAP30 et CAP60, et ~ 48,13 % et ~71,18 % pour CAP100 et CAP150, comme le montre la Figure 11.

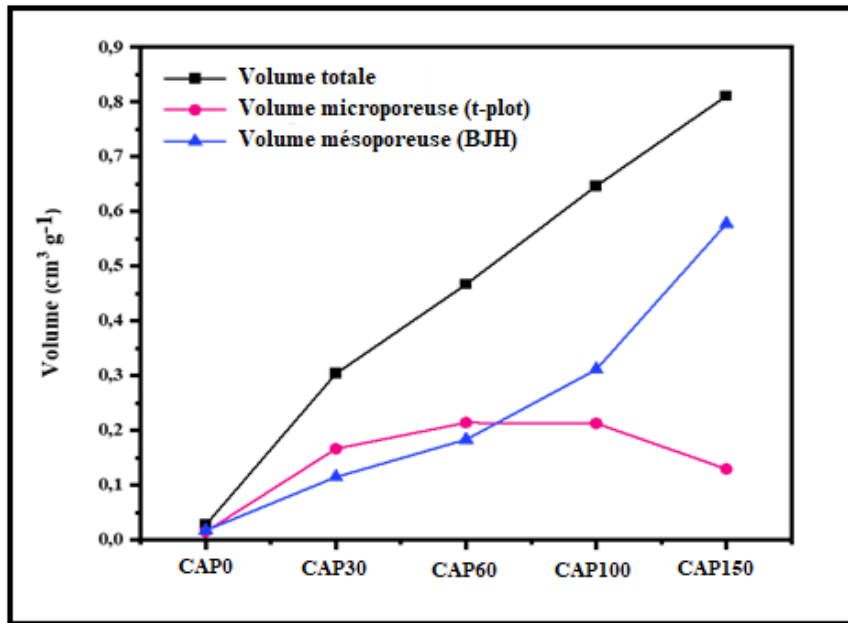


Figure.11. Le volume des pores des CAPs (en fonction de Xp en poids. % pour les de la fibre du tronc de palmier) : volume totale (■), volume microporeux (●) et volume mésoporeux (▲) (déterminés à partir du t-plot et du modèle BJH).

La distribution de la taille des pores obtenue par la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda) dans la Figure 12 révèle que le charbon actif CAP150 possède un plus grand volume de pores pour des diamètres supérieurs à 18,5 Å par rapport au charbon actif CAP100. La différence entre la distribution de la taille des pores de CAP100 et CAP150 réside dans la présence d'un plus grand volume de pores pour des diamètres supérieurs à 1,9 nm et avec quelques macropores pour CAP150. Des études antérieures sur d'autres précurseurs de la lignocellulose ont montré que certaines quantités d'un agent chimique (acide phosphorique) favorisaient l'oxydation, la déshydratation et jouaient un rôle dans la formation de porosité [175]. Jagtoyen et ses collaborateurs ont expliqué la méthode d'activation thermique et ont proposé que l'oxydant déshydratant H₃PO₄ réagisse au sein de la structure cellulosique interne pour produire une dépolymérisation entraînant une augmentation du volume total des pores [152].

De plus, ce travail montre que lorsque la quantité de réactif chimique (H_3PO_4) utilisée pour l'activation thermochimique augmente, le volume et la teneur en divers polyphosphates associés augmentent, ce qui entraîne des volumes de pores plus grands et un agrandissement des pores, favorisant la forme mésoporeuse [152]. CAP150 a une teneur élevée en mésoporeux (~ 71,18 %) et peut être un adsorbant idéal pour l'élimination des macromolécules (polluants organiques) d'une taille > 2 nm. Une revue de la littérature sur l'activation de l'acide phosphorique montre que la taille finale des pores du charbon actif est déterminée par le degré d'imprégnation [62].

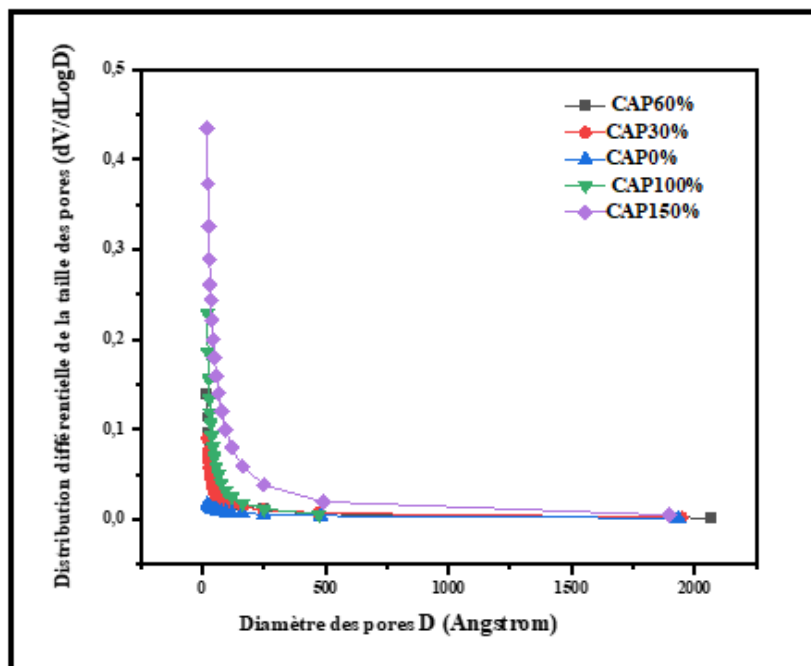


Figure .12. La distribution différentielle de la taille des pores calculée à partir de la méthode BJH pour le CP0 et les CAPs : CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150.

II.2.2.2. Détermination de l'indice de l'iode

Le nombre d'iode est un paramètre largement utilisé dans les essais du charbon actif pour donner une estimation de sa surface et de sa porosité (surface interne) accessible aux petites molécules et aux métaux. Nous avons 0,15g de carbone actif sec mis en contact avec 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 % dans un erlenmeyer de 100mL, le mélange est agité puis bouilli pendant environ 60 s. Ensuite, 25mL d'une solution d'iode à 0,1N ont été introduits dans la dispersion. Ils sont agités pendant environ 60 s et filtrés sur papier filtre. Nous avons prélevé 12,5 mL du filtrat obtenu après filtration du mélange et titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1N. L'amidon agit comme un indicateur visuel pour indiquer le changement dans la réaction.

Les échantillons de charbons actifs ont été caractérisés en mesurant leur test d'iode (mg g^{-1}) à l'aide de la solution d'iode 0,1N. Le nombre d'iode a été défini :

$$\text{Le nombre d'iode (mg g}^{-1}\text{)} = ((V_1 - V_2) * N * 126,93) / m \quad (4)$$

Lorsque

- V_1 Le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage à blanc (témoin).
- V_2 Le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage d'équivalence.
- N La normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée.
- m La masse des charbons actifs.

Les résultats pour la détermination du nombre d'iode sont les suivants : CAP30 ($463,33 \text{ mg g}^{-1}$), CAP60 ($501,4 \text{ mg g}^{-1}$), CAP100 ($526,8 \text{ mg g}^{-1}$) et CAP150 ($514,1 \text{ mg g}^{-1}$), montrent que les molécules d'iode sont accessibles aux sites d'adsorption pour les échantillons de charbon actif, qui est en accord avec la surface des microspores ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) est dans le même ordre que pour des ces charbons actifs (tableau 5). La différence dans le nombre d'iode pour l'échantillon CAP150 peut être attribuée à la diminution de leur surface microporeuse.

La surface spécifique obtenue par le test d'iode suit la tendance $\text{CAP30} < \text{CAP60} < \text{CAP150} < \text{CAP100}$ (Tableau 5) et augmente avec l'augmentation de la concentration en acide phosphorique comme rapporté dans la littérature [176].

Tableau .5. La propriété de texture obtenue par des études de l'indice d'iode.

| La caractérisation texturale | Charbons actifs | | | |
|--|-----------------|-------|--------|--------|
| | CAP30 | CAP60 | CAP100 | CAP150 |
| Les charbons actifs | | | | |
| L'indice d'iode (mg g^{-1}) | 463,33 | 501,4 | 526,8 | 514,1 |

II.2.2.3. La détermination de l'indice de Bleu de Méthylène BM

L'adsorption a été étudiée dans des erlenmeyers. Un volume de 25 ml de solution de BM a concentration 1200 mg g^{-1} avec 1.2 mg de CAP sont introduits dans ces erlenmeyers et agités à 300 t min^{-1} à température ambiante (25°C) et au pH du milieu réactionnel égal à 6 pendant 24 h. Après la séparation de la phase liquide et de l'adsorbant par filtration à l'aide de centrifugeuse, l'évolution de la concentration des filtrats a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type SHIMADZU UV-2401 PC à la longueur d'onde 665 nm. Le calcul de la quantité adsorbée est donné par l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) V/m \quad (5)$$

Où

- C₀ et C_e** Les concentrations initiales et à l'équilibre en mg L⁻¹ respectivement.
- m** La masse de charbon actif en gramme
- V** Le volume de soluté (de colorant) en litre

Le bleu de méthylène est en effet couramment utilisé comme sonde pour évaluer le volume mésoporeux des charbons actifs par des expériences d'adsorption. En raison de sa petite taille et de sa structure moléculaire (1,43 x 0,1 x 0,40 nm³), le bleu de méthylène peut pénétrer dans les pores des charbons actifs, en particulier les pores de taille mésoporeuse^[94]. Les informations sur la surface des mésopores (surface externe) accessibles aux molécules de taille moyenne sont également fournies par l'indice du bleu de méthylène des charbons actifs. La quantité maximale de BM adsorbée permet d'évaluer l'aire de la surface spécifique de l'échantillon des charbons actifs couverts par la molécule de BM (S_{BM}) en utilisant l'équation suivante :

$$S_{BM} = [q_m * A_{BM} * 6,02 * 10^{23}] M_{BM} \quad (6)$$

Avec une surface moléculaire du BM (A_{BM}) de 1,30 nm² et une masse molaire (M_{BM}) de 319,85 g mol⁻¹^[177].

Dans le tableau 6 qui représente les propriétés de texture obtenue par des études de l'indice de bleu de Méthylène BM. Les valeurs de surface spécifique (S_{BM}) déterminées à partir de l'Équation précédente du bleu de méthylène sont de 681,468, 681,468, 727,32 et 734,38 m² g⁻¹ pour CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150. La surface spécifique des adsorbants augmente avec l'augmentation du ratio d'activation chimique. De plus, la surface spécifique obtenue par le test au bleu de méthylène suit la tendance précédente figure 13.

La surface spécifique des matériaux adsorbants déterminée par l'adsorption du BM (S_{BM}) augmente proportionnellement à l'augmentation de la perte de masse, également appelée "Burn-off " comme illustré dans la figure d'indice de BM (figure 13).

Tableau .6. La propriété de texture obtenue par des études de l'indice de Bleu de Méthylène BM.

| La caractérisation texturale | Charbons actifs | | | |
|---------------------------------------|-----------------|---------|--------|--------|
| Les charbons actifs | CAP30 | CAP60 | CAP100 | CAP150 |
| L'indice de BM (mg g^{-1}) | 681,468 | 681,468 | 727,32 | 734,38 |

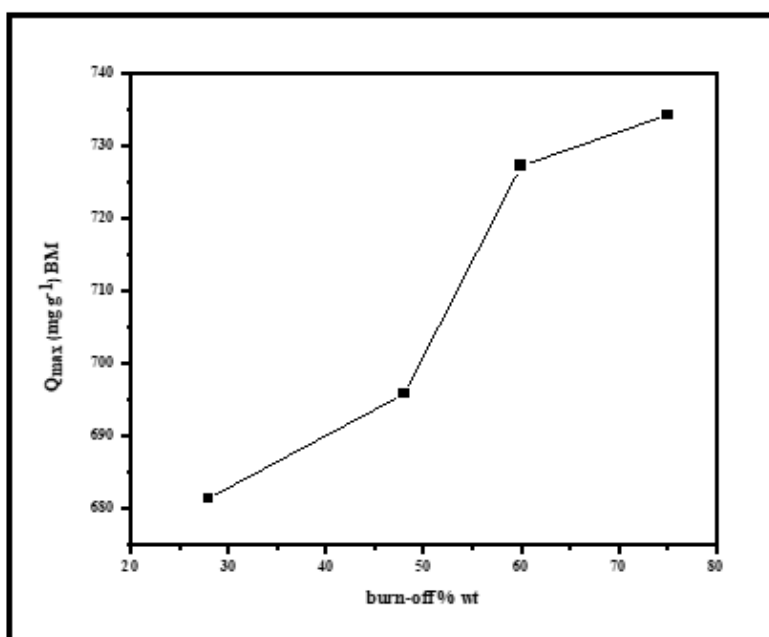


Figure.13. Evolution de l'aire de la surface des CAPs (déterminée par l'adsorption de Bleu de Méthylène BM) (S_{BM}) en fonction de la perte de masse (burn off %).

Chapitre III

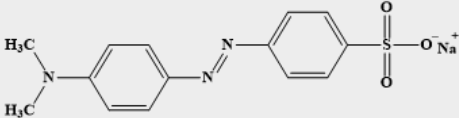
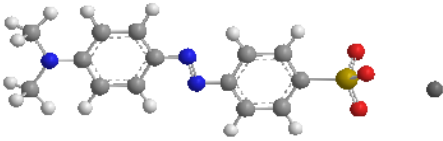
Adsorption de colorant Méthyle Orange
MO sur les charbons actifs étudiés

III.1. Caractéristiques du colorant Méthyle Orange MO

III.1.1. Colorant utilisé

C'est une molécule chimique organique appartenant à la famille des aminobenzènes ou AZOÏQUES. L'hélianthine est un indicateur coloré et est largement utilisée en chimie. Il a été sélectionné dans cette étude comme modèle pour les polluants organiques de taille moyenne. Il est très soluble dans l'eau en raison du groupe de sulfones qui rend la molécule anionique soluble dans le milieu aqueux. Toutes leurs caractéristiques sont illustrées dans le tableau 1.

Tableau.1. Propriétés du Méthyle Orange MO.

| | |
|--|---|
| Nom chimique | Acide 4-, benzène sulfonique (forme acide) 4-, benzène sulfonate de sodium (sel de sodium) |
| Structure chimique |  |
| Structure 3D |  |
| Indice de couleur (C.I) | C.I. Acid Orange 52 |
| Formule chimique | C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ SNa |
| Masse molaire (g mol⁻¹) | 327,33 |
| λ_{max} (nm)^a | 463 |
| PKa | 3,30 |
| Solubilité dans l'eau à 20 ° C (g L⁻¹) | 5,20 |
| Taille moléculaire c (Å³) | 14,38 × 6,56 × 4,04 |

a : a λ_{max} Longueur d'onde maximale

b : b pKa Constante logarithmique d'acidité.

c : c Valeur estimée par le logiciel de modèle 3D (JSmol)

III.1.2. Le spectre d'absorption en UV-visible

Le spectre d'absorption du Méthyle Orange MO (Figure 1) a été mesuré avec un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-2401 PC sur une solution aqueuse de MO (100 mg L^{-1}). Le balayage spectral permet d'obtenir directement la longueur d'onde d'adsorption maximale d'une solution aqueuse de MO entre 200 et 800 nm. La longueur d'onde d'absorption maximale de colorant Méthyle Orange MO est de : 464 nm.

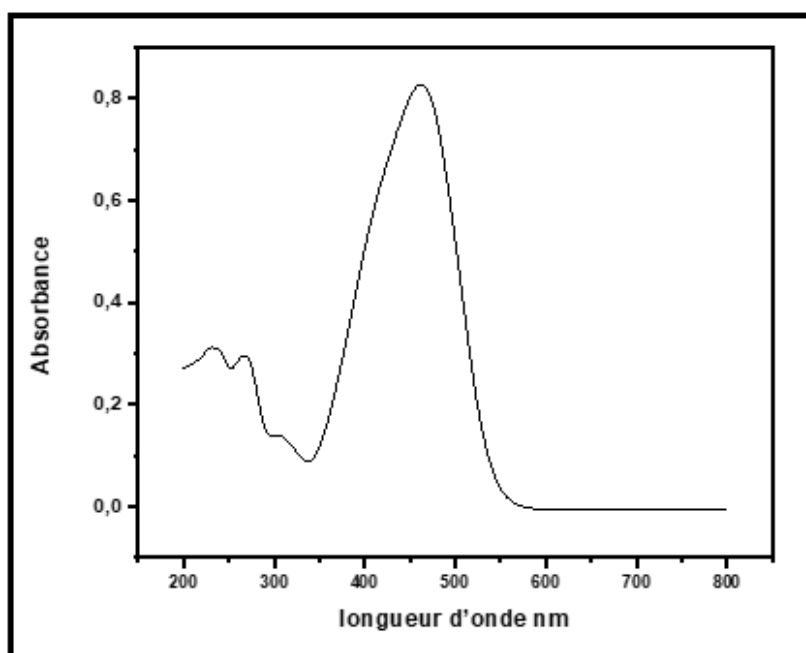


Figure.1. Le spectre d'absorption en UV-visible du colorant Méthyle Orange MO.

III.2. Protocoles expérimentaux des études d'adsorption

III.2.1. Préparation des solutions du colorant

Les solutions mères en Méthyle Orange MO ont été préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée. Nous avons préparé une concentration de 1 g L^{-1} de solution mère de colorant avec des volumes importants (1 litre), afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats lors des études d'adsorption. Pour faciliter la dissolution, ces solutions mères sont agitées. Par la suite, des dilutions ont été réalisées jusqu'à obtenir les concentrations souhaitées de solutions de faible concentration.

III.2.2. La courbe d'étalonnage de Méthyle Orange MO

Pour analyser les concentrations des solutions de Méthyle Orange MO, nous avons utilisé un spectrophotomètre (modèle SHIMADZU UV-2401PC) en mesurant leur absorbance à 464 nm.

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en Méthyle Orange MO a été obtenue en utilisant des solutions de colorant avec des concentrations comprises entre de 5 à 50 mg L⁻¹(figure 2) (préparées à partir de solutions mères avec une concentration de 1 000 mg L⁻¹).

Nous avons établi une ligne d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration du Méthyle Orange ($A = f(C)$), obtenant ainsi la relation de B er Lambert. Les données expérimentales représentants dans la figure 2 démontrent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination élevé ($R = 0,999842$).

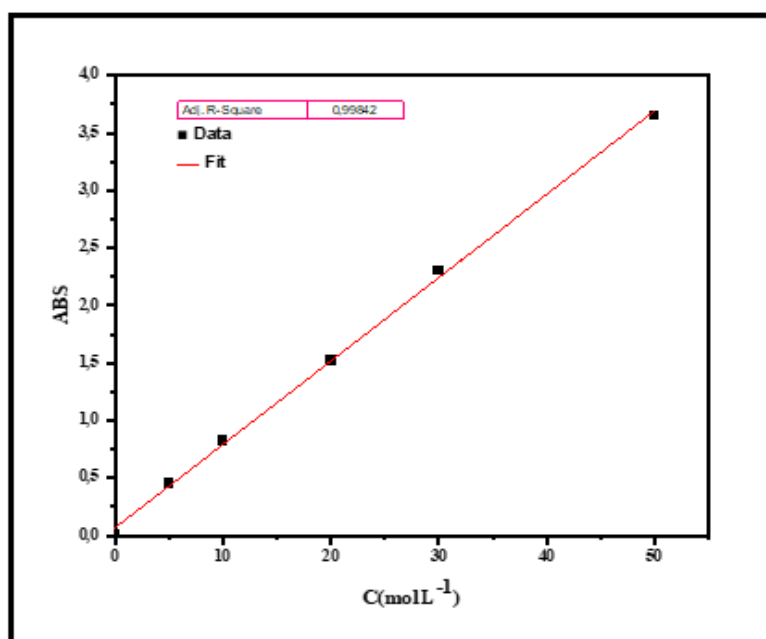


Figure.2. Droite d'étalonnage de Méthyle Orange MO par spectrophotométrie UV-visible.

III.2.3. Contrôle de la non dégradation du colorant Méthyle Orange MO à la lumière du jour

Des solutions (10 et 100 mg L⁻¹), d'un Méthyle Orange MO ont été préparées et leurs absorbances ont été mesurées. Nous avons placé une fraction de chaque solution dans deux tubes à essai transparent l'un est protégé de la lumière et l'autre est exposé au soleil. Nous avons mesuré les absorbances de ces solutions pendant trois mois d'été de la ville de Msila.

Les résultats obtenus (tableau 2) ont montré que les absorbances des deux solutions du colorant Méthyle Orange MO (10 et 100 mg L⁻¹) sont très peu changés au cours du temps. Les solutions du colorant Méthyle Orange MO sont donc très faiblement dégradable par la lumière.

Tableau.2. Evolution du colorant Méthyle Orange MO à la lumière du jour après 90 jours d'exposition.

| Concentration du colorant préparée (mg L ⁻¹) | Concentration du colorant (mg L ⁻¹) en Lumière | Concentration du colorant (mg L ⁻¹) en Obscurité |
|--|--|--|
| 10 | 6,2836 | 9,989 |
| 100 | 96,73 | 96,41 |

III.2.4. Détermination du pKa de Méthyle Orange MO

Pour déterminer le pKa du colorant Méthyle Orange MO, nous avons enregistré le spectre d'une solution 10 mg L⁻¹ à plusieurs pH compris entre 2 et 12. Par la suite, nous avons tracé l'absorbance en fonction du pH à deux longueurs d'onde de milieu acide 506 nm et 464 nm pour le milieu basique à température 25 °C. D'après les résultats reportés dans la Figure 3, l'intercepte de deux courbes donne la valeur du pKa = 3,34.

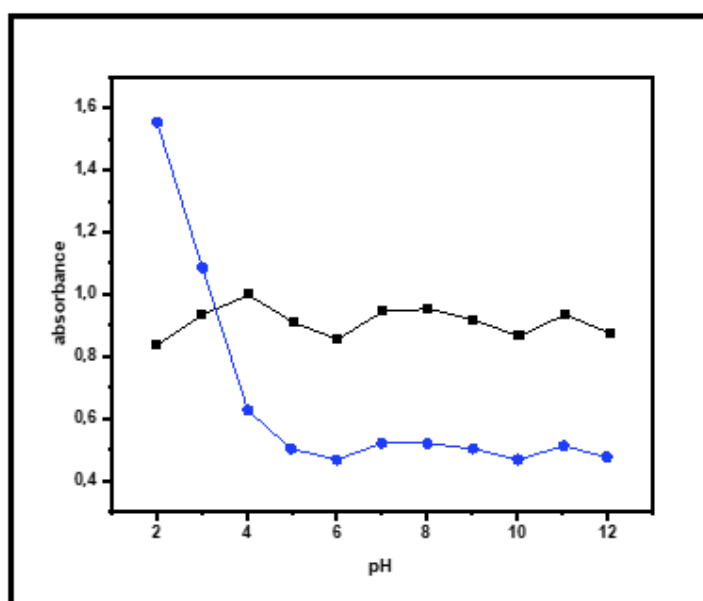


Figure.3. Détermination de pKa du Méthyle Orange MO en utilisant deux longueurs d'onde $\lambda = 506$ (●) nm et 464 nm (■).

III.3. Le protocole expérimental d'adsorption

Les adsorptions du colorant anionique Méthyle Orange MO sur les différents charbons actifs en poudre (CAPs) étudiées ont été effectuées en « batch ». Dans des erlenmeyers un échantillon

de 0,025g des différents charbons actifs étudiés sont introduits dans un volume (100 mL) des solutions du colorant de concentrations initiales connues (C_0 en mg L^{-1}), varient de 5 à 1000 mg L^{-1} au pH du milieu réactionnel égal à 4 dans le cas de l'isotherme d'adsorption et 600 mg g^{-1} dans le cas de l'effets et la cinétique d'adsorption avec 0.01 g de masse des CAPs. Le pH des solutions a été ajusté, en utilisant des solutions d'acide d'hydroxyde (1 ou 0,1 mol L^{-1}) ou de sodium (1 ou 0,1 mol L^{-1}) selon le cas. La série de Erlenmeyers fermés est disposée sur une plaque d'agitation à température ambiante 25° C. Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 300 t mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Après la séparation de la phase liquide et de l'adsorbant à l'aide de centrifugeuse. Les filtrats sont ensuite analysés par un spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU UV-2401PC) à 464 nm afin de déterminer les concentrations résiduelles du colorant en solution. Lors de l'analyse de la solution, si l'absorbance mesurée tombe en dehors de la plage linéaire définie par la ligne d'étalonnage (Figure 2), la solution sera diluée.

L'équation suivante permet de calculer la quantité adsorbée par gramme :

$$q_t = [(C_0 - C_t)V] m \quad (1)$$

Où

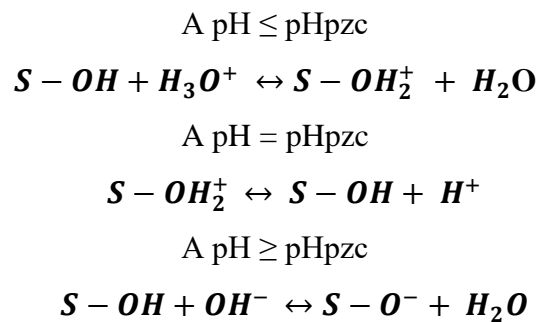
- C_0 La concentration initiale en colorant (mg L^{-1}).
- C_t La concentration résiduelle en colorant (mg L^{-1}).
- C_e La concentration du colorant à l'équilibre (mg L^{-1}).
- V Le volume de la solution (L) et m est la masse de l'adsorbant (g).

III.3.1. L'effet du pH sur l'adsorption du colorant et l'identification du mécanisme d'adsorption

Le pH de la solution a un effet important sur la capacité d'adsorption indispensable, qui est un paramètre important dans toute étude d'adsorption. Cela peut affecter les structures moléculaires des adsorbats et la charge superficielle du substrat ou l'adsorbat ^[178]. Pour étudier les mécanismes impliqués dans l'adsorption du Méthyle Orange (MO) par les charbons actifs (CAPs), nous avons examiné l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption. Le pH initial des solutions du colorant avec une concentration initiale constante de 600 mg g^{-1} , a été ajusté dans la plage souhaitée de 2 à 12 en utilisant des ajouts d'acide chlorhydrique (HCl) à des concentrations de 1M et 0,1M, ou de soude (NaOH) à des concentrations de 1M et 0,1M selon le besoin.

Grâce à la capacité d'adsorption, ces charbons actifs (CAPs) montre trois domaines en augmentant le pH les quantités adsorbées sont appréciables entre les valeurs de pH (2 et 4), avec des adsorptions maximales au pH égal à 4, Dans cette dernière valeur de pH, les quatre CAPs à de meilleures quantités adsorbants contre le colorant qui sont de l'ordre de 584,29 585,63 584,89 580,93 mg g⁻¹ pour les différents charbons actifs élaborés (CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 respectivement), puis avec l'augmentation du pH jusqu'à pH égal à 6, il y a une forte diminution des quantités observées. Dans le domaine de pH > 6 les quantités adsorbées pour les quatre charbons actifs sont constantes. La littérature a montré que le comportement d'adsorption est similaire à la variation du pH de la solution.

Les pH des points de charge nulle (pHpzc) des adsorbants ont été déterminés pour montrer le rôle de la charge nette portée par la surface d'adsorption dans la fixation du colorant (voir chapitre I). Ce point correspond à la valeur de pH du milieu où la charge nette, ou la résultante des charges négatives et positives, de la surface du solide est nulle. Le pHpzc revêt une importance cruciale pour comprendre le mécanisme d'adsorption, particulièrement lorsque des forces électrostatiques interviennent, comme c'est le cas avec les charbones activés, sont impliquées dans les mécanismes. L'adsorption des colorants anioniques comme le Méthyle Orange MO est favorisée à pH < pH_{PZC} par des interactions électrostatiques. Les études ont rapporté que:



Où

S La surface des carbones activés.

Aussi le pH affecte également de manière significative le degré d'ionisation du méthyle et par conséquent, sur la charge électrique de la molécule.

Dans la solution aqueuse l'adsorbat utilisé est un colorant acide, sa dissolution fait libérer en anions colorés ($D - SO_3 Na \leftrightarrow SO_3^-$). Ce qui montre que dans la gamme de pH étudiée, le groupe sulfonique est chargé négativement. Les CAPs contient d'autres groupements polaires

aussi changer (tableau 3, chapitre II). La variabilité de la quantité adsorbée de colorant Méthyle Orange MO par les charbons actifs (CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150) est fort, car dans le cas du $\text{pH} < \text{pHpzc}$, (qui est égal à 5,77 ; 5,61 ; 5,58 et 7,22 pour CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 respectivement), la charge globale de la surface des CAPs étudiés est positive, et le MO a une charge négative sur le groupement sulfonique SO_3^- , et l'excès de H_3PO_4 élargit les pores du charbon actif, ce qui facilite l'adsorption du colorant MO, ce qui entraîne que la quantité adsorbée est maximale dans ce domaine^[179]. Les charges des surfaces des charbons actifs deviennent peu à peu nulles, puis changent de signes pour le $\text{pH} > \text{pHpzc}$, ce qui fait que cette quantité diminue lorsque le pH augmente et tend vers le pHpzc. En outre, les interactions électrostatiques et des interactions dispersives contribuent à l'adsorption (forces de Van der Waals).

Par contre, les charbons actifs étudiés sont chargés négativement dans l'intervalle de $\text{pH} > \text{pHpzc}$ et le MO porte une charge négative, ce qui entraîne une diminution de la quantité adsorbée. Cette diminution de la quantité adsorbée pour de pH supérieurs aux pHpzc des CAPs dans le domaine **(ii)** s'explique par la répulsion électrostatique entre la charge de la molécule de colorant MO (négative) et la charge négative de la surface des charbons actifs, puis neutre et à la fin basique. Dans la figure 4, le changement de pente observé pour le $\text{pH} > 11$ **(iii)** particulièrement pour les charbons actifs CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 est pu être due à l'augmentation de la charge négative des CAPs, qui renforcé la répulsion électrostatique et par conséquent diminue la quantité adsorbée avec l'augmentation du pH de milieu réactionnel.

Par l'intermédiaire de liaisons hydrogène et de mécanismes hydrophobes-hydrophobes (π - π , n- π), le charbon actif peut également interagir avec les molécules de colorant Méthyle Orange MO.

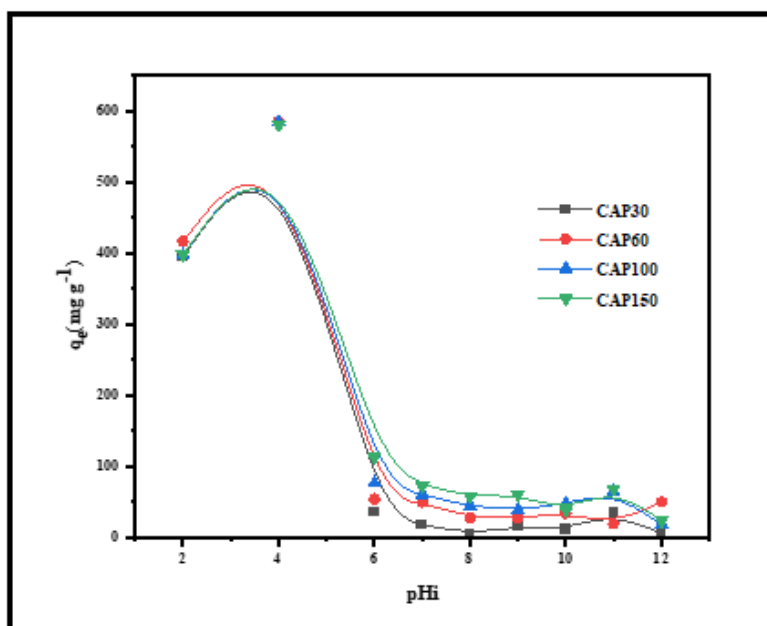


Figure. 4. L'effet du pH de la solution sur l'adsorption du MO. Conditions expérimentales :
 masse de charbons actifs 0,01g ; concentration initiale 600 mg L⁻¹ en colorant ; T=25 °C ;
 volume de la solution 100 mL.

III.3.2. L'effet de force ionique (salinité)

L'eau contaminée par le développement industriel connu du monde entier et les eaux usées contiennent de nombreux sels qui deviennent un effet direct et important sur l'adsorption des colorants, tel que les colorants anioniques (acides). Dans cette étude, nous avons utilisé le chlorure de sodium (NaCl) comme modèle pour étudier l'effet sur l'élimination du colorant acide (anionique) « Méthyle Orange MO » par des différents charbons actifs préparés avec différents taux d'imprégnation.

La quantité de colorant adsorbée varie en fonction de la concentration de chlorure de sodium (NaCl) ajoutée à la solution jusqu'à 1,5 mol L⁻¹. La Figure 5 montre que l'adsorption de colorant Méthyle Orange MO sur les charbons actifs, augmente par addition des quantités de sel du NaCl. Cependant, cette augmentation atteint un pseudo-plateau à une concentration en sel de 1,2 mol L⁻¹ pour les CAPs. L'effet de la force ionique se traduit par un écrantage quand les interactions électrostatiques attractives dominent sur les forces dispersives ce qui conduit à une diminution de la quantité adsorbée [180]. Lorsque les interactions non électrostatiques (interactions dispersives) prédominent, la force ionique a tendance à écranter la répulsion entre les fragments chargés du polyélectrolyte, conduisant ainsi à une augmentation de la quantité adsorbée lorsque la force ionique est plus élevée [180].

Le phénomène d'adsorption entre le charbon actif et le colorant dans ce cas est déterminé par les interactions dispersives. L'adsorption accrue de la molécule de colorant sur le charbon actif avec l'ajout de NaCl peut alors être attribuée à un écrantage des forces répulsives par la force ionique. Ce résultat est compatible avec la littérature qui suggère que lorsque les forces électrostatiques sont répulsives, une augmentation de la force ionique augmente ou favorise en général l'adsorption. Un certain nombre de forces entre les molécules ont été proposées pour interpréter l'agglomération de colorant, notamment les forces d'ions dipolaires, les forces de van der Waals et les forces dipolaires, qui se produisent entre les molécules de colorant dans la solution. Il a été signalé que l'intensité de ces forces augmente en ajoutant du sel à la solution de colorant [181]. Par conséquent, la grande quantité d'adsorption du colorant anionique dans ces conditions peut-être également attribuée à l'agglomération des molécules de colorant résultant de l'action des ions NaCl.

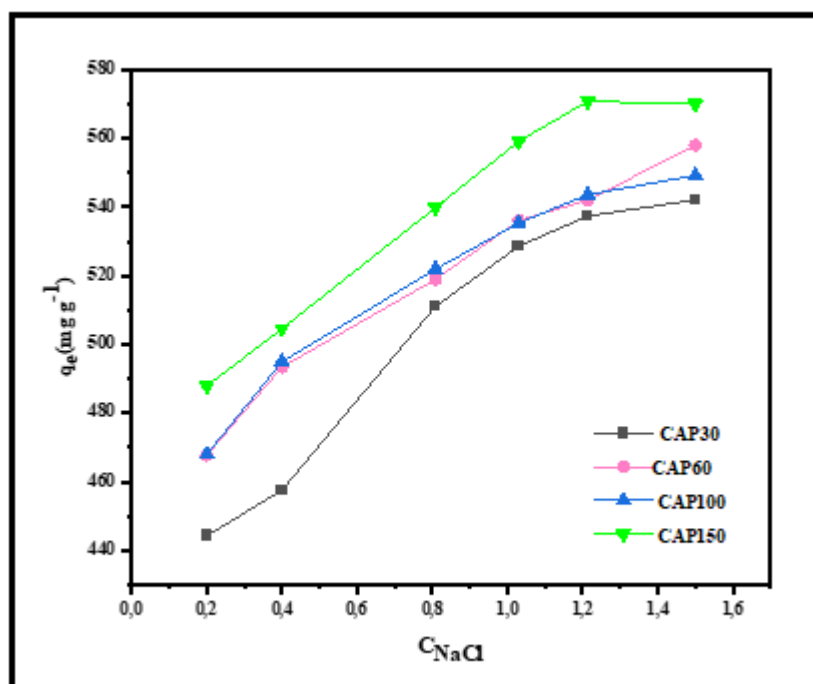


Figure. 5. L'effet de la force ionique de la solution sur la quantité d'adsorption du colorant Méthyle Orange MO. Conditions expérimentales : masse des charbons actifs : 0,01g ; concentration initiale de colorant 600 mg g^{-1} ; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH}=4$ et volume de la solution 100 mL.

III.3.2. L'effet de la concentration d'agent tensio-actif

Les courbes dans la figure 6 montrent la variation de la quantité adsorbée de Méthyle Orange MO en fonction de la concentration en SDS (dodécylsulfate de sodium) ajoutée à la solution jusqu'à la concentration de $0,35 \text{ mg L}^{-1}$.

L'effet de l'ajout de cet agent tensio-actif « surfactant » sur l'adsorption du Méthyle orange affecte peu l'enlèvement du colorant par chaque CAP. Il est bien connu que le surfactant SDS peut être relativement fortement lié à certains types de supports d'adsorbants apolaires [182] [183]. Nous avons constatés une compétition entre l'adsorption de colorant et de surfactant SDS, et l'adsorption de ce dernier est plus favorable énergétiquement, car il se substitue au colorant sur les sites d'adsorption. La molécule de surfactant SDS est chargée négativement et s'adsorbe favorablement sur la surface chargée positivement des charbons actifs à $\text{pH}=4$. La diminution de la quantité de Méthyle orange sur le CAP150 est d'environ 90 mg g^{-1} pour une concentration d'agent tensio-actif de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ puis cette quantité reste presque constante sur la gamme de la concentration du surfactant SDS. La quantité d'adsorption du colorant sur le charbon actif le plus performant CAP150 en présence du surfactant SDS diminue légèrement la quantité adsorbée déterminée en absence du surfactant ($586,01 \text{ mg g}^{-1}$ pour 0 mg L^{-1} et 500 mg g^{-1} pour $0,05 \text{ mg L}^{-1}$). La diminution de la quantité adsorbée de Méthyle Orange est seulement environ $\sim 90 \text{ mg g}^{-1}$) pour une concentration d'agent surfactant de $0,35 \text{ mg L}^{-1}$.

On peut supposer que certains mécanismes, d'adsorption supplémentaires sont efficaces en présence de surfactants. Ceci est très important pour des applications potentielles de charbon actif, le plus performant CAP1500, car les surfactants (agents tensioactifs) anionique sont largement utilisées dans l'industrie 70% et sont généralement présents dans l'eau usées.

Selon les résultats expérimentaux (figure 6), il semble que la quantité de SDS adsorbé soit influencée par la chimie de surface des charbons actifs [38].

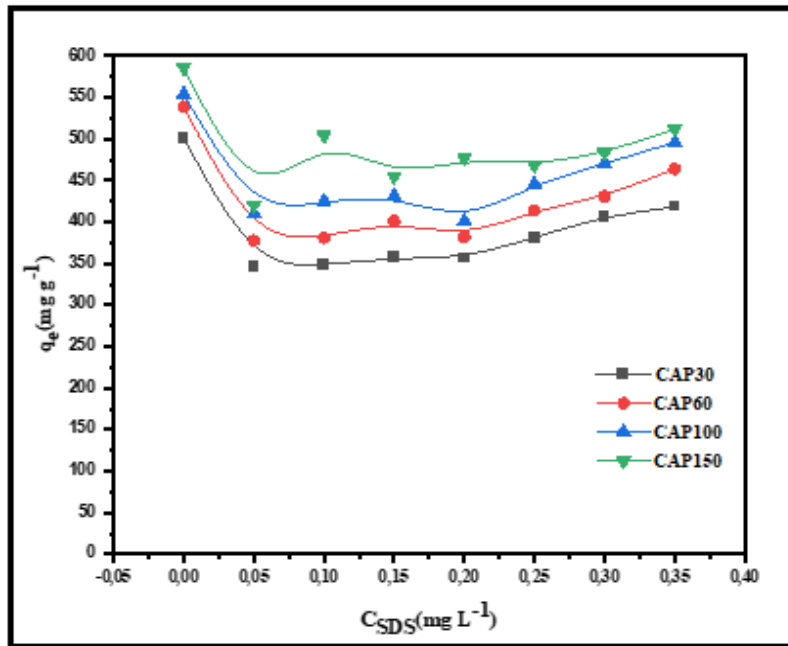


Figure.6. L'effet de l'agent tensio-actif anionique dodécylsulfate de sodium (SDS) sur l'adsorption du Méthyle Orange MO par les charbons actifs. Masse en adsorbant 0,1 g ; Concentration initiale du colorant 100 mg L^{-1} ; Volume de la solution 100 mL ; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ et pH est 4.

III.3.4. La variation du pH avec le temps de contact pour l'élimination de colorant par les charbons actifs préparés

Le pH de la solution du colorant est préalablement réglé à $\text{pH}=4$ avant le début de l'expérience. L'évolution de ce paramètre en fonction du temps de contact (de 5 min à 1440 min) dans les suspensions de charbons actifs, préparées lors du processus d'adsorption, est contrôlée à l'aide d'un pH-mètre de type « HANNA pH 210 ». Les conditions expérimentales comprennent une concentration initiale (C_0) (600 mg L^{-1}), une masse ($0,01 \text{ g L}^{-1}$), et un volume (100 mL). Les changements de pH pour les suspensions des CAPs préparés (MO/CAPs et $\text{H}_2\text{O}/\text{CAPs}$) sont rapides dans les premières 120 minutes d'adsorption puis se stabilise (figure 7). À partir de cette période de 120 minutes, le pH des suspensions de CAPs reste presque constant avec le temps de contact. Le changement maximal de pH est observé pour CAP150 dans le cas de ($\text{H}_2\text{O}/\text{CAPs}$) et le pH augmente de 6,5 à 7,27. Les équilibres chimiques entre les groupes de surface oxygénés du charbon actif et le milieu aqueux sans colorant expliquent en quelque sorte les évolutions de pH observés pour les CAPs (figure 7).

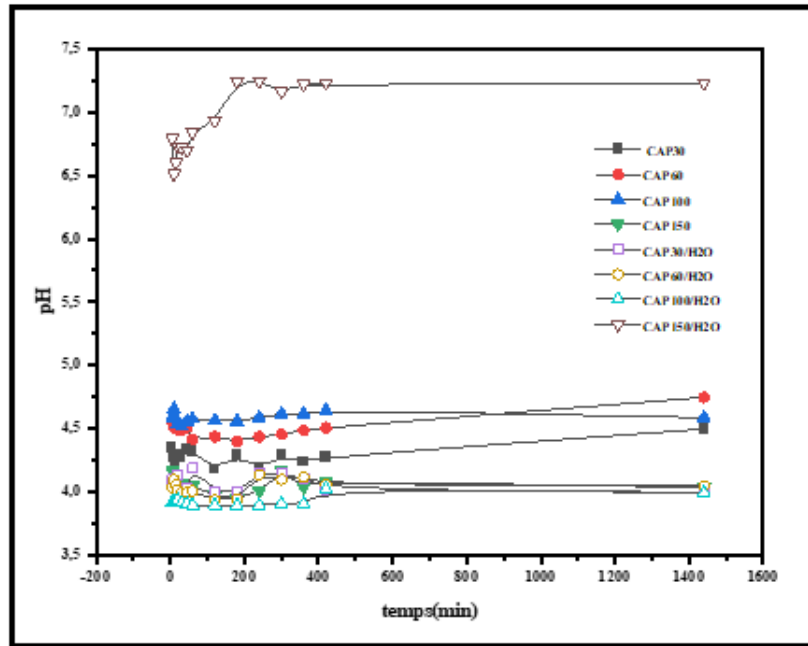


Figure .7. Variation du pH des suspensions de charbons actifs en fonction du temps lors de L'adsorption de colorant ; Conditions expérimentales : $C_0 = 600 \text{ mg L}^{-1}$, $V=100 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4$, $m= 0,01\text{g}$.

III.3.5. Effet de la température

À l'aide des équations 2,3 et 4 le graphe $\ln K$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les paramètres thermodynamiques comme par exemple l'entropie d'adsorption $\Delta_{ads}S_T$, l'enthalpie d'adsorption $\Delta_{ads}H_T$, et l'énergie libre d'adsorption (énergie de Gibbs) $\Delta_{ads}G_T$ (Tableau 3) [184-185-186-187], ces derniers ont été calculés pour évaluer la nature et l'efficacité du processus d'adsorption .

$$\ln K_L = \frac{\Delta_{ads} S_T}{R} - \frac{\Delta_{ads} H_T}{RT} \quad (2)$$

$$K_L = \frac{q_e}{c_e} \quad (3)$$

$$\Delta_{ads} G_T = -RT \ln(K_L) \quad (4)$$

Où

K_L La constante de Langmuir (L g^{-1}).

T La température en K.

R La constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

L'étude de l'effet de la température a été réalisée dans la gamme de 16 °C à 35 °C. Les essais ont été effectués sur des mélanges de 100 ml de solutions colorantes à la concentration de 600 mg L⁻¹, avec 0,01 g de charbon actif dans un erlenmeyer de 250 mL à un pH initial de 4. Ces mélanges sont maintenus à des agitations constantes de 300 t min⁻¹, donc pendant 8 heures consécutives, déterminer la concentration résiduelle du colorant par le spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée pour celui-ci.

La figure 8 présente l'influence de la température sur le taux de rétention du colorant sur l'adsorbant. À partir de cette figure, nous remarquons que ce taux augmente avec l'augmentation de la température dans les CAPs (60%, 100% et 150%), mais dans le CAP30, le taux de rétention diminue, ce phénomène est en accord avec la loi d'Arrhenius, où la réaction à la surface est exothermique (de type physique) et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement par contre dans le cas des autres CAPs l'adsorption est de nature endothermique ($\Delta_{ads}H_T > 0$), et de type chimique. La nature spontanée d'adsorption du MO sur les charbons actifs préparés est indiquée par les valeurs négatives $\Delta_{ads}G_T$. Les valeurs $\Delta_{ads}G_T$ ne sont pas dans la gamme d'adsorption multicouche, où les valeurs $\Delta_{ads}G_T$ sont généralement supérieures à -20 kJ mol⁻¹ [188][189]

En effet, les faibles valeurs positives des variations d'entropie $\Delta_{ads}S_T$ lors de l'adsorption de la Méthyle Orange (MO) indiquent une augmentation du désordre lors du processus d'adsorption. Cela peut être dû au déplacement de l'eau physisorbée.

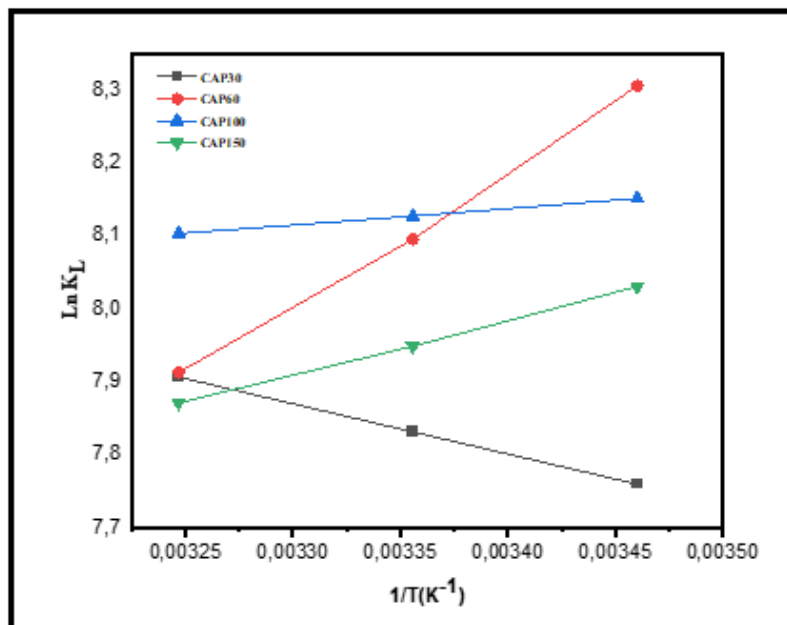


Figure. 8. L'effet de la température sur l'adsorption du Méthyle Orange en solution aqueuse par les CAPs préparées (ln K_L en fonction de la température (1/T)).

Tableau.3. Paramètres thermodynamiques des différents charbons actifs (CAPs) préparés.

| Charbons actifs | $\Delta_{ads}H_T$ (KJ mol ⁻¹) | $\Delta_{ads}S_T$ (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹) | R ² | $\Delta_{ads}G_T$ (KJ mol ⁻¹) | | |
|-----------------|---|---|----------------|---|---------|---------|
| | | | | 16° C | 25° C | 35° C |
| CAP30 | -5,7234112 | 0,0843648 | 1 | -18,657 | -19,416 | -20,26 |
| CAP60 | 15,298816 | 0,016116672 | 0,997 | -19,97 | -20,071 | -20,277 |
| CAP100 | 1,873664 | 0,061333376 | 0,999 | -19,599 | -20,15 | -20,765 |
| CAP150 | 6,2127104 | 0,04530656 | 0,999 | -19,309 | -19,707 | -20,170 |

$\Delta_{ads}H_T$: Enthalpies adsorption.

$\Delta_{ads}S_T$: Entropie d'adsorption.

$\Delta_{ads}G_T$: Energie libre d'adsorption (énergie de Gibbs).

III.3.6. Cinétique d'adsorption du Méthyle Orange MO

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Elle explique les mécanismes de processus d'adsorption et de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Pour simuler le mécanisme d'adsorption de corps dissous (solutés) sur des adsorbants, divers modèles cinétiques peuvent être utilisés. Dans les conditions expérimentales d'un volume de solution de 100 mL, T = 25 °C et pH du milieu = 4, la cinétique d'adsorption du colorant MO lorsque la concentration initiale de 600 mg L⁻¹ était en contact avec 0,01 g de charbon actif a été étudiée.

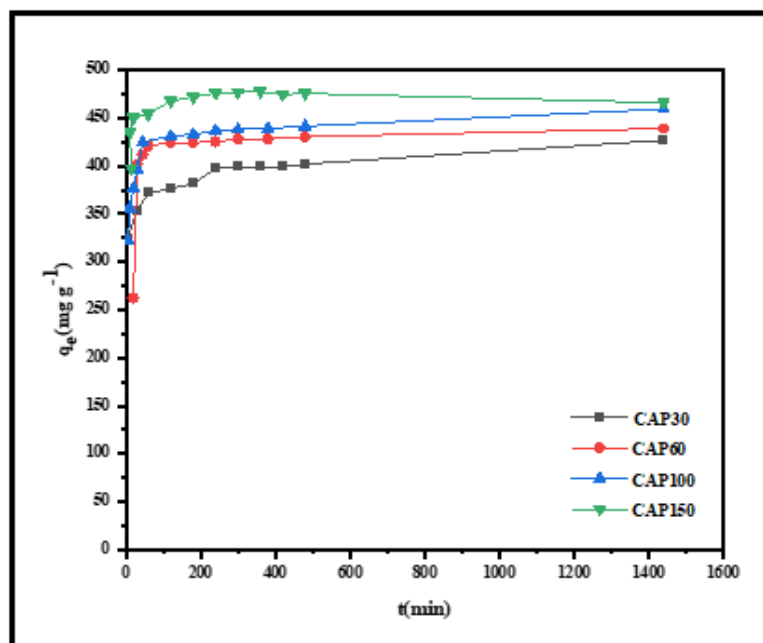


Figure. 9. La cinétique d'adsorption du Méthyle Orange MO sur les CAPs
Préparés Conditions expérimentales de $m= 0,01g$, volume 100 mL, 600 mg L^{-1} et $\text{pH}= 4$.

Ces courbes représentent la cinétique d'adsorption du Méthyle Orange MO sur les charbons actifs et montrent clairement qu'une augmentation du temps de contact se traduit par une meilleure élimination du colorant par l'adsorbant. Nous avons également remarqué que ces courbes ont la forme d'une courbe de saturation et que l'adsorption se produit rapidement au début du processus et devient de plus en plus lente au cours de l'agitation pour atteindre l'équilibre.

La forme de ces courbes est semblable, si bien que trois phases différentes peuvent être mises en évidence :

- La première étape courte consiste à adsorber rapidement une partie importante du colorant par les adsorbants pendant les premières 30 minutes de contact entre l'adsorbant et le soluté
- La deuxième étape, qui est de rapidité moyenne, démontre un équilibre progressif (rapprochement du remplissage des pores). Il dure entre 30 et 240 minutes.
- L'adsorption du soluté est extrêmement lente dans la dernière phase^{[190][191]} et stable. La quantité de soluté adsorbée augmente plus lentement jusqu'à atteindre un plateau ou niveau de saturation, ce qui correspond à un équilibre où la quantité de soluté adsorbée est maximale et constante. L'équilibre d'adsorption a été atteint après 480 minutes de contact. Il est intéressant de noter que la durée de cette phase dépend

principalement de la porosité du charbon actif utilisé plutôt que de ses groupes de surface ou de son état de surface. Plusieurs auteurs ont rapporté ce même comportement cinétique [192][193].

On peut en déduire que les résultats obtenus pour les CAPs fabriqués indiquent qu'ils ont un comportement plutôt similaire envers le colorant Méthyle orange dans les paramètres établis, ce qui entraîne une amélioration considérable de leur quantité d'adsorption de ce colorant. Toutefois, Il convient de noter que le taux d'imprégnation augmente avec la quantité d'adsorption (tableaux 4 et 5). Il est remarquable que l'augmentation de la quantité adsorbée de colorant de 399,21 mg g⁻¹ à 475,89 mg g⁻¹ pour les charbons actifs CAP30 et CAP150 respectivement. Dans cette différence est due à la nature des CAPs préparés à différents rapports d'imprégnations. La représentation du mécanisme d'adsorption d'un corps dissous (soluté) sur un adsorbant, y'a plusieurs modèles cinétiques linéaires et non linéaires peuvent être utilisés.

III.3.6. 1. La modélisation des cinétiques d'adsorption (Ordre cinétique de l'adsorption)

A littérature décrit divers modèles pour rendre compte des cinétiques d'adsorption. La valeur du coefficient de détermination linéaire R² et les quantités théoriques adsorbées calculées, Q_{e,the} sont utilisées pour déterminer leur validité. Le modèle de diffusion intra-articulaire, le modèle d'Elovich, le modèle du pseudo premier ordre et le modèle du deuxième ordre sont les plus couramment utilisés.

III.3.6. 1.a. Le modèle du pseudo-premier ordre

La forme linéaire de pseudo-premier ordre donnée par Lagergren est largement utilisée pour prédire la cinétique d'adsorption. L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme linéaire et non linéaire [126][127] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) t \quad (6)$$

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

Avec

- q_e et q_t** Les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre (mg g⁻¹) et un temps 't'.
- k₁** La constante de vitesse de la cinétique de pseudo premier-ordre (min⁻¹).

Les graphiques des représentations linéaires ($\log(q_e - qt)$) en fonction de t et non linéaire pour l'adsorption de Méthyle Orange MO, représentés sur la Figure 10, ont permis d'obtenir les Paramètres des vitesses d'adsorption (k_1), et les coefficients de détermination (Tableaux 4 et 5). Les valeurs de q_e et k_1 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

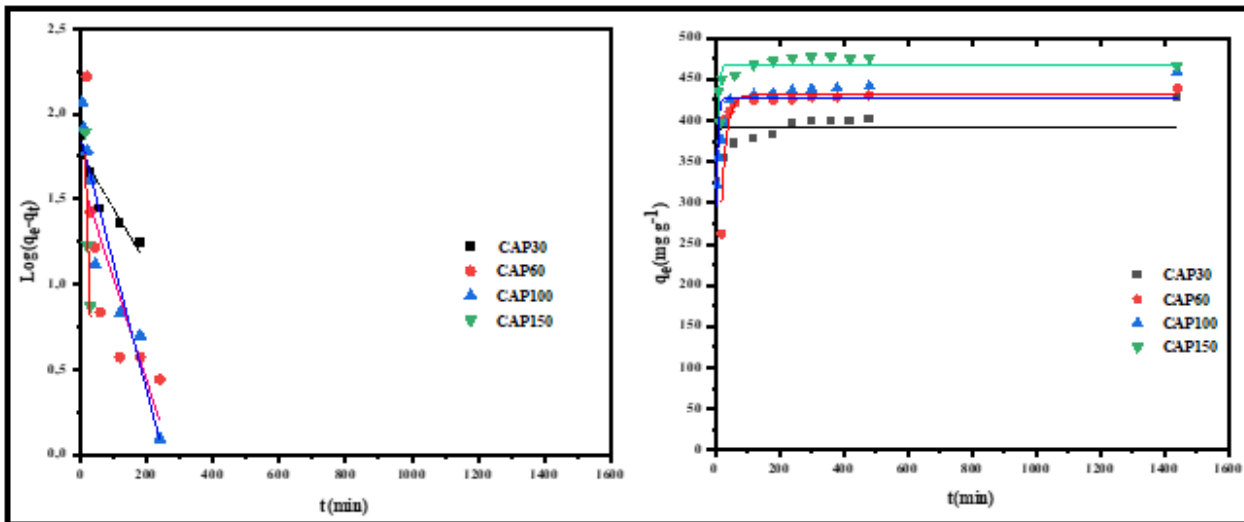


Figure.10. Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de Méthyle Orange MO sur les différents charbons actifs.

Les valeurs de K_1 ont été calculées à partir des courbes de la figure 10 et regroupées dans les tableaux (4 et 5), Il indique que le mécanisme d'adsorption se déroule immédiatement dès qu'il y a contact entre les adsorbants et le colorant. Les courbes montrent de coefficients de détermination R^2 dans le modèle linéaire par rapport au modèle non linéaire. Dans cette situation, il y a également des différences significatives entre les valeurs théoriques de q_e et expérimentales de q_e dans le modèle linéaire par rapport au modèle non linéaire des CAPs (figures 14). Les valeurs de q_e calculées par le modèle non linéaire pour la concentration de colorant utilisée, ne reflètent pas bien celles obtenues expérimentalement pour tous les adsorbants sauf pour CAP60. C_e qui montre que la cinétique d'adsorption du Méthyle Orange MO sur les différents charbons actifs ne s'applique pas correctement par l'équation de Lagergren.

III.3.6. 1.b. Le modèle de pseudo-deuxième ordre

L'équation suivant représenter le modèle cinétique du deuxième ordre

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $q_t = 0$ et q_t , on obtient la forme linéaire et non linéaire :

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (9)$$

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

Avec

q_t et q_e Sont les quantités adsorbées aux temps t et à l'équilibre.

k_2 La constante de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-second ordre.

La figure 11 présente les graphiques des relations linéaires de t/q_t en fonction de t pour l'adsorption de Méthyle Orange sur les charbons actifs CAPs. K_2 et q_e ont été calculés respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de ces graphes (Tableaux 4 et 5).

Ces derniers paramètres indiquent que la cinétique d'adsorption du Méthyle Orange sur CAPs reproduit avec des meilleures descriptions des coefficients de détermination un modèle du deuxième ordre donné pour les charbons actifs qui possèdent des $pH_{PZC} > pH$ du milieu (pH du milieu = 4). Le tableau 4 indique que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour ce modèle étaient plus proche à un que ceux du modèle du premier ordre avec le modèle cinétique linéaire et ce n'est pas le cas pour le modèle non linéaire. Cette modèle linéaire donné une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport à d'autres modèles.

A partir des quantités d'adsorption q_e citées dans les tableaux (4 et 5), nous remarquons que leurs valeurs calculées par le modèle de pseudo second ordre linéaire et non linéaire sont très proches de celles déterminées expérimentalement sur tant pour le modèle non linéaire de pseudo deuxième ordre. Ceci justifie encore que ces modèles de réaction de surface sont très utiles et plus fiables pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant Méthyle

orange MO sur les CAPs. Ce modèle montre que les sites réactifs adsorbent rapidement, tandis que les sites de faible énergie adsorbent lentement [128].

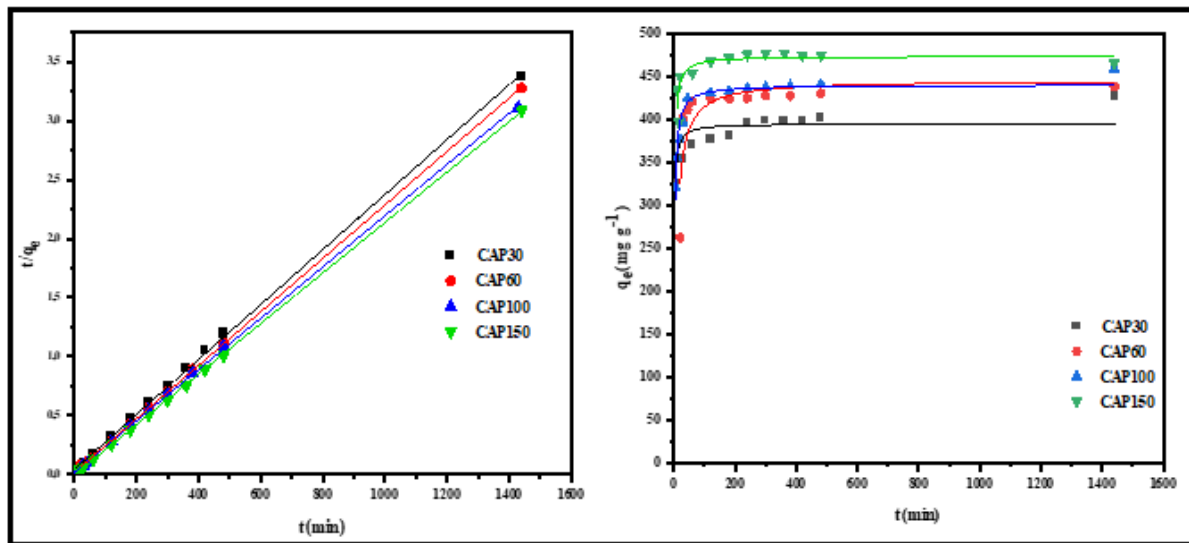


Figure.11. La cinétique d'adsorption du modèle de pseudo deuxième-ordre de Méthyle Orange MO sur les différents charbons actifs.

III.3.6. 1.c. Modèle de diffusion intraparticulaire

Pour le modèle de diffusion intraparticulaire, utilisons la relation cinétique suivante :

$$q_t = K_d^{0.5}t + C \quad (11)$$

Avec

- q_t La quantité de colorant adsorbées à l'instant t.
- k_d La constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

La figure 12 montre que les courbes q_t en fonction du temps ($t^{0.5}$) donnent des droites. Le calcul des différentes constantes de diffusion intraparticulaire k_d , q_e et I a été facilité par cette linéarité. Les tableaux 4 et 5 présentent les valeurs de diffusion intraparticulaire linéaire et non linéaire (k_d), q_e et I . Les valeurs de l'ordonnée à l'origine indiquées sur la figure 12 et les tableaux 4 et 5 donnent une idée claire et importante de l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est élevée, plus l'effet de la couche limite est important. Suivant le modèle de diffusion intraparticulaire, le graphe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{0.5}$ devrait passer par l'origine et être linéaire si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption [131-194-195-196]. Lorsque les courbes ne traversent pas l'origine, cela indique

un certain degré de contrôle de la couche limite, ce qui est dû au fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape (Figure 12).

Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'additionne à la diffusion intraparticulaire. D'après l'interprétation de ces résultats, nous avons observé que les valeurs du coefficient de détermination (R^2) étaient faibles que ce soit du modèle non linéaire ou du modèle linéaire, et nous avons observé un écart très grand entre les valeurs expérimentales de q_e et les valeurs théoriques de q_e obtenues par modélisation selon le modèle de Weber et Morris. Par contre nous avons observé un écart très grand entre $q_{e, \text{exp}}$ des tenue par modèle non linéaire seulement pour CAP150.

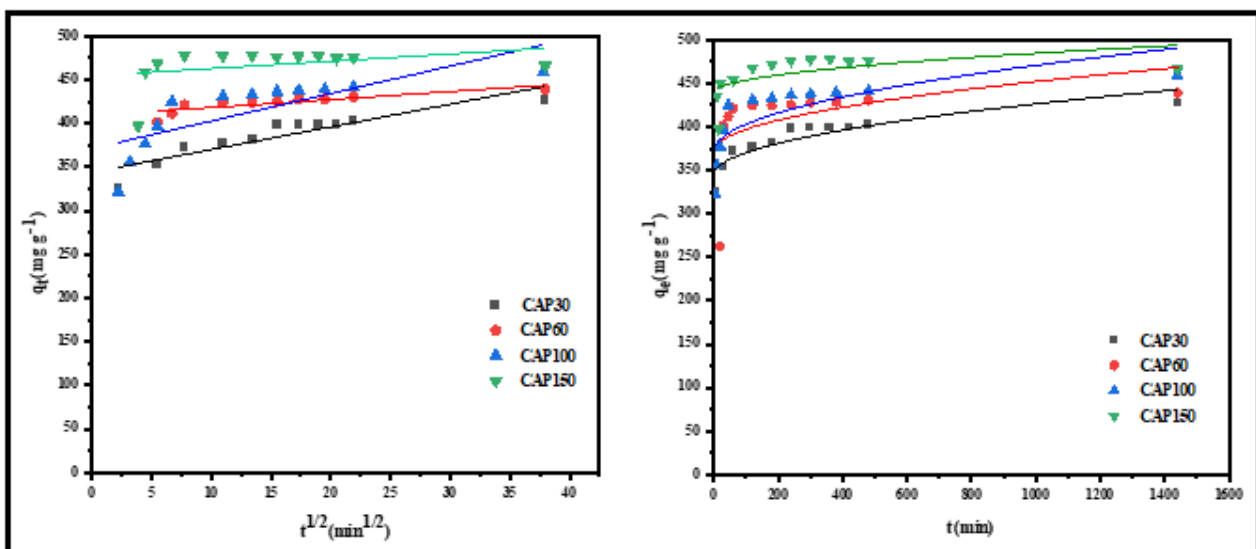


Figure. 12. La cinétiques d'adsorption de Méthyle Orange MO par les charbons actifs étudiées suivant un modèle de diffusion intraparticulaire

III.3.6. 1.d. Le modèle d'Elovich

En supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes, l'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques d'adsorption du second ordre [129]. L'équation d'Elovich est une équation cinétique couramment utilisée pour décrire la cinétique d'adsorption des solutés sur les surfaces des matériaux adsorbants. Cette équation suppose que la vitesse d'adsorption diminue avec le temps et est basée sur l'idée que le processus d'adsorption est associé à des sites actifs qui deviennent progressivement saturés au cours du temps.

La forme linéaire et non linéaire de cette équation :

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{b}\right) \ln t_0 \quad (12)$$

L'équation peut également s'écrire :

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln t \quad (13)$$

Où

- A** Le taux d'adsorption initiale en ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). $t_0 = 1$ ($a \times b$) en min et $t \gg t_0$.
- B** Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g mg^{-1}).

Elle dépend des coefficients d'Elovich α et β , qui représentent respectivement la vitesse initiale d'adsorption ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) et la constante de désorption (g mg^{-1}). Les coefficients d'Elovich ont été calculés en fonction de $\ln(t)$ à partir des graphes de q_t (tableaux 4 et 5).

La Figure 13 montre la représentation linéaire et non linéaire l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption du Méthyle orange MO sur les charbons actifs étudiés.

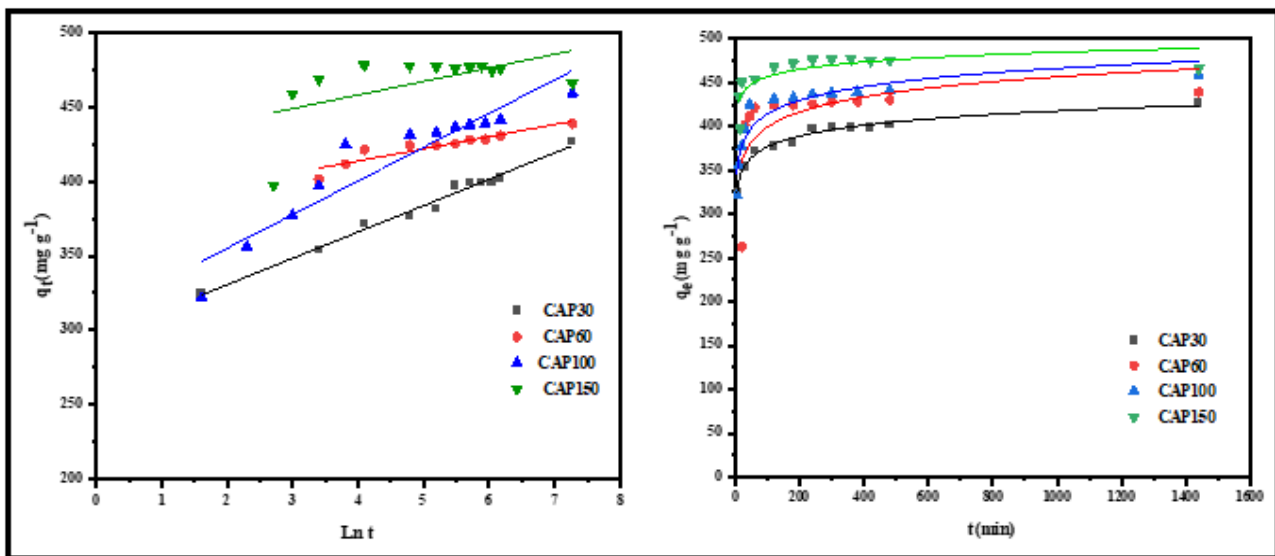


Figure. 13. Cinétiques d'adsorption de Méthyle Orange MO sur les charbons actifs étudiées suivant par le modèle d'Elovich

Tableau.4. La comparaison des paramètres des modèles cinétiques linéaires pour les charbons actifs (CAPs) préparés.

| Charbons actifs | Modélisation linéaire | | | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| | | CAP30 | CAP60 | CAP100 | CAP150 |
| | $Qe_{exp} (mg\ g^{-1})$ | 399,21206 | 428,09847 | 437,98104 | 475,89957 |
| Cinétiques de Pseudo premier-ordre | $k_1 (min^{-1})$ | 0,0075538 | 0,01379497 | 0,0171574 | 0,00061225 |
| | $Qe_{the} (mg\ g^{-1})$ | 59,218854 | 43,1548886 | 74,139559 | 13,3063824 |
| | R^2 | 0,80798 | 0,55681 | 0,89574 | -0,24728 |
| Cinétiques de Pseudo second ordre | $k_2 (g\ mg^{-1}\ min^{-1})$ | 0,0001347 | 0,00032307 | 0,0002584 | -0,0006441 |
| | $qe_{the} (mg\ g^{-1})$ | 429,18455 | 440,528634 | 458,7156 | 467,28972 |
| | $h (mg\ g^{-1}\ min^{-1})$ | 24,820055 | 62,6959248 | 54,377379 | -140,64698 |
| | R^2 | 0,99925 | 0,99991 | 0,99971 | 0,99989 |
| Équation d'Elovich | $\alpha (mg\ g^{-1}\ min^{-1})$ | 0,0564402 | 0,12257125 | 0,044166 | 0,10963914 |
| | $\beta (g\ mg^{-1})$ | 17176642 | 1,9379E+20 | 875672,42 | 1,1896E+20 |
| | $Qe_{the} (mg\ g^{-1})$ | 143,17281 | 317,451961 | 110,02052 | 351,463035 |
| | R^2 | 0,98256 | 0,8557 | 0,87714 | 0,25212 |
| Modèle de Diffusion Intraparticulaire | $k_{diff} (mg\ g^{-1}\ min^{-0.5})$ | 2,5946 | 0,91539 | 3,14528 | 0,8338 |
| | $I (mg\ g^{-1})$ | 344,22471 | 409,09369 | 371,42022 | 454,64396 |
| | $Qe_{the} (mg\ g^{-1})$ | 44,93979 | 15,8550199 | 54,477848 | 12,9171741 |
| | R^2 | 0,81192 | 0,6794 | 0,56273 | 0,03764 |

Tableau. 5. La comparaison des paramètres des modèles cinétiques non linéaires pour les différents charbons actifs (CAPs) préparés.

| Charbons actifs | Modélisation non linéaire | | | | |
|---------------------------------------|---|-------------|-------------|-------------|------------|
| | | CAP30 | CAP60 | CAP100 | CAP150 |
| | $Q_{e \text{ exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | 399,21206 | 428,09847 | 437,98104 | 475,89957 |
| Cinétiques de pseudo premier-ordre | $k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | 0,35551 | 0,06014 | 0,23762 | 0,20281 |
| | $Q_{e \text{ the}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | 390,79322 | 431,11796 | 427,08595 | 467,78735 |
| | R^2 | 0,4631 | 0,84026 | 0,63042 | 0,33173 |
| Cinétiques de Pseudo second ordre | $k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$ | 0,00201 | 3,01E-04 | 0,00104 | 0,00144 |
| | $q_{e \text{ the}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | 395,49798 | 446,11299 | 440,59891 | 474,09346 |
| | $h \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$ | 314,4014909 | 59,83042054 | 201,8924955 | 323,661037 |
| | R^2 | 0,63939 | 0,65503 | 0,92502 | 0,6549 |
| équation d'Elovich | $\alpha \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$ | 0,05644 | 0,04025 | 0,87714 | 0,08283 |
| | $\beta \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$ | 3,04E+08 | 2373371,103 | 1,98E+07 | 3,27E+15 |
| | $Q_{e \text{ the}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | 414 | 451 | 26.6 | 479 |
| | R^2 | 0,98256 | 0,36673 | 0,87714 | 0,58104 |
| Modèle de Diffusion Intraparticulaire | $k_{\text{diff}} \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}\text{)}$ | 2,5946 | 2,54186 | 3,1316 | 1,42966 |
| | $I \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | 344,22471 | 371,60965 | 371,56301 | 0,28687 |
| | $Q_{e \text{ the}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | 389,1645003 | 415,6359567 | 425,8039131 | 22,4350675 |
| | R^2 | 0,81192 | 0,16474 | 0,56108 | 0,28687 |

III.3.6. 2. Comparaison des modèles cinétiques

Les tableaux (4 et 5) regroupent les constantes cinétiques (K_1 , K_2 , K_d , α et β), les coefficients de régression linéaire et non linéaire, les valeurs de la quantité d'adsorption d'équilibre expérimentales $q_{e, \text{exp}}$ et les valeurs de la quantité d'adsorption d'équilibre calculées $q_{e, \text{the}}$ de chaque modèle cinétique linéaire et non linéaire testé pour les différents charbons actifs et aussi les valeurs de la constante I (qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limitée), et de h est la vitesse initiale d'adsorption ($h = K_2 q_e^2$) en $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, caractéristique du modèle de diffusion intraparticulaire et du modèle de second ordre, respectivement. La validité du modèle cinétique est vérifiée à l'aide des valeurs R^2 des coefficients de régression linéaire présentés dans le Tableau 3. Pour le modèle pseudo premier ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire et l'équation d'Elovich, le coefficient de détermination est toujours faible, indiquant une faible corrélation. Sauf pour CAP30 égal à 0,98 pour Elovich. En revanche, l'application du modèle de pseudo second-ordre conduit à des coefficients de régression linéaire impeccable, supérieurs à 0,999.

Les estimations des valeurs de $q_{e, thé}$ déterminées par le modèle de la cinétique de premier ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich (tableau 4, figure 10, figure 12, figure 13 et figure 14) ont donné des valeurs significativement différentes par rapport aux valeurs expérimentales avec des coefficients de détermination très faibles. Cependant, pour le modèle cinétique de pseudo deuxième-ordre les valeurs déterminées de $q_{e, thé}$ sont très proches des valeurs de $q_{e, exp}$ pour les différents charbons actifs.

Les modèles cinétiques linéaires sont simples, rapides et utiles pour des analyses préliminaires ou des études exploratoires, tandis que les modèles cinétiques non linéaires sont plus flexibles et adaptés à des réactions ou des processus plus complexes. Le choix entre les deux dépend de la nature du système étudié, des données disponibles et des objectifs de l'étude. Les résultats ont révélé que les paramètres cinétiques obtenus à partir des formes linéaires et non linéaires ne présentent pas le même signe. De plus, l'amplitude des paramètres obtenus à partir de la méthode non linéaire a été supérieure à celle de la méthode linéarisée et se rapproche de la quantité d'adsorption expérimentale. La méthode linéaire s'est avérée être une méthode plus appropriée pour estimer les paramètres de la cinétique d'adsorption de MO.

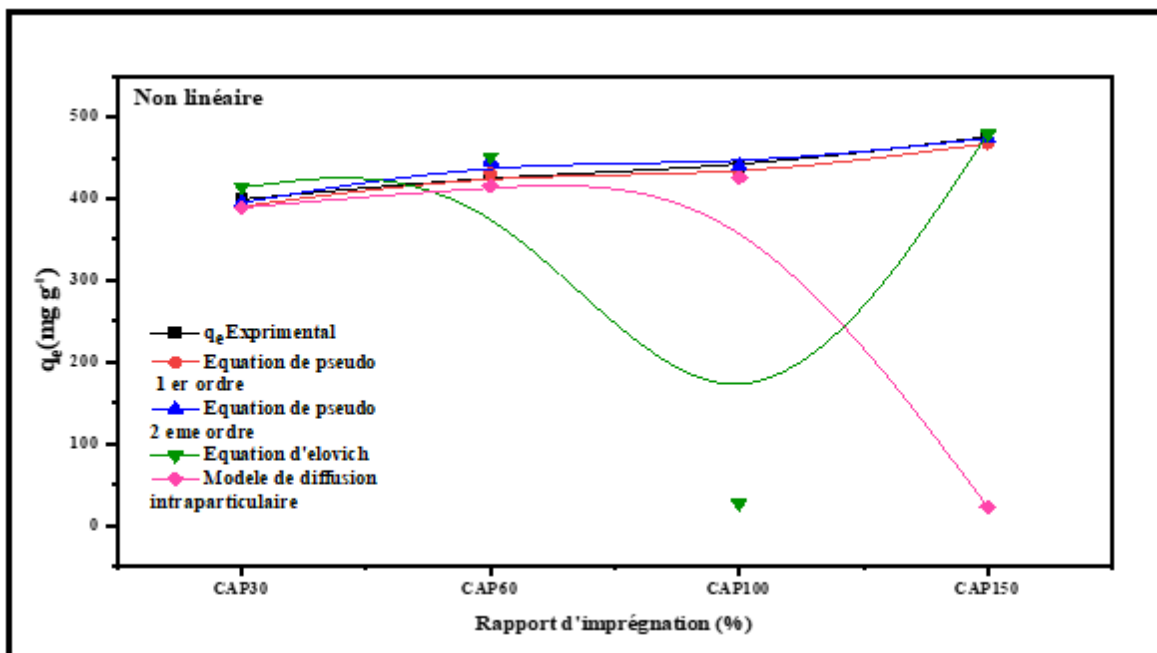
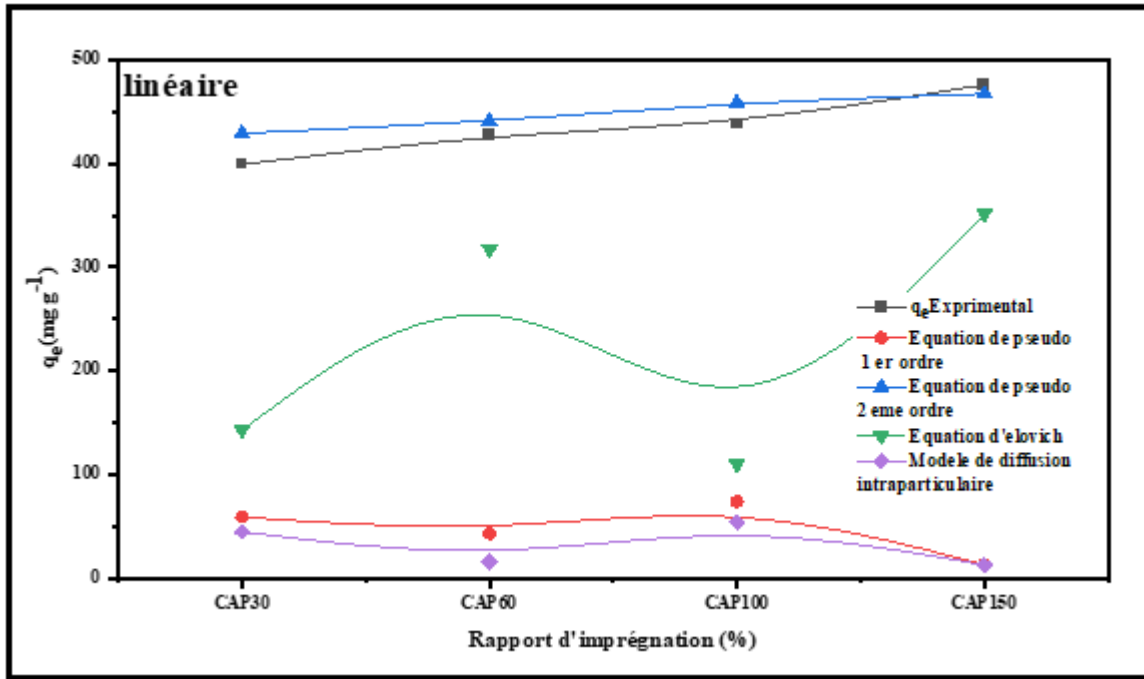


Figure.14. La comparaison entre les quantités d'adsorption expérimentales (q_e , exp) et calculées (q_e , the) par différents modèles linéaires et non linéaires pour l'adsorption du MO sur les charbons actifs préparés.

III.3.7. La désorption du Méthyle Orange MO (régénération du charbon actif)

Pour comparer le taux et la limite de désorption, une expérience de désorption (régénération) du Méthyle Orange MO préalablement adsorbé sur les CAPs a été menée en contact avec des agents de désorption de solution aqueuse de NaOH (0,01N) et HCl (0,01N).

Tableau.6. Paramètre cinétique déduites par désorption du MO sur les CAPs par le NaOH et HCl.

| Adsorbant | q_{ads} (mg g ⁻¹) | $q_{dés}$ (mg g ⁻¹) | [MO] _{dés} (mg L ⁻¹) | Taux de désorption (%) |
|---------------|---------------------------------|---------------------------------|---|------------------------|
| CAP30 (NaOH) | 428,545 | 421,724 | 84,345 | ~98 |
| CAP60 (NaOH) | 378,263 | 362,513 | 72,503 | ~96 |
| CAP100 (NaOH) | 433,244 | 423,537 | 84,707 | ~98 |
| CAP150 (NaOH) | 433,063 | 419,408 | 83,882 | ~97 |
| CAP30 (HCl) | 428,545 | 24,570 | 4,914 | ~6 |
| CAP60 (HCl) | 378,263 | 170,583 | 34,117 | ~45 |
| CAP100 (HCl) | 433,244 | 256,109 | 51,222 | ~59 |
| CAP150 (HCl) | 475,900 | 215,461 | 43,092 | ~45 |

Le tableau 6 montre l'effet de NaOH et HCl sur la désorption du MO à partir des surfaces des CAPs, nous pouvons observer que l'utilisation de NaOH comme agent de désorption entraîne une bonne régénération des CAPs avec un taux de désorption (pourcentage désorbé) de ~100 %, ce qui signifie que la désorption du MO Méthyle Orange est presque complète et que la récupération est près de 98%, 96%, 98%, 97% et pour les CAP30, CAP60, CAP100, CAP150, respectivement par rapport aux résultats du HCl, qui sont faible et moyens pour CAP30 et CAP(60, 100 et 150%), respectivement.

Ces valeurs du pourcentage de désorption peuvent être interprétées par l'augmentation des sites chargés négativement fixés par compétition à pH basique, facilitant la désorption de MO de la surface des CAPs par la formation des forces répulsives ^[197].

Tous les CAPs sont régénérables par NaOH trop dilué, par contre le HCl trop dilué régénère relativement les CAPs (100%, 150% et 60%)

III.3.7. Isothermes d'adsorption du Méthyle Orange MO et simulations par les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich

Dans la pratique, les données expérimentales d'adsorption sont généralement présentées sous forme d'isothermes d'adsorption car l'étude du processus d'adsorption à température constante est plus commode. Dans l'étude de l'adsorption des molécules à l'interface solide-solution, divers modèles théoriques ont été développés. Parmi eux, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parmi les plus couramment utilisés dans la littérature [198]. Pour comparer nos résultats avec les données existantes, nous avons appliqué ces deux modèles pour analyser les isothermes expérimentales d'adsorption, ainsi que d'autres modèles tels que le modèle de Temkin et le modèle de Dubinin-Radushkevich.

Dans cette étude, de même que pour les cinétiques d'adsorption, les isothermes d'adsorption ont été obtenues en suivant le même mode opératoire présenté précédemment (protocole en batch), avec les conditions expérimentales suivantes :

- L'effet de la concentration initiale de Méthyle Orange MO sur la quantité adsorbée (mg g^{-1}) par les CAPs a été étudié dans une gamme de concentrations initiales ($5 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$) à 25°C pour une quantité de chaque charbon actif de $0,025\text{g}$ dans 25 mL de solution de colorant à pH égal 4 et une durée 24 heures de contact du charbon actif-colorant (MO CAPs) pour assurer l'équilibre d'adsorption.
- Une fois l'équilibre atteint, les filtrats sont soumis à une analyse par spectrophotométrie UV-visible (SHIMADZU UV-2401PC) à la longueur d'onde maximale appropriée ($\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$). Pendant l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se situe en dehors de la plage de linéarité définie par la courbe d'étalonnage (voir figure 2), les solutions seront diluées.

Les isothermes sont obtenues en traçant respectivement q_e par rapport à C_e , q_e par rapport à C_e . La quantité du colorant adsorbée par gramme de charbon actif est exprimée en mg g^{-1} , et la concentration résiduelle à l'équilibre du colorant est exprimée en mg g^{-1} . Pour faciliter la comparaison des isothermes, elles sont reportées sur la même figure (Fig. 15).

La figure 15 illustre la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$). Les résultats obtenus indiquent que l'isotherme d'adsorption est en forme de L selon la classification de GILES et al [134].

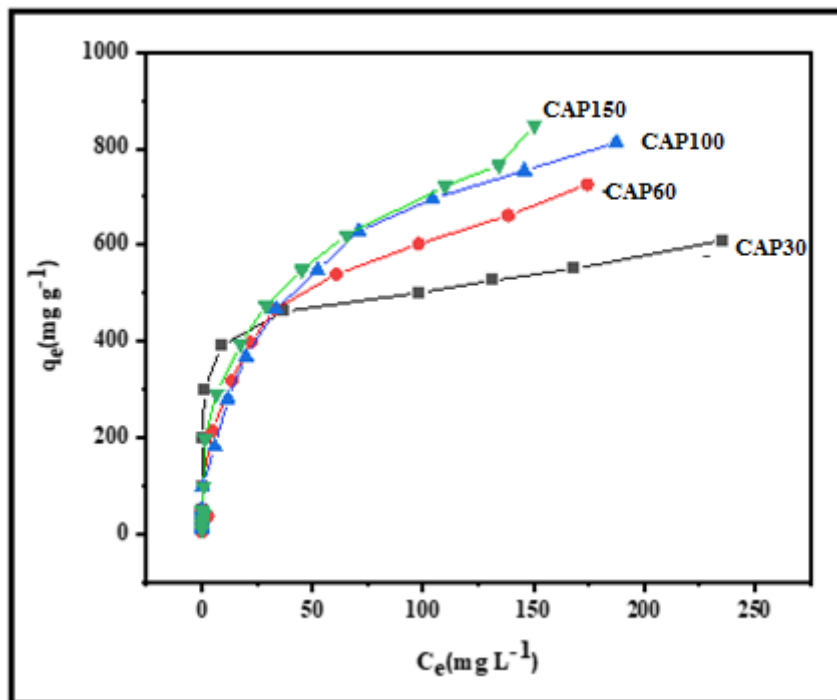


Figure. 15. Isothermes d'adsorption du Méthyle Orange MO sur les charbons actifs CAP30, CAP 60, CAP 100 et CAP 150 obtenus par activation de l'acide phosphorique du tronc en fibre de palmier à 25° C.

A partir de la figure 15, nous pouvons voir que la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant (C_0), ce qui est compatible avec de données bibliographiques de l'adsorption du Mo sur les charbons actifs. [17], ainsi que l'adsorption du 4-chlorophénol sur un charbon actif préparé à partir de sciure de rotin [198]. Il est possible d'observer une forte affinité entre ces adsorbants et le colorant Méthyle Orange MO, avec la présence de deux régions bien différenciées : la première région montre une augmentation des capacités d'adsorption en fonction de la concentration initiale, tandis que la deuxième région présente des pseudo-plateaux de saturation, suggérant que les sites d'adsorption de tous les CAPs ou charbons actifs sont presque pleinement occupés. Cette observation permet également de définir les capacités maximales d'adsorption des charbons actifs pour ce colorant.

Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre sont respectivement 533,243 ; 725,725 ; 812,701 et 832,196 mg g⁻¹ pour les charbons actifs CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150, respectivement. Les augmentations dans les capacités d'adsorption peuvent être expliquées par les variations des textures poreuses de ces adsorbants. Le charbon actif CAP150 adsorbe une plus grande quantité de Méthyle Orange MO que les autres charbons

actifs. Cela suggère que l'augmentation du taux d'imprégnation favorise l'adsorption du colorant.

L'isotherme d'adsorption de MO dépend clairement à la diminution du volume de micropores. Les charbons actifs CAP100 et CAP150 démontrent une surface de mésopores (déterminée par adsorption BJH) similaires, et leurs isothermes d'adsorption du Méthyle Orange sont presque superposées (comme illustré dans la figure 15). La capacité d'adsorption de colorant (MO) est inversement proportionnelle à la surface des micropores (Tableau 4, Chapitre II). Ce tableau démontre que la surface des micropores non accessible au colorant est notablement plus réduite pour le charbon actif mésoporeux CAP150.

L'utilisation de l'ajustement non linéaire des données de l'isotherme d'adsorption est devenue plus courante dans le domaine de l'adsorption, car les chercheurs sont désormais convaincus que l'utilisation de modèles d'isothermes d'adsorption linéaires peut conduire à des résultats extrêmement erronés.

Les isothermes d'adsorption de catégorie L peuvent être interprétées à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich. En conséquence, nous allons utiliser ces modèles pour analyser nos expériences d'adsorption.

III.3.7.1. La modélisation des isothermes d'adsorption

Au cours de la dernière décennie, quatre approches fondamentales ont formulé une grande variété de modèles d'isothermes d'adsorption tels que le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Temkin et le modèle de Dubinin-Radushkevich, et divers autres d'isothermes d'adsorption [147]. Dans cette étude, les isothermes d'adsorption du Méthyle Orange (MO) sur les échantillons de charbon actif ont été analysés à l'aide de ces modèles d'isothermes.

Modèles de Langmuir et Freundlich

Ces modèles d'isothermes sont décrits dans le chapitre bibliographique (Chapitre I, paragraphe I.3.5.3.1 et I.3.5.3.2). Les paramètres d'équilibre des modèles linéaires et non linéaires sont représentés dans les figures 16 et 17. Les paramètres ainsi que les coefficients de détermination (R^2) sont reportés dans les tableaux 7 et 8. correspondant aux équations suivantes, respectivement 14, 15, 16 et 17 [147][199]

$$q_e = q_m(K_L C_e)/(1 + K_L C_e) \quad (14)$$

$$q_e = K_F C_e^{(1/n)} \quad (15)$$

Et

$$C_e/q_e = (1/k_L q_m) + (C_e/q_m) \quad (16)$$

$$\log q_e = \log k_F + (1/n) \log C_e \quad (17)$$

Où

C_e et q_e Sont respectivement les concentrations d'équilibre adsorbé dans la phase liquide et la quantité adsorbée sur la phase solide.

q_m La capacité d'adsorption maximale selon le modèle de Langmuir.

K_L et K_F Sont des constantes de Langmuir et Freundlich, respectivement et K_T est la constante liée à la variation de l'énergie d'adsorption (J mol⁻¹).

Les propriétés fondamentales d'une isotherme de Langmuir peuvent être décrites en fonction du paramètre de séparation sans dimension, également appelé facteur constant d'équilibre (R_L). Ce paramètre, utilisé pour anticiper si un processus d'adsorption est considéré comme "favorable" ou "défavorable", cet paramètre est calculé selon l'équation suivante : ^[187]

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (18)$$

Où

C₀ La concentration initiale maximale en corps dissous « Méthyle Orange » (mg L⁻¹).

k_L La constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L mg⁻¹).

L'isotherme est défavorable lorsque R_L > 1, elle est linéaire lorsque R_L=1, elle est favorable lorsque 0 < R_L<1 et elle est irréversible lorsque R_L= 0.

La constante de Langmuir, notée K_L (exprimée en L mol⁻¹), est utilisée pour calculer l'énergie libre molaire de réaction (ΔG en J mol⁻¹), qui représente la différence d'énergie entre l'état initial du système (colorant libre en solution) et l'état final (colorant entièrement adsorbé). Cette relation est donnée par : ^[187]

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (19)$$

Où

R La constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

T La température (K).

En effet, pour une réaction spontanée, la valeur de ΔG est négative, ce qui signifie que l'énergie décroît au cours de la réaction. Lorsque ΔG est négative, il indique que le processus d'adsorption est favorable, et cela confirme l'affinité de l'adsorbant pour le colorant. En d'autres termes, une ΔG négative est un indicateur que l'adsorption se produira naturellement et que l'adsorbant a une tendance à retenir le colorant dans le système [200].

Les valeurs du paramètre d'intensité d'adsorption du Freundlich, $1/n$, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption :

- ✚ Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

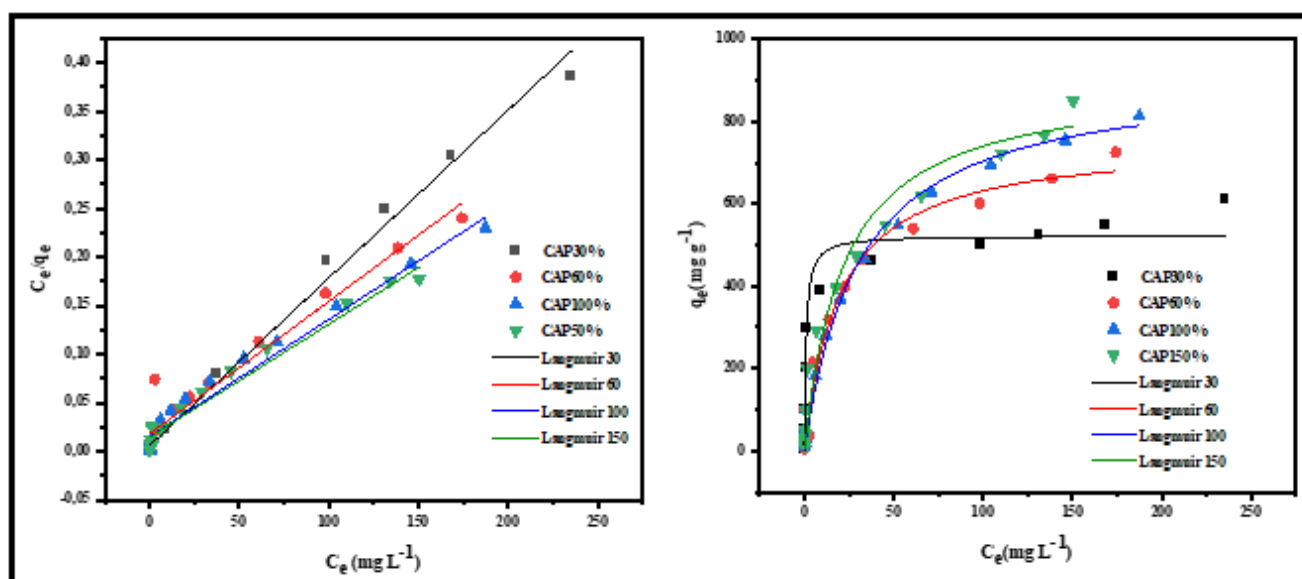


Figure. 16. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Langmuir des différents charbons actifs à la température de 25°C .

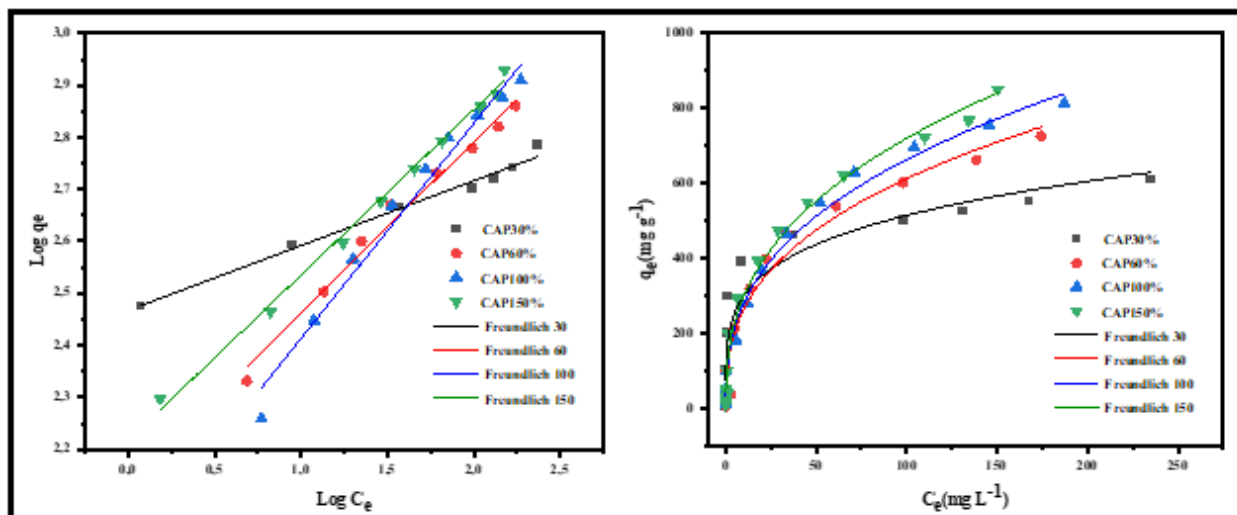


Figure. 17. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Freundlich des différents charbons actifs à la température de 25 ° C.

Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich). (Chapitre I, paragraphe I.3.5.3.5). Les résultats sont représentés dans la figure 18.

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante : ^{[140] [201]}

$$q_e = B \ln(A_T C_e) \quad (20)$$

Et

$$q_e = (RT/K_T) \ln A_T + (RT/K_T) \ln C_e \quad (21)$$

Où

N et **A_T** Sont des constantes.

R La constante des gaz parfaits (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹).

T La température absolue (K).

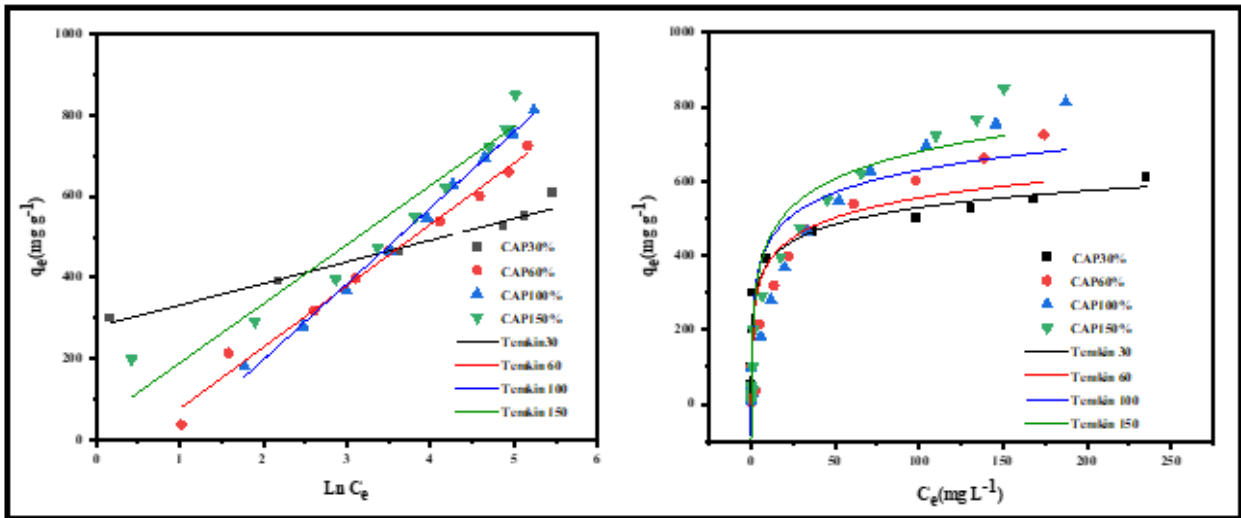


Figure. 18. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Temkin des différents charbons actifs à la température de 25 ° C.

Isotherme de Dubinin et Radushkevich (D-R)

Il est également possible d'analyser les données d'adsorption en phase liquide à l'aide de l'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R) (décrit dans le chapitre bibliographique, chapitre I, paragraphe I.3.5.3.4). L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) est plus étendue dans son applicabilité que l'isotherme de Langmuir, du fait qu'elle ne repose pas sur l'hypothèse d'une surface homogène ni sur celle d'un potentiel d'adsorption constant [202] [203]. L'isotherme a été représenté dans la figure 19.

L'équation de D-R. est :

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - B\varepsilon^2 \quad (22)$$

Et

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - B\varepsilon^2 \quad (23)$$

Où

- ε Une condition essentielle pour utiliser le modèle d'isotherme Dubinin-Radushkevich
- Où est le potentiel de polonyi

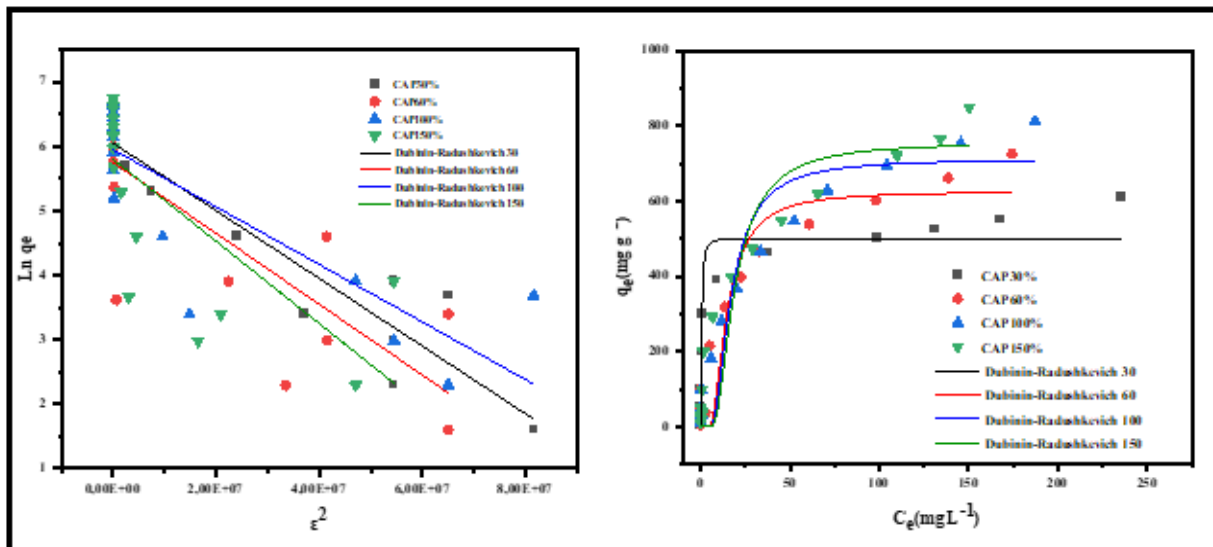


Figure.19. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de D–R des différents charbons actifs à la température de 25° C.

Chacun des coefficients de détermination R^2 du modèle linéaire et non linéaire de Langmuir dépasse 0,9772 et 0,9952, respectivement et pour le modèle linéaire et non linéaire de Freundlich 0,988 et 0,9965 sauf pour CAP30 non linéaire est 0,92. Les constantes positives du modèle de Langmuir suggère que ce modèle est efficace pour reproduire bien les données expérimentales [204] D'une autre manière, le modèle linéaire de Temkin (Figure 18) est le plus approprié seulement pour CAP100 avec $R^2 = 0,99$ tandis que pour le CAP30 avec $R^2 = 0,99$ dans le modèle non linéaire.

Les tableau 7 et 8 présentent pour le modèle de Langmuir, le paramètre thermodynamique (ΔG) à la température 25 °C, calculé pour les différents charbons actifs CAPs. Les valeurs négatives de ΔG pour les charbons actifs étudiés, indiquent la nature spontanée et thermodynamiquement favorable de l'adsorption de colorant sur ces CAPs. Les valeurs de R_L sont respectivement 0,0058 ; 0,014 ; 0,0208 et 0,0207 pour le modèle linéaire alors que le modèle non linéaire sont 0,0015 ; 0,0284 ; 0,0486 et 0,0455 pour le CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 pour une concentration initiale de Méthyle Orange MO de 600 mg L⁻¹ et T=25 °C.

Ces valeurs de R_L , comprises entre 0 et 1, indiquent que l'adsorption du Méthyle Orange (MO) sur les charbons actifs étudiés (CAPs) est favorable. Les Figures 16.17.18.19 et les Tableaux 7et 8 montrent que le modèle d'adsorption de Langmuir et Freundlich parvient à bien reproduire les isothermes d'adsorption des charbons CAPs à température ambiante. Néanmoins, il est également

constaté que le modèle d'adsorption et de Temkin est capable de reproduire les isothermes de CAP60 et CAP100.

Rappelons que le modèle de Freundlich, de nature empirique, est utilisé pour décrire l'adsorption hétérogène, tandis que le modèle de Langmuir suggère que l'adsorption des molécules se déroule sur une surface homogène dans une monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées^[198]. Cependant, la plupart des auteurs cités dans ce document trouvent généralement que l'isotherme d'adsorption a un aspect de type L(saturation) 'Langmuir'. Concernant la forme de l'isotherme et le type de modèle, les résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Reffas et al^[17] sur l'adsorption de Nylosan Red N-2RBL par les charbons actifs préparés à partir de marc de café par activation de H₃PO₄.

Selon les Tableaux 7 et 8, il est également constaté que l'accord du modèle de Freundlich avec les données expérimentales est satisfaisant pour CAPs pour les deux types linéaire et non linéaire (R²), pour tous les charbons actifs sauf pour CAP30 (du modèle non linéaire). Les valeurs de Q_{max} issues du modèle de Langmuir augmentent avec l'augmentation du rapport d'imprégnation. Ceci confirme de manière cohérente l'accroissement de la surface spécifique. Les valeurs des paramètres d'énergie (ΔG) sont relativement basses, se situant entre -6,832 KJ mol⁻¹ et -3,643 KJ mol⁻¹ pour le modèle linéaire, aussi pour l'autre type de modèle non linéaire se situant entre -10,099 KJ mol⁻¹ et -1,469 KJ mol⁻¹. Par conséquent, cette faible énergie d'adsorption témoigne de la nature physique de l'adsorption du Méthyle Orange MO par les charbons actifs étudiés.

La capacité expérimentale d'adsorption du colorant Méthyle Orange MO suit l'ordre suivant pour les différents charbons actifs : CAP150 > CAP100 > CAP60 > CAP30 (tableau (7)). Les augmentations dans les capacités d'adsorption peuvent être expliquées par les différentes textures de ces adsorbants. La présence de mésopores favorise l'adsorption du Méthyle Orange MO, car cette molécule de taille moyenne est théoriquement adsorbable principalement dans les mésopores. Le tableau (7) montre également le paramètre n du modèle de Freundlich, qui représente l'hétérogénéité de surface. D'après la littérature 1/n, s'étend de 0 à 1 l'adsorption est favorable^[205], donc dans notre étude 0 < 1/n < 1, ce qui indique que l'adsorption est favorable.

Selon le modèle non linéaire d'adsorption de Dubinin-Radushkevich (D-R), la capacité d'adsorption q_{DR} (exprimée en mg g⁻¹) augmente avec l'augmentation du rapport d'imprégnation. Cette observation indique que l'activation thermochimique à l'acide phosphorique augmente la spécifique et le volume poreux des charbons actifs étudiés (CAPs). La constante d'isotherme de Temkin (tableaux 7 et 8) montre que la chaleur d'adsorption (β) augmente avec l'augmentation de

rapport d'imprégnation, indiquant aussi l'augmentation de la surface spécifique et le volume poreux des charbons actifs étudiés ^[17].

On peut généralement conclure que l'adsorption du Méthyle Orange MO sur les CAPs suit les modèles d'isothermes d'adsorption isotherme de Langmuir, Freundlich et Temkin c'est-à-dire une adsorption en monocouche sur la surface hétérogène du matériau avec une interaction faible entre l'adsorbant et l'adsorbant. La méthode non linéaire s'est avérée une méthode plus appropriée pour estimer les paramètres de l'isotherme d'adsorption de MO.

Tableau.7. Valeurs des paramètres des isothermes linéaires Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich d'adsorption du Méthyle Orange MO.

Tableau.8. Valeurs des paramètres des isothermes non linéaires Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich d'adsorption du Méthyle Orange MO.

| Tableau 7 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------|---------------------|------------------|-------------------------|--------|-------|-----------------------|-------|-------|-------------------|---------------|-------|------------------|------------------|---------------------|-------|
| Charbons Actifs | $q_{exp}(mgg^{-1})$ | Paramètres Langmuir | | | | R^2 | Paramètres Freundlich | | R^2 | Paramètres Temkin | | R^2 | Paramètres (D-R) | | | R^2 |
| | | $q_m(mg g^{-1})$ | $K_L(L mg^{-1})$ | $\Delta G(KJ mol^{-1})$ | R_L | | $K_F(mg g^{-1})$ | n | | $b_T(j mol^{-1})$ | $A(L g^{-1})$ | | Q_{DR} | $E(Kj mol^{-1})$ | $\beta(mol^2 Kj^2)$ | |
| CAP30% | 533,243 | 578,034 | 0,284 | -6,832 | 0,0035 | 0,99 | 293,08 | 8,,06 | 0,98 | 46,504 | 187,439 | 0,96 | 425,714 | 3085,403 | 5,252E-8 | 0,9 |
| CAP60% | 725,725 | 709,219 | 0,111 | -4,504 | 0,009 | 0,98 | 136,11 | 3,03 | 0,99 | 16,363 | 0,611 | 0,98 | 314,901 | 3014,255 | 5,503E-8 | 0,64 |
| CAP100% | 812,701 | 826,446 | 0,0784 | -3,643 | 0,013 | 0,97 | 99,77 | 2,41 | 0,98 | 13,243 | 0,389 | 0,99 | 385,484 | 3346,668 | 4,464 E-8 | 0,68 |
| CAP150% | 832,196 | 862,069 | 0,0789 | -3,658 | 0,0126 | 0,97 | 164,88 | 3,14 | 0,99 | 16,99 | 1,351 | 0,93 | 331,48 | 2799,471 | 6,379E-8 | 0,51 |
| Tableau 8 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Charbons Actifs | $q_{exp}(mgg^{-1})$ | Paramètres Langmuir | | | | R^2 | Paramètres Freundlich | | R^2 | Paramètres Temkin | | R^2 | Paramètres (D-R) | | | R^2 |
| | | $q_m(mg g^{-1})$ | $K_L(L mg^{-1})$ | $\Delta G(KJ mol^{-1})$ | R_L | | $K_F(mg g^{-1})$ | n | | $b_T(j mol^{-1})$ | $A(L g^{-1})$ | | Q_{DR} | $E(Kj mol^{-1})$ | $\beta(mol^2 Kj^2)$ | |
| CAP30% | 533,243 | 523,191 | 1,062 | -10,099 | 0,0009 | 0,97 | 174,327 | 4,258 | 0,92 | 65,170 | 33,520 | 0,99 | 500,625 | 0,784 | 0,812 | 0,94 |
| CAP60% | 725,725 | 756,111 | 0,057 | -2,853 | 0,0171 | 0,98 | 113,996 | 2,740 | 0,97 | 76,93201 | 13,611 | 0,87 | 626,219 | 0,053 | 171,77 | 0,91 |
| CAP100% | 812,701 | 919,786 | 0,0326 | -1,469 | 0,0297 | 0,99 | 118,434 | 2,673 | 0,99 | 86,74705 | 14,199 | 0,89 | 712,346 | 0,047 | 222,733 | 0,91 |
| CAP150% | 832,196 | 902,836 | 0,0455 | -2,295 | 0,0215 | 0,97 | 124,412 | 2,624 | 0,99 | 105,39483 | 6,305 | 0,91 | 756,769 | 0,042 | 278,008 | 0,87 |

III.3.8. Isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène BM et simulations par le modèle de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en suivant la même procédure présentée précédemment (nous avons réalisé le même protocole en batch) dans les conditions expérimentales suivantes :

- L'effet de la concentration initiale de Bleu de Méthylène BM sur la quantité adsorbée (mg g^{-1}) par les CAPs a été étudié dans une gamme de concentrations initiales ($5 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une quantité de chaque charbon actif de $0,025 \text{ g}$ dans 25 mL de solution de colorant a pH égal 6 pendant une durée de 24 heures de contact du colorant charbon actif (BM/CAPs), cette durée est suffisante pour assurer l'équilibre d'adsorption.
- Une fois l'équilibre atteint, le filtrat est soumis à une analyse spectrophotométrique UV-visible (SHIMADZU UV-2401PC) à la longueur d'onde maximale appropriée ($\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$). Lors de l'analyse de la solution, si l'absorbance mesurée se situe en dehors de la plage linéaire définie par la courbe d'étalonnage, la solution sera diluée.
- La quantité à l'équilibre de BM adsorbé sur les charbons actifs (q_e en mg g^{-1}), a été calculée par l'équation (1).
- La quantité maximale de BM adsorbé permet l'estimation de l'aire de la surface spécifique (S_{BM}) de l'échantillon couverte par la molécule de BM à partir de l'équation 6, chapitre II. ($S_{\text{BM}} = [q_m * A_m * 6.02 * 10^2] M_{\text{BM}}$)

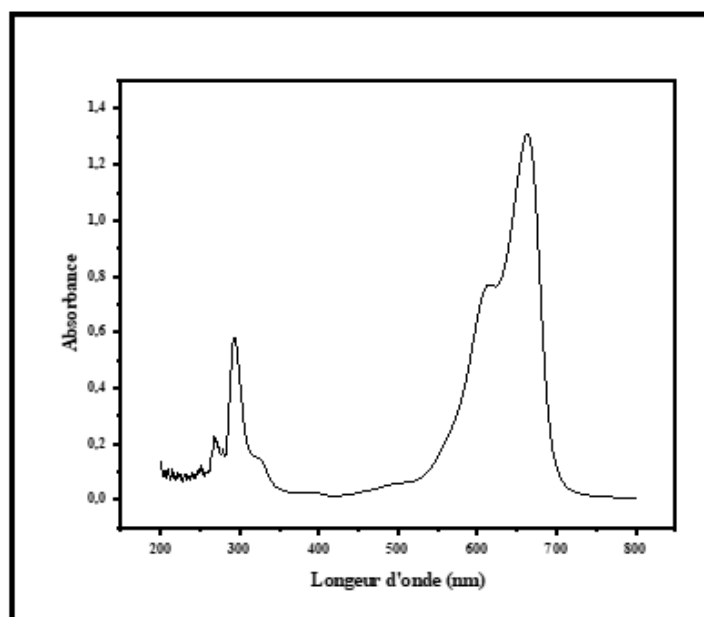


Figure.20. a. Le spectre d'absorption en UV-visible du colorant Bleu de Méthylène BM.

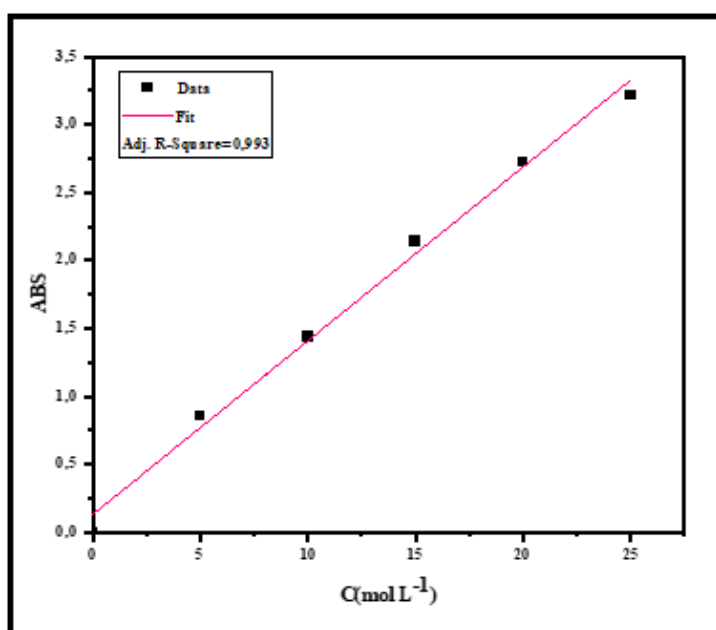


Figure.20.b. La droite d'étalonnage de Bleu de Méthylène BM par spectrophotométrie UV-Visible.

La Figure 21 illustre la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration d'équilibre ($Q_e = f(C_e)$). Les isothermes d'adsorption du BM sur les charbons actifs (CAPs) sont de type I, selon la classification de GILES et al ^[134] indiquant que l'adsorption se produit sur des sites spécifiques en formant une monocouche ^[92].

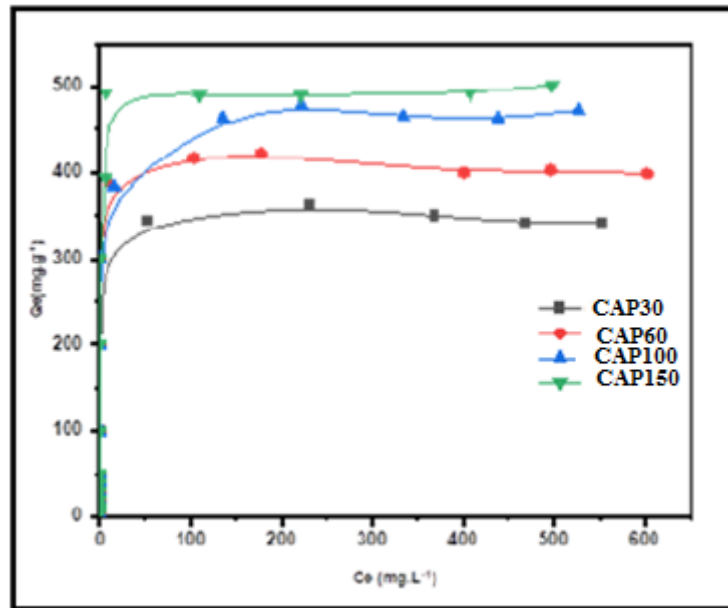


Figure. 21. Isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène BM sur les charbons actifs CAP30, CAP 60, CAP 100 et CAP 150 obtenus par activation de l'acide phosphorique du tronc en fibre de palmier à 25 °C.

Selon la figure 21, plus le rapport d'imprégnation est élevé, plus la capacité d'adsorption (q_m) du BM augmentée, comme indiqué dans le Tableau 8 ^[17]. Les valeurs de la quantité de BM (q_{BM}) ^[206] déterminées à partir des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sont respectivement : 343,887 ; 390,172 ; 463,882 et 490,01 q_e (mg g⁻¹) pour CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150.

À partir de ces courbes, il est possible de constater que ces adsorbants démontrent une affinité favorable envers le colorant Bleu de Méthylène BM. Il est intéressant de noter l'existence de deux zones distinctes :

- La première où la concentration initiale de colorant BM augmente, les capacités d'adsorption augmentent.
- La seconde indique que les plateaux de saturation sont atteints, indiquant que les sites d'adsorption de tous les charbons actifs sont saturés dans la plage de concentrations du colorant BM. De plus, cela permet de déterminer la capacité d'adsorption maximale des charbons actifs à adsorber ce colorant.

Les charbons actifs CAP30 et CAP150 adsorbent respectivement une petite et plus grande quantité de Bleu de Méthylène BM. De ce constat, il est possible de conclure que l'augmentation du rapport d'imprégnation favorise efficacement l'élimination du colorant basique.

III.3.8.1. La modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du colorant du Bleu de Méthylène BM sur les échantillons de charbon actif ont été analysés à l'aide des modèles d'isothermes Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (ces isothermes ont été expliqués en détail dans la partie bibliographique (Chapitre I paragraphe I.3.5.3) ainsi que dans l'élément (Chapitre III, paragraphes III.3.7.1).

Modèle de Langmuir et Freundlich

Ces isothermes sont décrites dans le chapitre bibliographique (Chapitre I, paragraphe I.3.5.3.1 et I.3.5.3.2).

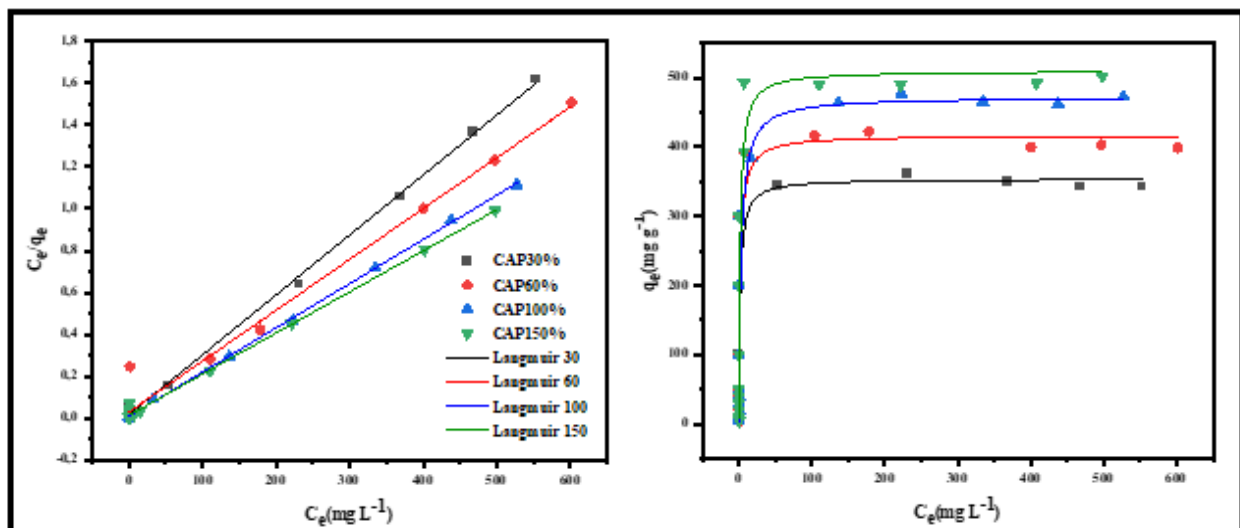


Figure. 22. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Langmuir des différents charbons actifs à la température de 25 ° C.

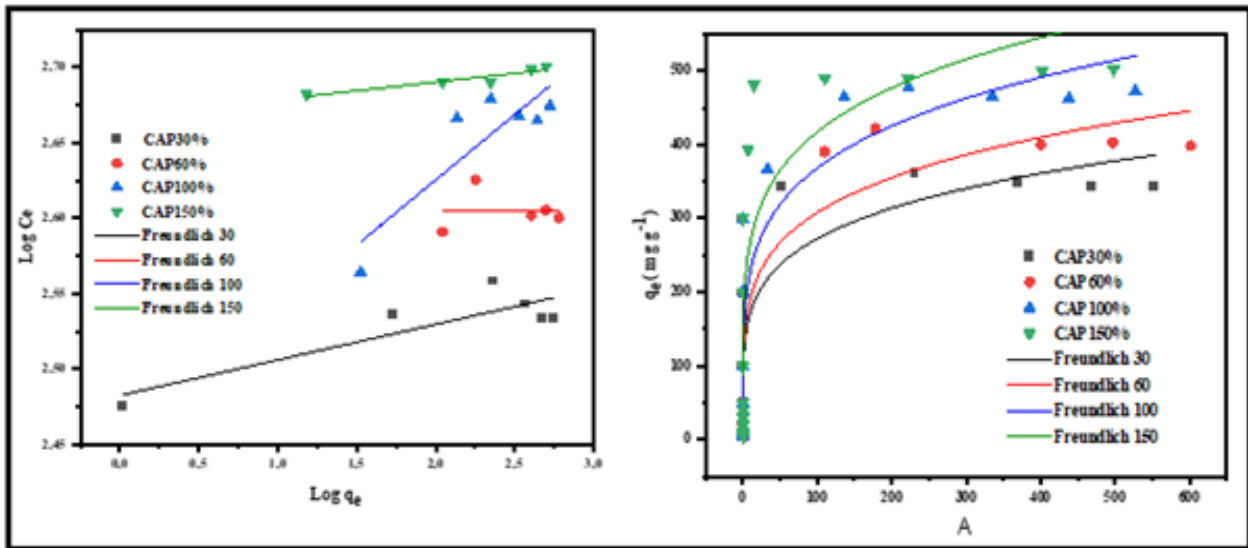


Figure. 23. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Freundlich des différents charbons actifs à la température de 25 ° C.

Isotherme de Temkin

Cet isotherme est décrit dans le chapitre bibliographique (Chapitre I, paragraphe I.3.5.3.5).

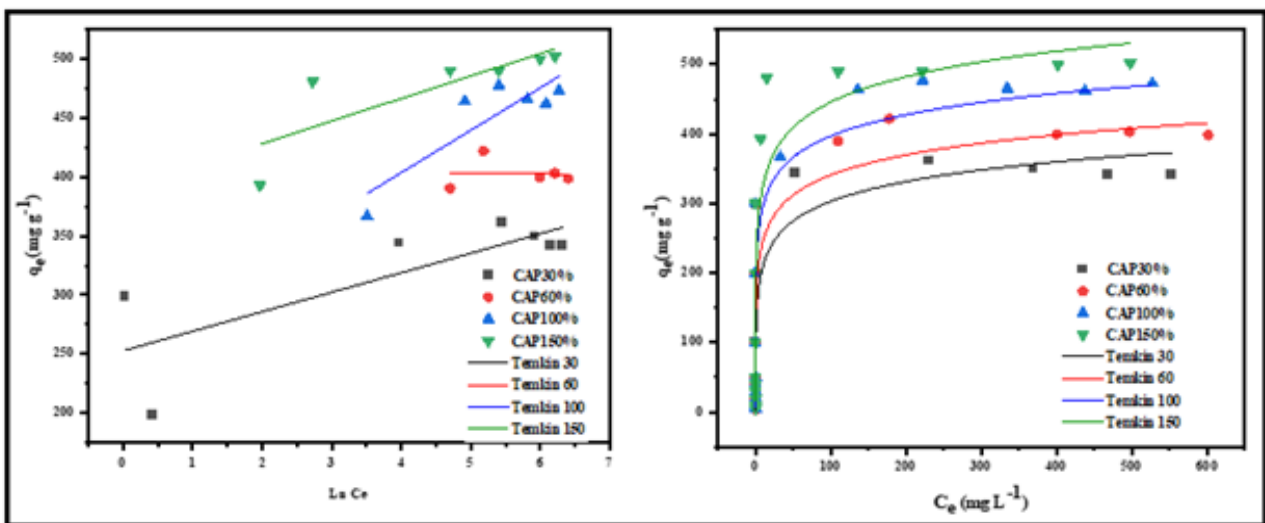


Figure. 24. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de Temkin des différents charbons actifs à la température de 25 ° C.

Isotherme de Dubinin et Radushkevich (D-R)

Cet isotherme est décrit dans le chapitre bibliographique (Chapitre I, paragraphe I.3.5.3.6).

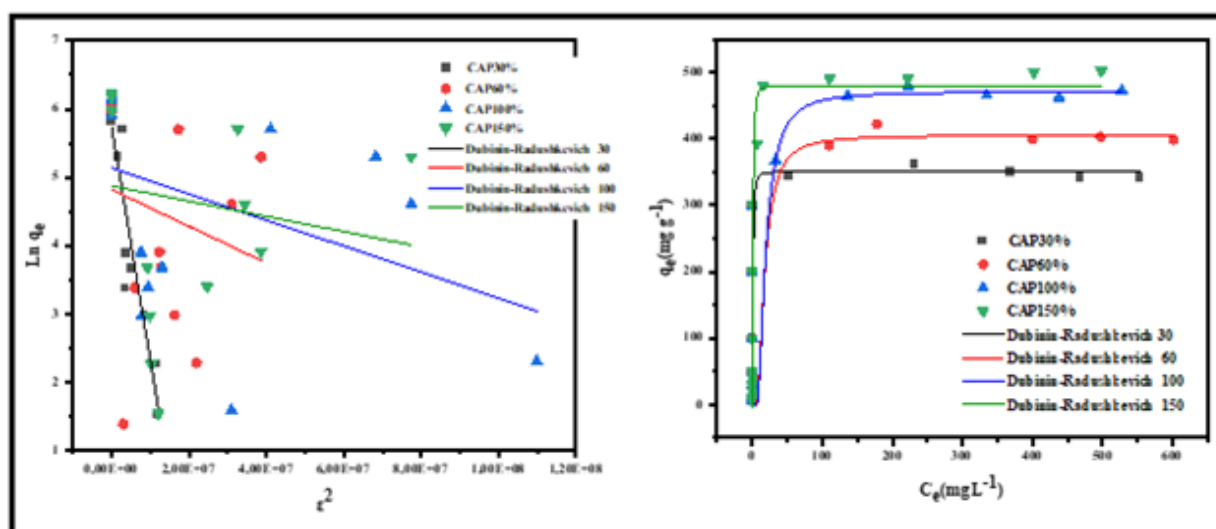


Figure.25. Représentation linéaire et non linéaire des isothermes de D–R des différents charbons actifs à la température de 25 ° C.

A partir des figures précédentes des isothermes d'adsorption, un bon accord des isothermes d'adsorption du BM est obtenu avec l'équation linéaire de Langmuir ($R^2 \geq 0,99$). Il y a une compatibilité entre les résultats obtenus du q_m des isothermes d'adsorption du BM et ceux par des modèles linéaires et non linéaires de Langmuir. Pour le modèle linéaire, les quantités maximales adsorbées pour les CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 sont respectivement égales à 349,65, 403,22, 473,93 et 508 mg g^{-1} , tandis que pour le modèle non linéaire de Langmuir sont égales à 353,956 ; 146,618 ; 472,295 et 509,716 mg g^{-1} , comme relaté par Qian et al ^[207] dans des études d'adsorption sur les charbons actifs préparés à partir de compost de fumier de bovins (tableau 9). L'aire de la surface couverte par le BM (S_{BM}) (Tableau 9) est estimée en utilisant la valeur de q_m , en considérant que l'aire de la molécule de BM A_m est de 1,3 nm^2 ^[177] (calculée à partir de l'équation 6, chapitre II.). Les valeurs des facteurs de séparation R_L de Langmuir sont dans le domaine de validité de 0 à 1 pour les modèles linéaires et non linéaires.

Les tableaux 9 et 10 présentent pour les modèles de Langmuir, le paramètre thermodynamique (ΔG) à la température 25 °C. Les valeurs négatives de ΔG pour les charbons actifs étudiés indiquent la spontanéité et la favorable thermodynamique de l'adsorption du colorant sur ces CAPs.

Il convient de noter que la valeur de K_F et de n augmente avec l'élévation du rapport d'imprégnation pour charbon actif, ce qui indique que l'augmentation de la capacité l'adsorption est

favorable à une température ambiante. Les tableaux 9 et 10 montrent que le coefficient de détermination R^2 du modèle de Temkin $\leq 0,726$ et $\leq 0,70$, pour les modèles linéaire et non linéaire respectivement, donc ils n'ont pas été adaptés à l'adsorption du Bleu de Méthylène BM sur les CAPs.

Le coefficient de détermination du modèle d'isotherme D-R, comparé à celui des autres modèles, est $\leq 0,839$ par conséquent, il est indiqué que le processus d'adsorption ne suit pas l'isotherme D-R. La valeur de q_m obtenue à partir de ce modèle n'approche pas à celle calculée à partir du modèle linéaire d'isotherme de Langmuir mais dans le modèle de D-R non linéaire c'est exactement le contraire.

On peut conclure que l'adsorption du Bleu de Méthylène sur les CAPs suit le modèle d'isothermes d'adsorption de Langmuir, c'est-à-dire l'adsorption en monocouche. Le modèle non linéaire ce n'est pas avérée pas être une méthode plus appropriée pour estimer les paramètres de l'isotherme d'adsorption de BM.

Tableau.9. Valeurs des paramètres des isothermes linéaires Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich d'adsorption du Bleu de Méthylène BM.

Tableau.10. Valeurs des paramètres des isothermes non linéaires Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich d'adsorption du Bleu de Méthylène BM.

| Tableau 9 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|--------|-------|-----------------------------|----------|-------|------------------------------|--------------------------|-------|------------------|-----------------------------|---|-------|
| Charbons Actifs | q_{exp} (mg g ⁻¹) | S_{BM} (m ² g ⁻¹) | Paramètres Langmuir | | | | R^2 | Paramètres Freundlich | | R^2 | Paramètres Temkin | | R^2 | Paramètres (D-R) | | | R^2 |
| | | | q_m (mg g ⁻¹) | K_L (L mg ⁻¹) | ΔG (KJ mol ⁻¹) | R_L | | K_F (mg g ⁻¹) | n | | b_T (j mol ⁻¹) | A (L g ⁻¹) | | Q_{DR} | E (Kj mol ⁻¹) | β (mol ² Kj ²) | |
| CAP30 | 343,887 | 841,832 | 349.65 | 0.1746 | -5,63 | 0,0056 | 0.99 | 303,829 | 42,372 | 0,70 | 150,181 | 33,520 | 0,55 | 312,31 | 1211,03 | 3,41E-07 | 0,894 |
| CAP60 | 390,172 | 955,137 | 403.22 | 0.4275 | -7,851 | 0,0023 | 0.99 | 404,277 | -1301,51 | -0,33 | -4930,02 | 0 | -0,33 | 124,02 | 4319,438 | 2,68E-08 | -0,03 |
| CAP100 | 463,882 | 1135,579 | 473.93 | 0.2306 | -6,32 | 0,0043 | 0.99 | 283,661 | 11,576 | 0,70 | 69,052 | 1393,5 | 0,70 | 170,02 | 5126,46 | 1,90E-08 | 0,109 |
| CAP150 | 490.01 | 1199,54 | 508 | 0.1461 | -5,189 | 0,0067 | 0.99 | 464,50 | 85,984 | 0,84 | 130,102 | 7,746E+8 | 0,57 | 130,97 | 6693,40 | 3,41E-07 | -0,05 |

| Tableau 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|--------|-------|-----------------------------|--------|-------|------------------------------|--------------------------|-------|------------------|-----------------------------|---|-------|
| Charbons Actifs | q_{exp} (mg g ⁻¹) | S_{BM} (m ² g ⁻¹) | Paramètres Langmuir | | | | R^2 | Paramètres Freundlich | | R^2 | Paramètres Temkin | | R^2 | Paramètres (D-R) | | | R^2 |
| | | | q_m (mg g ⁻¹) | K_L (L mg ⁻¹) | ΔG (KJ mol ⁻¹) | R_L | | K_F (mg g ⁻¹) | n | | b_T (j mol ⁻¹) | A (L g ⁻¹) | | Q_{DR} | E (Kj mol ⁻¹) | β (mol ² Kj ²) | |
| CAP30 | 343,887 | 841,832 | 353,956 | 0.479 | -8,133 | 0,0020 | 0.80 | 107,288 | 4,9376 | 0,68 | 41,12052 | 15,84 | 0,721 | 350,31 | 0,498 | 2,01 | 0,839 |
| CAP60 | 390,172 | 955,137 | 416,618 | 0.461 | -8,038 | 0,0021 | 0.70 | 118,946 | 4,843 | 0,70 | 41,77629 | 34,834 | 0,679 | 405,1 | 0,045 | 241 | 0,615 |
| CAP100 | 463,882 | 1135,579 | 472.295 | 0.304 | -7,005 | 0,0032 | 0.77 | 141,4618 | 4,8138 | 0,77 | 44,2665 | 78,3 | 0,726 | 470,7 | 0,041 | 285,1 | 0,729 |
| CAP150 | 490.01 | 1199,54 | 509,716 | 0.509 | -8,283 | 0,0019 | 0.77 | 171,66 | 5,1805 | 0,68 | 52,83131 | 46,113 | 0,691 | 479,88 | 0,487 | 2,105 | 0,75 |

Le Tableau 11 représente une comparaison de la capacité d'adsorption du Méthyle Orange (MO) et du Bleu de méthylène (BM) (q_m) par les adsorbants préparés avec différents adsorbants présents dans la littérature.

Tableau.11. Comparaison de la capacité d'adsorption du Méthyle Orange (MO) et du Bleu de méthylène (BM) (q_m) avec d'autres adsorbants de la littérature.

| MO | | | BM | | |
|-------------------------------|--------|---------------------------------------|-------------------------------|--------|--|
| Adsorbant | q_m | Référence | Adsorbant | q_m | Référence |
| Bentonite | 118 | Bellifa et al, 2017 ^[208] | Sugarcane bagasse | 261 | Siddiqui et al, 2022 ^[209] |
| Egussia peeling | 13,889 | Tchoufon et al, 2014 ^[210] | Feuille de Moringa oleifera | 136,99 | Do et al, 2020 ^[211] |
| Biochar | | Melouki et al, 2020 ^[212] | Biochar | | Melouki et al, 2020 ^[212] |
| CAP 30 | 123,1 | | CAP 30 | 170,06 | |
| CAP 60 | 165 | | CAP 60 | 274,72 | |
| CAP 100 | 226,7 | | CAP 100 | 303,03 | |
| CAP 150 | 302,1 | | CAP 150 | 357,14 | |
| Charbons actifs usé | 13,56 | Khan et al, 2017 ^[213] | Feuilles d'artichaut globe | | Benadjemia et al., 2011 ^[157] |
| | | | AC1 1 | 402 | |
| | | | AC2 1 | 715 | |
| | | | AC3 1 | 599 | |
| Charbons actifs à base de FTP | | Présente étude | Charbons actifs à base de FTP | | Présente étude |
| CAP30 | 578 | | CAP 30 | 349,65 | |
| CAP 60 | 709,21 | | CAP 60 | 403,22 | |
| CAP 100 | 826,44 | | CAP 100 | 473,93 | |
| CAP 150 | 862 | | CAP 150 | 508 | |

III.3.9. Discussion des résultats d'adsorption des colorants MO et BM sur la base des propriétés chimiques des échantillons

L'adsorption pourrait également être expliquée en fonction de l'interaction électrostatique entre la molécule de colorant ionique et le substrat de charbon actif chargé. À un pH de 6, où les isothermes d'adsorption du BM ont été étudiées, les charbons actifs CAP30, CAP60 et CAP100 sont chargés négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}} \sim 5,6$), tandis que le CAP150 est chargé positivement ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$). Bien que la répulsion électrostatique entre le cation BM (à pH 6) et le CAP150 ne devrait pas favoriser l'adsorption, mais la plus forte adsorption est obtenue pour ce charbon actif. Ainsi, l'adsorption du BM ne peut pas être contrôlée uniquement par des interactions électrostatiques. En effet, cela est attribué aux interactions dispersives entre les électrons délocalisés à la surface des charbons actifs basiques et les électrons conjugués libres des molécules de colorant. Faria et al^[214]. Qian et al^[207] ont démontré que les charbons actifs basiques présentent toujours de meilleures performances que les charbons actifs acides pour l'adsorption de colorants cationiques.

Dans la littérature, la basicité des charbons actifs est décrite en termes d'électrons délocalisés au sein des couches de graphène, ce qui forme des sites basiques de Lewis (donneurs d'électrons). Leon y Leon et al^[215] ont affirmé que les protons pourraient se fixer en chimisorption sur de tels sites via une paire d'électrons carbonés. La diminution de la densité électronique sur les couches de graphène peut être prédite comme résultant de l'effet attracteur d'électrons des groupes carboxyliques et lactones. Ainsi, dans les charbons actifs acides (CAP30, CAP60 et CAP100), une partie des sites d'adsorption (sites basaux) pourrait être déplacée de la couche de graphène électronique vers les groupes fonctionnels oxygénés situés en bordure des couches, qui interagissent faiblement avec les molécules de bleu de méthylène. En conclusion, si la structure poreuse est accessible au bleu de méthylène comme dans le CAP150 (présence de supermicropores et de mésopores). Plus le charbon actif est légèrement basique (presque neutre), plus l'adsorption de Bleu de Méthylène est élevée.

Le caractère anionique de MO est dû à la présence d'un groupe sulfonate (tableau 1), dont la valeur de pKa égal à 3,30. Le pKa = 3,30 est déterminé à l'aide de deux longueurs d'onde $\lambda = 506,56 \text{ nm}$ et $464,5 \text{ nm}$ (tableau 1), le pH de milieu dans le cas de MO égal à 4. Au contraire de cas de B (pH de milieu = 6), les pH_{PZC} de CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 sont pH_{PZC}~5,77 ; 5,61 ; 5,58 et 7,22, respectivement. Et les surfaces des CAPs sont chargés positivement. Ainsi, l'attraction électrostatique est plus faible pour les charbons actifs acides (Xp = 30 - 100 % en poids) que pour le CAP150 leur pH_{PZC} qui est de 7,22. Par conséquent, les coudes des isothermes

d'adsorption de type Langmuir (Figure 16) sont plus marqués selon ces tendances : CAP30 > CAP60 > CAP100 > CAP150, en fonction de la force d'interaction entre la surface du charbon actif et le MO en suivant l'ordre décroissant des valeurs de pH_{PZC} . Comme mentionné précédemment avec le colorant BM, l'adsorption est principalement gouvernée par des interactions dispersives dues au volume poreux des charbons actifs, qui est accessible à la molécule de colorant par rapport au volume poreux de l'adsorbant. En fonction de sa taille moléculaire, ce colorant peut être inséré dans une sphère avec un diamètre minimal d'environ 1,85 nm, ce qui signifie que des mésopores sont nécessaires pour adsorber le MO.

La capacité d'adsorption de MO est directement proportionnelle au volume mésoporeux, qui correspond à un diamètre de pore supérieur à environ 2 nm (accessible à la molécule MO). Ce volume peut être estimé approximativement à partir de la distribution différentielle de la taille des pores (Figure 12. Chapitre II), qui montre que ce volume mésoporeux approprié est plus grand pour CAP150 que pour CAP100, et plus grand pour CAP100 que pour CAP60. Ainsi, les charbons actifs peuvent être classés selon leur capacité d'adsorption de MO : CAP150 > CAP100 > CAP60, en accord avec les résultats expérimentaux d'adsorption (Figure 15).

III.3.10. Mécanisme du processus d'adsorption

Selon les groupes fonctionnels de surface qui ont été présentés dans la méthode de neutralisation sélective ou la titration de Boehm, l'analyse IRTF, la mesure de la porosité par la méthode BJH, le pH_{PZC} et l'effet du milieu acide sur la structure du colorant anionique orange de méthyle, le caractère anionique du MO est dû à la présence d'un groupe sulfonate, dont la valeur de pK_a est de 3,30. À un pH de 4, le groupe sulfonate est anionique, le mécanisme probable d'adsorption peut être le suivant : À un pH de 4, l'adsorption de l'orange de méthyle implique deux étapes. Tout d'abord, la protonation des groupes fonctionnels oxygénés, suivie de trois interactions importantes telles que les attractions électrostatiques entre les groupes fonctionnels chargés positivement et (SO_3^-) de l'orange de méthyle, les interactions $\pi-\pi$, les interactions $\pi-n$ et les liaisons hydrogène, ainsi que le remplissage des pores, comme illustré dans la Figure 26.

Il convient de noter que le remplissage des pores n'est pas le seul mécanisme qui régit l'adsorption du colorant orange de méthyle par les quatre charbons activés ; d'autres mécanismes peuvent être impliqués simultanément dans le processus d'adsorption de ce système (MO CAPs). Les spectres IRTF montrent des groupes fonctionnels qui peuvent être impliqués dans le mécanisme d'adsorption du colorant orange de méthyle. L'examen des spectres IRTF des charbons activés produits montre l'apparition de trois bandes d'adsorption ($-OH$ ($-C-OH$, $-COOH$), $C=O$,

C=C) (confirmées par la titration Boehm), ce qui peut être reflété par l'existence d'interactions entre la molécule de colorant orange de méthyle et les sites actifs à la surface des charbons activés ; cela se manifeste par le décalage des bandes, la diminution et l'augmentation de l'intensité des bandes, la disparition, la duplication des bandes et la diminution de la largeur à mi-hauteur des bandes après l'adsorption. Le groupe hydroxyle -OH entre dans la constitution de la liaison hydrogène entre l'orange de méthyle et la surface du charbon activé. La liaison hydrogène se produit entre les atomes donneurs d'hydrogène (c'est-à-dire l'azote) de la molécule de colorant acide (anionique) et les groupes hydroxyle (accepteurs d'hydrogène) à la surface des charbons activés. Le groupe aromatique C=C intervient dans les interactions hydrophobes (de type polaire) de type π - π (Figure 26).

Pour les colorants anioniques, l'adsorption est régie par les interactions entre les sites basiques à la surface du substrat (le groupe accepteur d'électrons π de l'anneau aromatique) et les électrons libres des molécules de colorant (le groupe donneur d'électrons π de l'anneau aromatique) [216][217]. En ce qui concerne les groupes acides carboxyliques, ils jouent le rôle de donneurs d'électrons, tandis que l'anneau aromatique des composés organiques joue le rôle d'accepteur d'électrons. L'adsorption est possible grâce aux interactions n- π entre le donneur d'électrons et l'accepteur. L'interaction entre les molécules de BM et les vibrations des groupes fonctionnels chimiques a été détectée par l'analyse IRTF des charbons activés avant et après les tests d'adsorption (BM CAPs).

À un pH de 6, la molécule de BM est cationique, le mécanisme d'adsorption peut être le suivant : À un pH égal à 6, les charbons activés CAP30, CAP60 et CAP100 sont chargés négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}} \sim 5,6$) tandis que les CAP150 sont chargés positivement ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$). Bien que la répulsion électrostatique entre le cation BM (à pH 6) et CAP150 ne favorise pas l'adsorption, l'adsorption la plus élevée est mesurée pour ce charbon activé.

Ainsi, l'adsorption de BM ne peut pas être contrôlée uniquement par des interactions électrostatiques. En effet, cela est attribué aux interactions dispersives entre les électrons délocalisés à la surface des charbons activés basiques et les électrons conjugués libres des molécules de colorant (Figure 27) ; cela se manifeste par le décalage des bandes, la diminution, l'augmentation de l'intensité des bandes, la disparition, la duplication des bandes et la diminution de la largeur à mi-hauteur des bandes après l'adsorption.

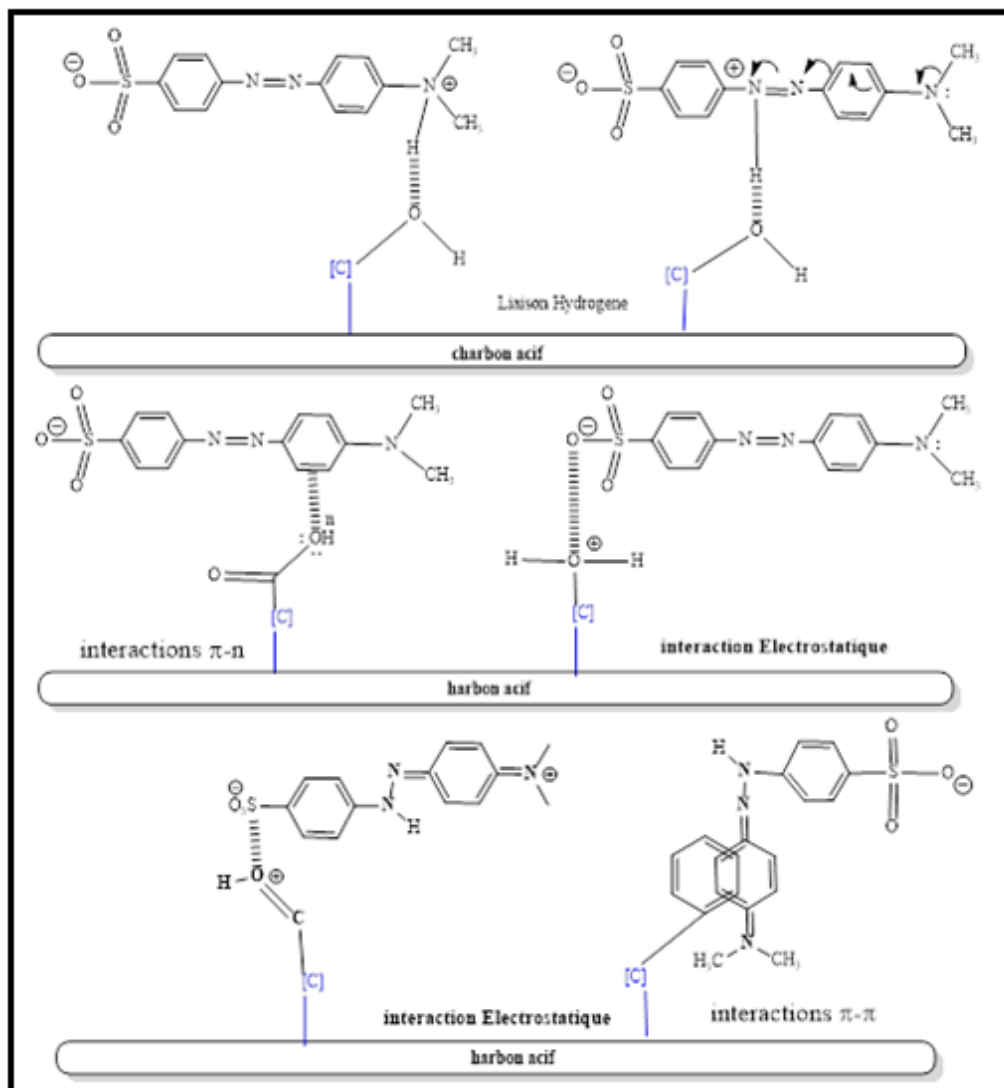


Figure. 26. Mécanisme probable de l'adsorption du Méthyle Orange de MO dans un milieu acide pour les CAPs.

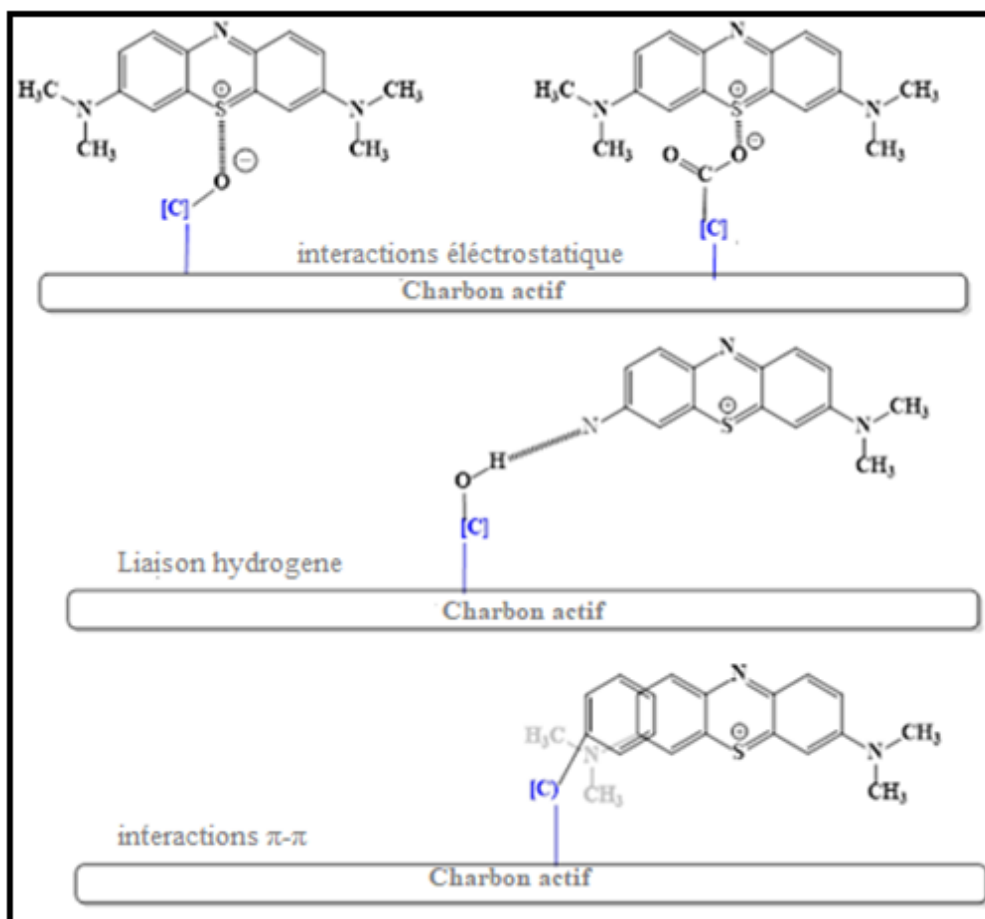


Figure. 27. Mécanisme probable de l'adsorption de Bleu Méthylène BM dans un milieu acide pour les CAPs.

Les vibrations d'étirement des groupes -OH suggèrent la survenue de l'adsorption, phénomène décrit dans diverses sources de littérature [218-219-220]. Suite à l'adsorption du MO par le charbon activé CAP150, des déplacements ont été observés dans les pics attribués à C=N et C=C (autour de 1574 cm^{-1}) ainsi qu'à C-O (1185 cm^{-1}) dans le spectre du charbon activé CAP150, les déplaçant aux valeurs de 1590 et 1164 cm^{-1} , respectivement. Ce décalage indique l'apparition de nouveaux types d'interactions impliquant les groupes fonctionnels d'azote et d'oxygène du charbon activé CAP150 en présence de MO. En effet, des pics supplémentaires ont été identifiés dans le spectre charbon activé CAP150-MO, attribués à la fixation des molécules de MO (Figure 28).

Le spectre IRTF du charbon activé CAP150 après l'adsorption du BM a montré les pics des liaisons C-O, C=C et O-H aux nombres d'onde de 1227 ; 1590 et 3457 cm^{-1} , respectivement. La bande à 532 cm^{-1} a été attribuée à C-Br, et la bande à 719 cm^{-1} a été attribuée à l'étirement C-X (X : F, Cl et ou I) en raison de la présence d'atomes d'halogène dans les matériaux [221][222]

et le MO. Il convient de noter que la courbe FTIR pour l'adsorbant utilisé, avec l'apparition d'un pic au nombre d'onde de 1320 cm^{-1} , est attribuée à la liaison N–O, qui était absente dans le spectre IRTF du MO [223]. En fait, le pic à un nombre d'onde de 1122 cm^{-1} dans le spectre (après l'adsorption) est lié à l'étirement C–N des molécules de MO adsorbées (Figure 28).

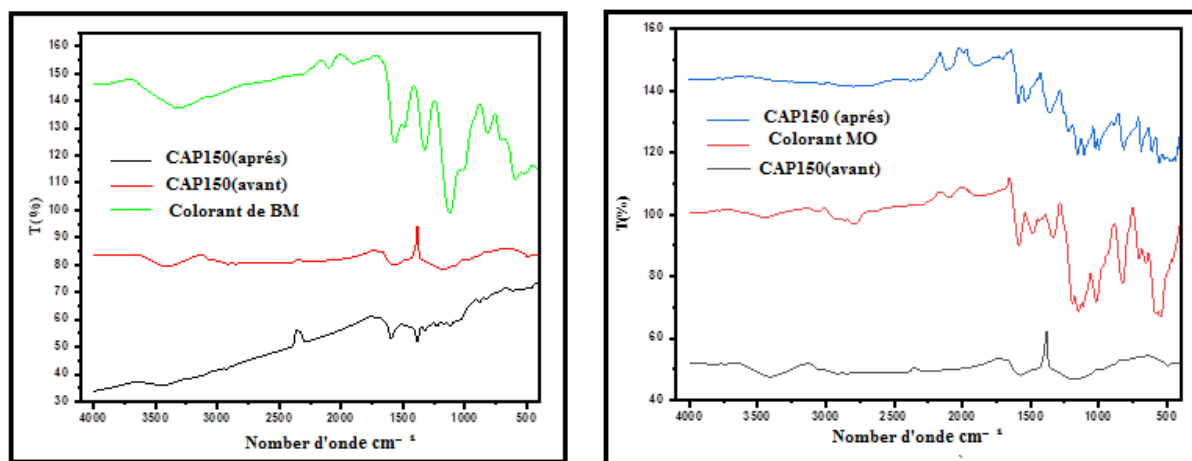


Figure.28. Spectres IRTF du charbon activé CAP150 avant et après l'adsorption du BM et du MO.

IV. Conclusion

Nos travaux ont eu pour objectif d'évaluer la possibilité de valoriser la fibre de tronc de palmier en l'activant afin d'obtenir un charbon actif performant dans le but d'éliminer les colorants acides (anioniques) de Méthyle Orange MO et les colorants basiques Blue de Méthylène BM fréquemment utilisés dans la teinturerie des textiles. Nous avons choisi de préparer des charbons actifs à base de la fibre de tronc de palmier par une activation thermochimique en présence d'acide phosphorique H_3PO_4 à $450\text{ }^\circ\text{C}$, en faisant varier le rapport d'imprégnation (X_p , % défini comme étant le rapport de la masse de H_3PO_4 sur la masse du précurseur de la fibre de tronc de palmier sec). Les charbons actifs préparés aux taux d'imprégnation $X_p = 30, 60, 100, \text{ et } 150\%$, respectivement dénommés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 ont été étudiés. L'acide phosphorique présente l'avantage de favoriser le développement d'une texture mésoporeuse et microporeuse, avec un meilleur rendement que l'activation physique. Cependant, jusqu'à présent, ce processus d'activation thermochimique avait l'inconvénient de donner lieu à des charbons actifs ayant des propriétés chimiques acides. Cette particularité est attribuée à la teneur élevée en phosphore et à la présence de groupements oxygénés en surface.

L'amélioration du processus d'activation de la fibre de tronc de palmier a été réalisée en augmentant le rapport d'imprégnation jusqu'à 150% . Ce mode d'activation thermochimique à $450\text{ }^\circ\text{C}$ du précurseur en présence d'acide phosphorique permet :

- L'amélioration de la perte de masse (ou burn-off %) lors du processus d'activation atteint environ 75% . En conséquence, cela a conduit à une réduction des teneurs en azote en oxygène des charbons actifs préparés.
- L'obtention de charbons actifs presque entièrement mésoporeux a été obtenue avec une surface spécifique de $1130\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ et un volume poreux égal à $0,81\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$.
- Le processus a permis la fabrication de charbons actifs présentant une teneur en carbone de $85,29\%$.
- Une activation remarquable est obtenue à des températures aussi faible (450°C).
- En raison de la faible teneur en groupes carboxyles et phénoliques et de la présence totale de groupes lactones, le charbon actif produit présente une chimie de surface plus ou moins neutre ($\text{pH} = 7,22$), mises en évidence par titrage de « Boehm », en accord avec la teneur faible en oxygène mesurée par l'analyse élémentaire EDS dans ces charbons actifs qui est d'environ $13,52\%$.

En général, la caractérisation chimique des charbons actifs préparés thermochimiquement à 450 °C a révélé une légère acidité pour les charbons actifs produits par imprégnation aux taux de 30 %, 60 % et 100 %, tandis que le charbon actif obtenu avec un taux d'imprégnation de 150 % a montré une neutralité comme mentionné précédemment. La teneur en oxygène a diminué de manière significative, passant de 28,7 % à 13,52 % lorsque le taux d'imprégnation augmente de 30 % à 150 %. Pour la détermination qualitative des groupes fonctionnels en surface, nous avons employé la spectroscopie infrarouge (IRTF). Cela nous a permis d'identifier les signaux prédominants correspondant aux fonctions acides, alcools ou phénols, alcanes, cycles aromatiques, ainsi que les composés phosphocarbonés. Il est notable que l'intensité de certains de ces bandes augmente avec l'augmentation du taux d'acide phosphorique.

L'analyse ATG (Analyse Thermogravimétrique) a révélé deux pertes de masse différentes. La première, qui se produit en dessous de 200 °C, est attribuée à l'élimination de l'eau liée, c'est-à-dire de l'eau physisorbée (de l'eau physiquement adsorbée) dans les micropores et les mésopores. La deuxième perte de masse, plus modeste, observée sur le plateau entre 200 °C et 600 °C, peut être expliquée par la décomposition des groupes chimiques de surface oxygénés.

La caractérisation texturale de ces charbons actifs a révélé une augmentation du volume des pores avec l'augmentation du taux d'imprégnation. Les charbons actifs CAP30 et CAP60 présentent des surfaces spécifiques relativement élevées, respectivement de 531,01 m² g⁻¹ et 809,84 m² g⁻¹ comparé à CP0 qui présente une surface spécifique relativement basse (42 m² g⁻¹). Il a été observé qu'une forte imprégnation favorisait la formation de mésopores et conduisait à l'obtention d'une surface spécifique importante (1 130 m² g⁻¹ à un ratio de 150 %).

Un rapport d'imprégnation de 60% et une température de 450 °C sont les conditions les plus appropriées pour fournir du charbon actif de la meilleure qualité, ce qui était totalement inconnu jusqu'à lors.

La dernière partie de cette étude est dédiée à l'étude de l'adsorption du colorant organique anionique " Méthyle Orange MO ", Nous avons étudié l'influence de divers paramètres expérimentaux, notamment la concentration, le temps de contact, la température, le pH du milieu, et la force ionique (salinité) sur l'adsorption du Méthyle Orange (MO), ainsi que la désorption.

Les études des isothermes d'adsorption du Méthyle Orange (MO) sur les charbons actifs fabriqués indiquent que le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich décrivent très bien

le processus d'adsorption à l'équilibre. La cinétique d'adsorption du MO est décrite par un modèle linéaire du second ordre avec un coefficient de détermination $R^2 > 0.999$ pour tous les CAPs. L'étude thermodynamique révèle que l'augmentation de la température favorise l'adsorption de MO qui est de type physique, et le processus d'adsorption est exothermique pour CAP30 par contre il est endothermique pour les autres CAPs.

Il apparaît que l'augmentation du pH entre 2 et 12 implique une variation de la quantité adsorbée de colorant Méthyle Orange MO par les charbons actifs CAPs et les résultats obtenus, indiquant que l'évolution de l'adsorption avec le pH de ces charbon actifs CAPs est très semblables.

L'effet de la force ionique montre que l'ajout de sel de chlorure de sodium à la solution de colorant augmente considérablement la quantité adsorbée. Mais cette augmentation atteint un pseudo-plateau à 1.2 M.

La désorption par NaOH trop diluée est presque totale (~97%), ce qui entraîne une régénération du charbon actif plus perforant CAP150.

L'élimination de MO est diminuée légèrement pour une concentration de surfactant anionique de 0.05 mg L^{-1} . Ceci est très important pour des applications potentielles des CAPs, car les surfactants anioniques sont largement employés dans l'industrie et sont généralement présents dans les eaux usées.

Le processus d'adsorption des colorants sur les charbons actifs peut être attribué aux variations de leurs propriétés texturales, soulignant le rôle important que joue la texture dans ce phénomène. L'utilisation de charbons actifs dérivés de H_3PO_4 à une température de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ a démontré leur efficacité comme adsorbants. Ces matériaux possèdent des capacités d'adsorption significatives et présentent une cinétique rapide, ce qui les rend parfaitement adaptés à une application dans le traitement des eaux, notamment pour décolorer les effluents issus de l'industrie textile.

ملخص

V. Résumé en arabe

في هذه الدراسة، تم تحضير الفحم المنشط المستند الى ألياف جذع النخيل(FTP) باستخدام طريقة التنشيط الكيميائي الحراري عند 450 درجة مئوية لإزالة بواسطك الامتزاز الاصباغ الأزوت المعروفة بسُميتها، خاصتا أزرق الميثيلين (MB)وبرتقالي الميثيل (MO) من المحاليل المائية. تم تحضير هذا الفحم باستخدام حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) بنسب تشريب مختلفة: 30 , 60 , 100 و 150% بالوزن.

تم توصيف هذه المواد المازة المدروسة باستخدام عدة طرق، تمت حيث هيكلها المسامي والمورفولوجي بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) إلى جانب EDS و امتزاز النيتروجين في 77كلفن، امتزاز ازرق الميثيلين وقياس مؤشر اليود، وكذلك بالنسبة لكيمياء السطح، بواسطة التحليل ال(EDS) ، ومعايرة «بوهيم»، قياس نقطة الشحنة المعدومة، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IRTF) وتحليل الوزني الحراري.

يشير امتزاز BM وقياس مؤشر اليود وامتزاز تملص النيتروجين عند 77 كلفن إلى زيادة في مساحة السطح النوعية عند زيادة نسبة التشريب (30 , 60 , 100 و 150%). وتساوي هذه المساحة المقاسة بطريقة 42 (BET) م² غ⁻¹؛ و 531.01 م² غ⁻¹؛ 809.84 م² غ⁻¹؛ 1076.58 م² غ⁻¹ و 1130 م² غ⁻¹ على التوالي. ويرجع ذلك إلى زيادة مساحة الفتحات الصغيرة والمتوسطة. وقد تم إجراء تجارب امتزاز الفحم الفعال (المنشط) وفق تأثير درجة الحموضة (pH) بين 2 و 12، وتأثير القوة الأيونية (الملوحة)، ووقت التلامس، وتركيز الصبغة «Méthyle Orange MO»

تم وصف حركية الامتزاز الميثيل البرتقالي MO من خلال نموذج خطي من الدرجة الثانية. حيث أن قدرة الامتزاز للفحم المنشط (CAPs) حساسة جداً لتغيرات درجة الحموضة او الأس الهيدروجيني وتشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن تطور الامتزاز مع الأس الهيدروجيني لهذا الفحم المنشط CAP متشابه جداً. تؤدي زيادة قوة القوة الأيونية (الملوحة) إلى القوة الزيادة الكبيرة في قدرة امتزاز الفحم المنشط. من ناحية أخرى، فإن الزيادة في العامل الفعال سطحياً SDS. تقل بشكل طفيف من التلصص.

تمت دراسة متساويات درجة الحرارة للامتزاز الصبغة الميثيل البرتقالي (Méthyle Orange MO) عند درجة حرارة 25 درجة مئوية لكل فحم منشط. لقد سعينا إلى مطابقة البيانات التجريبية عن طريق ضبط معادلات الامتزاز باستخدام العديد من النماذج الخطية وغير الخطية. نموذج لونغماير (Langmuir) ونموذج فراندليش (Freundlich) هم أفضل من يعيد إنتاج الامتزازات التجريبية بشكل أفضل. التملص بواسطة NaOH المخفف جدا هو تقريبا كلي (~97%) مما يؤدي إلى تجديد الفحم المنشط الاكثر كفاءة وهو الفحم (CAP150).

الكلمات المفتاحية: ألياف جذع النخلة(FTP) , فحم المنشط H_3PO_4 , كيمياء السطح, المسامية, امتزاز صبغات

الازو.

VI. Abstract

In this study, activated carbon made from palm trunk fibers (PTF) was prepared using the thermochemical activation method at 450 °C for the adsorption removal of azoic dyes known for their toxicity, specifically Methylene Blue (MB) and Methyl Orange (MO) from aqueous solutions. This preparation was carried out using phosphoric acid (H₃PO₄) as the activation agent at 450 °C with different impregnation ratios, 30, 60, 100, to 150% by weight. The studied adsorbents were characterized using various methods to analyze their porous structure and morphological, including scanning electron microscopy (SEM) coupled with EDX, nitrogen adsorption at 77K, Methylene Blue adsorption, and iodine index tests. Additionally, their surface chemistry was studied with elemental analysis (EDX), Boehm titrations, zero-point charge measurement, infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric analysis (TGA).

The adsorption of MB, the iodine index test, and nitrogen adsorption desorption at 77 K indicated an increase in specific surface area as the impregnation ratio X_p (30, 60, 100 and 150 %) increases. The specific surface area measured using the BET method was 42.32 m² g⁻¹; 531.01 m² g⁻¹; 809.84 m² g⁻¹; and 1130 m² g⁻¹, respectively for CP0, CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150. This is due to the increase.

Adsorption experiments were carried out according to the pH (between 2 and 12), ionic strength, contact time, adsorbent mass, and the concentration of the "Methyl Orange MO" dye. The adsorption kinetics of MO were described by a second-order linear model. The adsorption capacity of the activated carbons (PACs) was highly sensitive to changes in pH, and the obtained results indicate that the evolution of adsorption with the pH of these PACs is very similar with varying pH. An increase in ionic strength (salinity) significantly enhanced the adsorption capacity of the activated carbons. However, an increase in the surfactant SDS concentration slightly reduced the removal. The adsorption isotherms of the "Methyl Orange MO" dye were studied at a temperature of 25 °C for each activated carbon. Experimental data were fitted to several linear and nonlinear models of adsorption isotherms. The Langmuir model and Freundlich model provided the best fits to the experimental adsorption isotherms. Desorption with highly diluted NaOH was almost complete (~97%), resulting in the regeneration of the most efficient activated carbon PAC150.

Keywords: palm trunk fibers (PTF), H₃PO₄ activated carbons, surface chemistry, porosity, azoic dyes adsorption.

VII. Résumé

Dans cette étude, les charbons actifs à base de fibres de tronc de palmier (FTP) ont été préparés par la méthode d'activation thermochimique à 450 °C pour l'élimination par adsorption de colorants azoïques connus pour leur toxicité, notamment le Bleu de Méthylène (BM) et Méthyle Orange (MO) à partir de solutions aqueuses. Cette préparation a été réalisée avec de l'acide phosphorique H_3PO_4 à différents rapports d'imprégnation, 30, 60, 100 et 150 % en poids. Les adsorbants étudiés ont été caractérisés à l'aide de plusieurs méthodes, pour leur structure poreuse et morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec EDS, adsorption de l'azote à 77K, adsorption de bleu de méthylène et test d'indice d'iode, ainsi que pour leur chimie de surface, par analyse élémentaire (EDS), titrages de "Boehm", mesure du point de charge nulle, spectroscopie infrarouge (IRTF), et analyse thermogravimétrique (ATG).

Lorsque le rapport d'imprégnation X_p augmente (30, 60, 100 et 150 %), l'adsorption du BM, le test d'indice d'iode et l'adsorption/désorption de l'azote à 77 K montrent une augmentation de la surface spécifique. Cette surface spécifique mesurée par la méthode BET égale à 42,32 $m^2 g^{-1}$; 531,01 $m^2 g^{-1}$; 809,84 $m^2 g^{-1}$; 1076,58 $m^2 g^{-1}$ et 1130 $m^2 g^{-1}$ respectivement pour CP0, CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150. Différentes expériences d'adsorption ont été effectuées en fonction du pH (entre 2 et 12), du temps de contact, de la force ionique, et de la concentration en colorant « Méthyle Orange MO ». La cinétique d'adsorption du MO est décrite par un modèle linéaire du second ordre. La capacité d'adsorption des charbons actifs CAPs est très sensible aux variations du pH et les résultats obtenus indiquent que l'évolution de l'adsorption avec le pH de ces CAPs est très semblable. L'augmentation de la force ionique (salinité) augmente fortement la capacité d'adsorption des charbons actifs. Par contre l'augmentation de surfactant SDS diminue légèrement l'élimination.

Les isothermes d'adsorption du colorant " Méthyle Orange MO " ont été étudiées à une température de 25 °C pour chacun de charbon actif. Nous avons cherché à reproduire les données expérimentales en ajustant les équations d'isothermes d'adsorption à l'aide de plusieurs modèles linéaires et non linéaire. Le modèle de Langmuir, et le modèle de Freundlich sont ceux qui reproduisent le mieux les isothermes d'adsorption expérimentales. La désorption par NaOH trop diluée est presque totale (~97%), ce qui en fait la régénération de charbon actif la plus efficace CAP150.

Mots clés : fibres de tronc de palmier (FTP), charbons actifs, d' H_3PO_4 , chimie de surface, porosité, adsorption des colorants azoïques.

Perspectives

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

- Etudier la morphologie des différents carbones activés
- Mener des analyses en microscopie électronique en transmission (MET)
- Elaborer des carbones activés sous ultrasons
- Enlèvement des métaux lourds par de carbones activés microporeux
- Etude comparative du charbon actif CAP60 et du charbon actif CAP60 chargé de nanoparticules d'argent pour l'élimination de méthylorange d'une solution aqueuse

Références

- [1] M. F. Hanafi, N. Sapawe., Materials Today : Proceedings A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol , methyl orange , and remazol brilliant blue dyes, *Mater. Today Proc.*, vol. 31, no. 2020, pp. A141–A150, 2021, doi: 10.1016 j.matpr.2021.01.258.
- [2] N. Ali, A.Said, A. Ali, F.Raziq, Z. Ali, M.Bilal, L.Reinert, T. Begum, H.M.N.Iqbal, Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye from Aqueous Environment Using Cobalt Ferrite Nanostructures: Development, Characterization, and Photocatalytic Performance, *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 231, no. 2, Feb. 2020, doi: 10.1007 s11270-020-4410-8.
- [3] R. J. Mueller, Biological degradation of synthetic polyesters-Enzymes as potential catalysts for polyester recycling,” *Process Biochem.*, vol. 41, no. 10, pp. 2124–2128, 2006, doi: 10.1016 j.procbio.2006.05.018.
- [4] V. Kumar Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, M. N. Siddiqui, S. Agarwal, Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires, doi: 10.1007 s11356-012-0950-9.
- [5] Z. Xing , D. Sun, Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation , Fenton and sedimentation process, vol. 168, pp. 1264–1268, 2009, doi: 10.1016 j.jhazmat.2009.03.008.
- [6] M. M. Hassan and C. M. Carr, Chemosphere A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents, *Chemosphere*, vol. 209, pp. 201–219, 2018, doi: 10.1016 j.chemosphere.2018.06.043.
- [7] M. N. Khan, O. Bashir, T. A. Khan, S. A. Al-Thabaiti, Z. Khan, CTAB capped synthesis of bio-conjugated silver nanoparticles and their enhanced catalytic activities, *J. Mol. Liq.*, vol. 258, no. 2017, pp. 133–141, 2018, doi: 10.1016 j.molliq.2018.02.130.
- [8] M. N. Khan, O. Bashir, T. A. Khan, S. A. Al-Thabaiti, Z. Khan, Catalytic Activity of Cobalt Nanoparticles for Dye and 4-Nitro Phenol Degradation: A Kinetic and Mechanistic Study, *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 49, no. 6, pp. 438–454, 2017, doi: 10.1002 kin.21089.
- [9] R. Dvořák, P. Chlápek, D. Jecha, R. Puchýř, P. Stehlík, New approach to common removal of dioxins and NOx as a contribution to environmental protection, *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. 9, pp. 881–888, 2010, doi: 10.1016 j.jclepro.2010.01.024.
- [10] D. C. K. Ko, V. K. C. Lee, J. F. Porter, G. McKay, Improved design and optimization models for the fixed bed adsorption of acid dye and zinc ions from effluents, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 12, pp. 1289–1295, 2002, doi: 10.1002 jctb.707.
- [11] J. Laine, A. Calafat, M. Labady, Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid, *Carbon N. Y.*, vol. 27, no. 2, pp. 191–195, Jan. 1989, doi: 10.1016 0008-6223(89)90123-1.
- [12] M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. Sua, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, vol. 70, pp. 779–784, 2003.
- [13] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, vol. 87, no. 15–

- 16, pp. 3278–3285, 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2008.05.005.
- [14] G. Rodr, A. Lama, A. Jime, J. Ferna, R. Guille, Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, vol. 99, pp. 5261–5269, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.027.
- [15] W. Thongpat, J. Taweekun, K. Maliwan, Synthesis and characterization of microporous activated carbon from rubberwood by chemical activation with KOH, *Carbon Lett.*, vol. 31, pp. 1079–1088, 2021, doi: 10.1007/s42823-020-00224-z.
- [16] P. González-García, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82. Elsevier Ltd, pp. 1393–1414, Feb. 01, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.04.117.
- [17] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. Bencheikh Lehocine, M. Dubois, N. Batische, L. Duclaux, Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 779–788, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.076.
- [18] A. El Kassimi, Y. Achour, M. El Himri, M. R. Laamari, M. El Haddad, Process optimization of high surface area activated carbon prepared from cucumis melo by h₃po₄ activation for the removal of cationic and anionic dyes using full factorial design, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, vol. 11, no. 5, pp. 12662–12679, 2021, doi: 10.33263/BRIAC115.1266212679.
- [19] M. Cui, Y. Yu, Y. Zheng, Effective corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by dopamine-produced carbon dots, *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 12, pp. 1–16, 2021, doi: 10.3390/polym13121923.
- [20] M. Paredes-Laverde, M. Salamanca, J. D. Diaz-Corrales, E. Flórez, J. Silva-Agreto, R. A. Torres-Palma, Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on ZnCl₂activated carbons from rice and coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105685.
- [21] T. A. Khan, M. Nouman, D. Dua, S. A. Khan, S. S. Alharthi, Adsorptive scavenging of cationic dyes from aquatic phase by H₃PO₄ activated Indian jujube (*Ziziphus mauritiana*) seeds based activated carbon: Isotherm, kinetics, and thermodynamic study, *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 26, no. 2, p. 101417, 2022, doi: 10.1016/j.jscs.2021.101417.
- [22] M. F. Siddiqui, S. A. Khan, D. Hussain, U. Tabrez, I. Ahamad, T. Fatma, T. A. Khan, A sugarcane bagasse carbon-based composite material to decolor and reduce bacterial loads in waste water from textile industry, *Ind. Crops Prod.*, vol. 176, no. 114301, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114301>.
- [23] B. Meryem, Rétenion de composés organiques toxiques par des biosorbants en batch: étude expérimentale et modélisation, Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1, 2020.
- [24] A. Welham, The theory of dyeing (and the secret of life), *e Soc. Dye. Colour.*, vol. 116, no. 5, pp. 140–143, 2000.

- [25] Z. BAHNES, Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis., 2018.
- [26] L. J. L. Zhenwang, C. ZhenLu, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, *15th World Conf. Non-Destructive Test.*, no. 15–21, 2000.
- [27] E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée (1991-2019), 2004.
- [28] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse., Thèse de doctorat, Université Côte d'Azur (ComUE), 2016.
- [29] H. Ben Mansour, U. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Textiles dyes as a source of wastewater contamination: Screening of the toxicity and treatment methods, *Rev. des Sci. l'Eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011, doi: 10.7202/1006453ar.
- [30] L. MEFTAH, Exploitation des propriétés adsorbantes de la vermiculite dans le domaine de traitement des eaux. Thèse de doctorat, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
- [31] Y. Couillard , S. Masson , A. Hontela , B. Pinel-Alloul , C. Olsen , L. Martel , L. Parent , P.G.C. Campbell, Développement d'outils d'évaluation du milieu récepteur pour l'industrie minière, *DÉCHETS - REVUE FRANCOPHONE D'ÉCOLOGIE INDUSTRIELLE* - vol. 54 no. 2, pp. 41-48, 2021.
- [32] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 158, no. 1, pp. 27–36, 2003.
- [33] H.-Y. Shu , M.-C. Chang, Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV O₃ and UV H₂O₂ processes, *Dye. Pigment.*, vol. 65, no. 1, pp. 25–31, 2005.
- [34] H. Gao, T. Kan , S. Zhao, Y. Qian, X. Cheng, W. Wu, X. Wang, L. Zheng, Removal of anionic azo dyes from aqueous solution by functional ionic liquid cross-linked polymer, *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, pp. 83–90, 2013.
- [35] C. Djelloul, Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Thèse de doctorat, Université mohamed khider de biskra, 2014.
- [36] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J. V. Weber, Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 167, no. 1–2, pp. 51–58, 2000.
- [37] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, Univ. Ibn Zohr d'Agadir, Maroc, 2008.
- [38] A. REFFAS, Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène), Thèse de doctorat, Université de grenoble, 2010.
- [39] M. Stolte , M. Vieth, Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the endoscopist can (and must) see Fondement histopathologique des modifications de la muqueuse oesophagienne. Ce que l'endoscopiste peut (et doit) voir, *Acta Endoscopica*,

- vol. 31, no. 2, pp. 125–130, 2001,
- [40] M. B, Conception d'adsorbants a proprietes de surface modulables par des procedes de modifications chimiques pour l'elimination de colorants acides en solution aqueuses, These de doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, 2017.
- [41] M.A.F. Garcia, , J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, C. Moreno-Castilla, Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr (III) Ions, vol. 7463, no. Iii, pp. 1880–1886, 1998.
- [42] W. J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*. Cebedoc, 1996.
- [43] E. R. Nestmann, G. R. Douglas, T. I. Matula, C. E. Grant, D. J. Kowbel, Mutagenic Activity of Rhodamine Dyes and Their Impurities as Detected by Mutation Induction in Salmonella and DNA Damage in Chinese Hamster Ovary Cells, *Cancer Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 4412–4417, 1979.
- [44] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo in vitro rat hepatocyte primary culture DNA repair assays, *Environ. Mutagen.*, vol. 7, no. 1, pp. 101–120, 1985.
- [45] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div*, vol. 89, no. 2, p. 31.59, 1963.
- [46] W. J. Weber, B. M. Van Vliet, Fundamental concepts for application of activated carbon in water and wastewater treatment, *Prepr. Pap. Natl. Meet., Div. Environ. Chem., Am. Chem. Soc.;(United States)*, vol. 18, 1978.
- [47] J. A. Kent, *Handbook of industrial chemistry and biotechnology: Twelfth edition*, vol. 1–2. 2012. doi: 10.1007 978-1-4614-4259-2.
- [48] M. Kousha, E. Daneshvar, H. Dopeikar, D. Taghavi, A. Bhatnagar, Box–Behnken design optimization of Acid Black 1 dye biosorption by different brown macroalgae, *Chem. Eng. J.*, vol. 179, pp. 158–168, 2012.
- [49] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 1–13, 2011, doi: 10.1016 j.desal.2011.07.019.
- [50] P. Minist, E. Sup, and R. Scientifique, “Remerciements,” 2022.
- [51] S. S. A. Alkurdi, R. A. Al-Juboori, J. Bundschuh, L. Bowtell, A. Marchuk, Inorganic arsenic species removal from water using bone char: A detailed study on adsorption kinetic and isotherm models using error functions analysis, *J. Hazard. Mater.*, vol. 405, Mar. 2021, doi: 10.1016 j.jhazmat.2020.124112.
- [52] P. G. N. Rosenberg, X. Rousselin, Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, *Doc. pour le Médecin du Trav.*, vol. 34, pp. 111–114, 1988.
- [53] M. Hedayatullah, A. Roger, Oxydation permanganique assistee par transfert de phase d'amines aromatiques primaires, *Bull. des Sociétés Chim. Belges*, vol. 102, no. 1, pp. 59–62, 1993.
- [54] J. Majault, Textiles chimiques, fibres modernes, *Ed. Eyrolles*, vol. 161, 1961.
- [55] M.I. LEMONNIER, M.-L., *Les textiles et leur entretien*, librairie Jacques Lanore 2ème Édit. Paris, 1968.

- [56] G. Saida , Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton, Thèse de magister, Université ferhat abbas-setif-1 , 2014.
- [57] W. M. A. W. Daud, W. S. W. Ali, , M. Z. Sulaiman, Effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon, *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 14, pp. 1925–1932, 2000, doi: 10.1016 S0008-6223(00)00028-2.
- [58] R. Malik, D. S. Ramteke, S. R. Wate, Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, *Waste Manag.*, vol. 27, no. 9, pp. 1129–1138, 2007, doi: 10.1016 j.wasman.2006.06.009.
- [59] D. M. Mackay , P. V. Roberts, The influence of pyrolysis conditions on the subsequent gasification of lignocellulosic chars, *Carbon N. Y.*, vol. 20, no. 2, pp. 105–111, 1982, doi: 10.1016 0008-6223(82)90414-6.
- [60] Y. Chen, Y. Zhu, Z. Wang, Y. Li, L. Wang, L. Ding, X.Gao, Y.Ma, Y.Guo, Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process - A review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 163, no. 1, pp. 39–52, 2011, doi: 10.1016 j.cis.2011.01.006.
- [61] H.G. Ben Slama, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse de doctorat, Université de grenoble, 2006.
- [62] O. Ioannidou A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 9. pp. 1966–2005, Dec. 2007. doi: 10.1016 j.rser.2006.03.013.
- [63] A. C. Lua, F. Y. Lau, J. Guo, Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 76, no. 1–2, pp. 96–102, 2006, doi: 10.1016 j.jaap.2005.08.001.
- [64] C. VAGNER, Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres, Thèse de doctorat, l'Université de Metz, 2003.
- [65] M. Danish , T. Ahmad, A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 87. Elsevier Ltd, pp. 1–21, May 01, 2018. doi: 10.1016 j.rser.2018.02.003.
- [66] J. A. Maciá-Agulló, B. C. Moore, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation, *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 7, pp. 1367–1370, 2004, doi: 10.1016 j.carbon.2004.01.013.
- [67] M. METIDJI , Valorisation d'un déchet de bois pyrolysé pour la production de charbon actif , Thèse de Magister, Université m'hamed bougara de boumerdes, 2011.
- [68] F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias, A. Fabregat, *Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater*, vol. 33, no. 1–4. 2005. doi: 10.1007 s11244-005-2497-1.
- [69] F. Rodriguez-Reinoso, A. Linares-Solano, *Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques*, in *Chemistry and Physics of Carbons*, Chemistry. , New York 21: Throrer PA, ed. Marcel Dekker, 1988.

- [70] S. C. M. Smisek, *Active Carbone; Manufacture, properties and applications*, Elsevier P. Netherlands, 1970.
- [71] J. T. Cookson, *Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption* Title, vol. 7. 1978.
- [72] S. A. S. H. Zabel, *Graphite Intercalation Compounds I: Structure and Dynamics*. Berlin: Springer Verlag, 1990.
- [73] D. Birbas, Preparation of Activated Carbon: Forest residues activated with Phosphoric Acid and Zinc Sulfate, Royal Institute of Technology (KTH), 2011.
- [74] F. S. R.C. Bansal, J.B. Donnet, *Active Carbon*, 2nd editio. NewYork: Marcel Dekke, 1988.
- [75] H. Marsh, F. Rodrigue-Reinoso, *activated carbon*, 1er ed. Oxford UK: Elsevier Ltd, 2006.
- [76] L. R. Radovic, *Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions in: Chemistry and Physics of Carbon*. New York: Radovic, L.R, ed. Marcel Dekke, 2000.
- [77] F. Rodríguez-Reinoso , M. Molina-Sabio, Textural and chemical characterization of microporous carbons, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76–77, pp. 271–294, 1998, doi: 10.1016 S0001-8686(98)00049-9.
- [78] M. Zarrouki, Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Thèse de doctorat, Ecole nationale superieure des mines de saint -etienne. 1990.
- [79] H. P. Boehm, Chemical Identification of Surface Groups, *Adv. Catal.*, vol. 16, no. C, pp. 179–274, 1966, doi: 10.1016 S0360-0564(08)60354-5.
- [80] H.-P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, Surface Oxides of Carbon, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 3, no. 10, pp. 669–677, 1964, doi: 10.1002 anie.196406691.
- [81] L. Tsechansky, E. R. Graber, “Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration,” *Carbon N. Y.*, vol. 66, pp. 730–733, Jan. 2014, doi: 10.1016 J.CARBON.2013.09.044.
- [82] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, L. Duclaux, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 6, pp. 1203–1212, 2011, doi: 10.1016 j.fuproc.2011.01.014.
- [83] Y. Seung Kim , C. Rae Park, Titration Method for the Identification of Surface Functional Groups, in *Materials Science and Engineering of Carbon*, Elsevier, 2016, pp. 273–286. doi: 10.1016 b978-0-12-805256-3.00013-1.
- [84] L. A. Polania, E. Papirer, J.B. Donnet, G. Dagois, (1993). Modification et interaction des fonctions oxygenées en surface des charbons actifs. *Carbon*, vol. 31, no. 3, pp. 473-479, 1993.
- [85] C. A. Leon y Leon, L.R. Radovic, Chemistry and physics of carbon, Editado por Thrower, PA Marcel Dekker, Nueva York, vol. 24,pp. 213-310, 1994.
- [86] M. Benallou Benzekri, N. Benderdouche, B. Bestani, N. Douara, L. Duclaux,

- Valorization of olive stones into a granular activated carbon for the removal of Methylene blue in batch and fixed bed modes, *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 272–284, 2018, doi: 10.26872 jmes.2018.9.1.31.
- [87] M. V. Lopez-ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-castilla, F. Carrasco-marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, vol. 37, no. 1999, pp. 1215–1221, 2000.
- [88] J. P. Reymond, F. Kolenda, Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration, *Powder Technol.*, vol. 103, no. 1, pp. 30–36, 1999, doi: 10.1016 S0032-5910(99)00011-X.
- [89] J. Zawadzki, Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons, *Chemistry and physics of carbon*, vol. 21, pp. 147-380, 1989.
- [90] E. GAILLIEZ-DEGREMONT, Polyamines adsorbées sur silice: caractérisation physico-chimique: application au traitement des eaux: étude préliminaire, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 1996.
- [91] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, Bioresource Technology Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, vol. 99, pp. 8441–8444, 2008, doi: 10.1016 j.biortech.2008.02.053.
- [92] Y. R. Lin , H. Teng, Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 54, no. 1–2, pp. 167–174, Jul. 2002, doi: 10.1016 S1387-1811(02)00380-3.
- [93] G. McKay, *Use of adsorbent for the removal of pollutions from wastewaters*, Second edi. Londo,: CRC Press.Inc, 1996.
- [94] C. Pelekani, V. L. Snoeyink, Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: The importance of pore size distribution, *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 10, pp. 1423–1436, 2000, doi: 10.1016 S0008-6223(99)00261-4.
- [95] K. Chongrak, H. Eric, A. Nouredine, P. G. Jean, *Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part I. Methodology*, 2nd ed. The Journal of Cotton Science, vol. 2, pp. 164-173, 1998.
- [96] J. W. Patrick, *Porosity in carbons : characterization and applications*, First Edit. London: Edward Arnold, 338 Euston Road, 1995.
- [97] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, Studies in Adsorption. Part XI.* A System, *J. Chem. Soc.*, vol. 846, pp. 3973–3993, 1960.
- [98] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938, doi: 10.1021 ja01269a023.
- [99] C. Vagner, Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse , Thèse de Doctoral, Université Paul Verlaine-Metz, 2003.
- [100] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, An investigation of the mechanisms of ultrasonically enhanced desorption, *AIChE J.*, vol. 53, no. 2, pp. 363–373, 2007, doi: 10.1002 aic.
- [101] S-E. Chitour, *Chimie des surfaces introduction à la catalyse*, 2ème Editi. O.P.U.Hydra Alger, 1981.

- [102] M.M. Dubinin, *Surface and porosity of adsorbents*. Uspekki Khim, vol. 23, no 5, 1955.
- [103] R.W. T. Cranston, F. A. Inkley, 17 The determination of pore structures from nitrogen adsorption isotherms, *Advances in catalysis*, Academic Press, Vol. 9, 143-154, 1957.
- [104] J. H. de Boer, B. G. Linsen, T. van der Plas, G. J. Zondervan, Studies on pore systems in catalysts. VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method, *J. Catal.*, vol. 4, no. 6, pp. 649–653, 1965, doi: 10.1016/0021-9517(65)90264-2.
- [105] C. Pierce, Computation of pore sizes from physical adsorption data, *J. Phys. Chem.*, vol. 57, no. 2, pp. 149–152, 1953, doi: 10.1021/j150503a005.
- [106] C. M. CREANGA, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, INPT, 2007.
- [107] P. K. Malik, S. K. Saha, Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 31, no. 3, pp. 241–250, 2003, doi: 10.1016/S1383-5866(02)00200-9.
- [108] G. Ciardelli, L. Corsi, M. Marcucci, Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 31, no. 2, pp. 189–197, 2001, doi: 10.1016/S0921-3449(00)00079-3.
- [109] V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires, pp. 1261–1268, 2013, doi: 10.1007/s11356-012-0950-9.
- [110] V. Bernadet, Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolite de topologie MFI, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2005.
- [111] M. James, *Water Treatment Principles and Design*, In. *Water treatment: Principles and design*. John Wiley & Sons, 1985.
- [112] S-E Chitour, *physico-chimie des surfaces*, Offices des publications universitaires, 2ème Editi. 1992.
- [113] T. J. Bandoz, *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. New York: Elsevier., 2006.
- [114] J. S. Mattson, H. B. Mark, *Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution*. New York: Marcel Dekker, 1971.
- [115] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Traité des Matériaux*. Oxford UK: Traité des Matériaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [116] F. K. Ayevide, caractérisation des matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogene, Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, 2015.
- [117] F. Edeline, *L'épuration physico-chimique des eaux*, theorie & technologie, 2eme edition, cebedoc, 1992.
- [118] W. J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l'eau*, Cebedoc, Belgique, 1996.
- [119] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, C. Moreno-Castilla, Granular

- and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 92, no. 1–3, pp. 64–70, 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2006.01.002.
- [120] A. Ramesh, D. J. Lee, J. W. C. Wong, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 291, no. 2, pp. 588–592, 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.04.084.
- [121] Y. S. Ho, G. McKay, T. Hong, W. Bay, H. Kong, T. Hong, Separation & Purification Reviews Kinetics of Pollutant Sorption by Biosorbents : Review, *Sep. Purif. Rev.*, vol. 29, no. 2, pp. 189–232, 2000.
- [122] D. Cook, G. Newcombe, P. Sztajn bok, The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Res.*, vol. 35, no. 5, pp. 1325–1333, 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00363-8.
- [123] N. DiFonzo , P. Bordia, Reproduced with permission of the copyright owner . Further reproduction prohibited without, *J. Allergy Clin. Immunol.*, vol. 130, no. 2, p. 556, 1998.
- [124] S. Svilović, D. Rušić, A. Bašić, Investigations of different kinetic models of copper ions sorption on zeolite 13X, *Desalination*, vol. 259, no. 1–3, pp. 71–75, 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.04.033.
- [125] S. Al-Asheh, F. Banat, A. Masad, Physical and chemical activation of pyrolyzed oil shale residue for the adsorption of phenol from aqueous solutions, *Environ. Geol.*, vol. 44, no. 3, pp. 333–342, 2003, doi: 10.1007/s00254-003-0767-4.
- [126] Z. Anfar, M. Zbair, H. A. Ahsaine, M. Ezahri, N. El Alem, Well-designed WO₃ Activated carbon composite for Rhodamin. Removal: Synthesis, characterization, and modeling using response surface methodology, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 26, no. 6, pp. 389–397, 2018, doi: 10.1080/1536383X.2018.1440386.
- [127] U. Balasubramani, R. Venkatesh, S. Subramaniam, G. Gopalakrishnan, V. Sundararajan, Alumina activated carbon nano-composites: Synthesis and application in sulphide ion removal from water, *J. Hazard. Mater.*, vol. 340, pp. 241–252, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.07.006.
- [128] Y. S. Ho , G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.*, vol. 70, no. 2, pp. 115–124, 1998, doi: 10.1016/S1385-8947(98)00076-X.
- [129] W. Rudzinski , T. Panczyk, The Langmuirian adsorption kinetics revised: A farewell to the XXth century theories, *Adsorption*, vol. 8, no. 1, pp. 23–34, 2002, doi: 10.1023 A:1015214406179.
- [130] S. Sen Gupta, K. G. Bhattacharyya, Adsorption of Ni(II) on clays, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 295, no. 1, pp. 21–32, 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2005.07.073.
- [131] W. J. Weber, J. C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, no. 2, pp. 31–59, 1963, doi: 10.1061/jsedai.0000430.
- [132] Y. Bulut, H. Aydin, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, vol. 194, no. 1–3, pp. 259–267, 2006, doi: 10.1016/j.desal.2005.10.032.

- [133] G. L. Rorrer, T. Y. Hsien, J. D. Way, Synthesis of Porous-Magnetic Chitosan Beads for Removal of Cadmium Ions from Waste Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 9, pp. 2170–2178, 1993, doi: 10.1021 ie00021a042.
- [134] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, 1973, doi: 10.1007 s41193-016-0111-5.
- [135] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Appl. Geochemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 249–275, 2007, doi: 10.1016 j.apgeochem.2006.09.010.
- [136] J. Tóth, Thermodynamical correctness of gas solid adsorption isotherm equations, *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 163, no. 2. pp. 299–302, 1994. doi: 10.1006 jcis.1994.1107.
- [137] A. Yaacoubi, M. Mazet, O. Dusart, Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif: cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols. *Water research*, vol. 25, no 8, p. 929-937, 1991.
- [138] M.H. Elhussien, Y.M. Isa, Langmuir, Freundlich adsorption isotherms and kinetics for the removal of methylene blue dye from aqueous solution using activated carbon derived from pods of *Acacia nilotica* var *astrangens* (Sunt tree) by chemical activation with $ZnCl_2$, *Chem. Process Eng. Res.*, vol. 38, pp. 25–34, 2015.
- [139] S. D. Fost, M. O. Aly, *Adsorption Processes for Water Treatment*, Stoneham, Massachusetts, Mass, USA: Butterworth Publications, 1981.
- [140] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*, vol. 2017. Hindawi Limited, 2017. doi: 10.1155 2017 3039817.
- [141] M. H. Elhussien, Preparation and Characterization of Activated Carbon from Palm Tree Leaves Impregnated with Zinc Chloride for the Removal of Lead (II) from Aqueous Solutions, *Am. J. Phys. Chem.*, vol. 6, no. 4, p. 59, 2017, doi: 10.11648 j.ajpc.20170604.12.
- [142] W. J. Weber, P. M. McGinley, L. E. Katz, Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Res.*, vol. 25, no. 5, pp. 499–528, 1991, doi: 10.1016 0043-1354(91)90125-A.
- [143] J. M. Van Bemmelen, *Über die Adsorptionsverbindungen und das Adsorptionsvermögen der Ackererde*. 1988.
- [144] G. P. Jeppu, T. P. Clement, A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129–130, pp. 46–53, 2012, doi: 10.1016 j.jconhyd.2011.12.001.
- [145] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media, *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 5, pp. 787–799, 2015, doi: 10.1007 s11814-015-0053-7.
- [146] O. Çelebi, Ç. Üzümlü, T. Shahwan, H. N. Erten, A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron, *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, no. 3, pp. 761–767, 2007, doi: 10.1016 j.jhazmat.2007.06.122.

- [147] M. A. Al-Ghouti, D. A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 393. Elsevier B.V., Jul. 05, 2020. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- [148] O. G. Okpara, O. M. Ogbeide, O. C. Ike, K. C. Menechukwu, E. C. Ejike, Optimum isotherm by linear and nonlinear regression methods for lead (II) ions adsorption from aqueous solutions using synthesized coconut shell-activated carbon (SCSAC), *Toxin Rev.*, 2020, doi: 10.1080/15569543.2020.1802596.
- [149] S. Ullah, M. A. Bustam, M. A. Assiri, A. G. Al-Sehemi, G. Gonfa, A. Mukhtar, F. A. Abdul Kareem, M. Ayoub, S. Saqib, N. B. Mellon, Synthesis and characterization of mesoporous MOF UMCM-1 for CO₂ CH₄ adsorption; an experimental, isotherm modeling and thermodynamic study, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 294, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109844.
- [150] W. Thongpat, J. Taweekun, K. Maliwan, Synthesis and characterization of microporous activated carbon from rubberwood by chemical activation with KOH, *Carbon Lett.*, vol. 31, no. 5, pp. 1079–1088, Oct. 2021, doi: 10.1007/s42823-020-00224-z.
- [151] S. Yorgun, D. Yildiz, Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 53, pp. 122–131, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.jtice.2015.02.032.
- [152] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 7–8, pp. 1085–1097, 1998, doi: 10.1016/S0008-6223(98)00082-7.
- [153] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, in *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Jul. 2004, vol. 241, no. 1–3, pp. 15–25. doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.04.007.
- [154] M. K. B. Grauto, T. Panyathanmaporn, R. A. Chumnanklang, N. Sirinuntawittaya, A. Dutta, Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology, *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 11, pp. 4887–4895, Jul. 2008, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2007.09.042.
- [155] A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, C. Belver, J. J. Rodriguez, J. Bedia, Equilibrium, kinetics and breakthrough curves of acetaminophen adsorption onto activated carbons from microwave-assisted FeCl₃-activation of lignin, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 278, p. 119654, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.119654.
- [156] N. Abbasi, S. A. Khan, T. A. Khan, Journal of Water Process Engineering Response surface methodology mediated process optimization of Celestine blue B uptake by novel custard apple seeds activated carbon FeMoO₄ nanocomposite, *J. Water Process Eng.*, vol. 43, no. July, p. 102267, 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102267.
- [157] M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, L. Duclaux, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 6, pp. 1203–1212, 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.01.014.
- [158] U. Morali, H. Demiral, S. Şensöz, Optimization of activated carbon production from sunflower seed extracted meal: Taguchi design of experiment approach and analysis of variance, *J. Clean. Prod.*, vol. 189, pp. 602–611, 2018, doi:

10.1016/j.jclepro.2018.04.084.

- [159] M. Poletto, H. L. Ornaghi Júnior, A. J. Zattera, Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties, *Materials (Basel)*., vol. 7, no. 9, pp. 6105–6119, 2014, doi: 10.3390/ma7096105.
- [160] A. Zubrik, M. Matik, S. Hredzák, M. Lovás, Z. Danková, M. Kováčová, J. Briančin., Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis, *J. Clean. Prod.*, vol. 143, pp. 643–653, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.12.061.
- [161] G. B. Barin, I. De Fátima Gimenez, L. P. Da Costa, A. G. S. Filho, L. S. Barreto, Influence of hydrothermal carbonization on formation of curved graphite structures obtained from a lignocellulosic precursor, *Carbon N. Y.*, vol. 78, pp. 609–612, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.CARBON.2014.07.017.
- [162] Z. C. Kampouraki, D. A. Giannakoudakis, K. S. Triantafyllidis, E. A. Deliyanni, Catalytic oxidative desulfurization of a 4,6-DMDBT containing model fuel by metal-free activated carbons: The key role of surface chemistry, *Green Chem.*, vol. 21, no. 24, pp. 6685–6698, 2019, doi: 10.1039/c9gc03234g.
- [163] A. Gutiérrez-Pardo, J. Ramírez-Rico, R. Cabezas-Rodríguez, J. Martínez-Fernández, Effect of catalytic graphitization on the electrochemical behavior of wood derived carbons for use in supercapacitors, *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 18–26, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.030.
- [164] W. Kiciński, M. Norek, M. Bystrzejewski, Monolithic porous graphitic carbons obtained through catalytic graphitization of carbon xerogels, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, no. 1, pp. 101–109, 2013, doi: 10.1016/j.jpcs.2012.08.007.
- [165] M. Sevilla, A. B. Fuertes, Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons, *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 3, pp. 468–474, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2005.08.019.
- [166] M. Sevilla, A. B. Fuertes, Graphitic carbon nanostructures from cellulose, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 490, no. 1–3, pp. 63–68, 2010, doi: 10.1016/j.cplett.2010.03.011.
- [167] E. Pehlivan, Production and characterization of activated carbon from pomegranate pulp by phosphoric acid, *JOTCSA*, vol. 5, no. 1, pp. 1-8. 2018.
- [168] D. Angin, Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride, *Fuel*, vol. 115, pp. 804–811, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.060.
- [169] A. Puziy, O. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J. Tascon, Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon*, vol. 40, pp. 1493–1505, 2002.
- [170] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J. M. D. Tascón, Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 14, pp. 2857–2868, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2005.06.014.
- [171] S. K. Rouquerol F, Rouquerol J, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles*, S 6th edit. Academic Press, London: Methodology and Application, 1999.
- [172] M. Thommes, Physical adsorption characterization of nanoporous materials, *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 82, no. 7, pp. 1059–1073, 2010, doi: 10.1002/cite.201000064.
- [173] A. J. Schwanke , S. B. C. Pergher, Porous heterostructured clays - Recent advances and

- challenges - Revisão, *Ceramica*, vol. 59, no. 352, pp. 576–587, 2013, doi: 10.1590 S0366-69132013000400014.
- [174] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951, doi: 10.1021 ja01145a126.
- [175] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp [3], *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 7, pp. 1111–1115, 2001, doi: 10.1016 S0008-6223(01)00053-7.
- [176] R. Qadeer , S. Akhtar, Kinetics study of lead ion adsorption on active carbon, *Turkish J. Chem.*, vol. 29, no. 1, pp. 95–99, 2005.
- [177] G. W. Brindley, T. D. Thompson, Methylene Blue Absorption by Montmorillonites. Determinations of Surface Areas and Exchange Capacities with Different Initial Cation Saturations (Clay-Organic Studies XIX), *Isr. J. Chem.*, vol. 8, no. 3, pp. 409–415, 1970, doi: 10.1002 ijch.197000047.
- [178] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted K₂CO₃ activation, *Chem. Eng. J.*, vol. 180, pp. 66–74, 2012, doi: 10.1016 j.cej.2011.11.002.
- [179] S. Rattanapan, J. Srikrum, P. Kongsune, Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon, *Energy Procedia*, vol. 138, pp. 949–954, Oct. 2017, doi: 10.1016 J.EGYPRO.2017.10.064.
- [180] G. Newcombe , M. Drikas, Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 9, pp. 1239–1250, 1997, doi: 10.1016 S0008-6223(97)00078-X.
- [181] G. Alberghina, R. Bianchini, M. Fichera, S. Fisichella, Dimerization of Cibacron Blue F3GA and other dyes: Influence of salts and temperature, *Dye. Pigment.*, vol. 46, no. 3, pp. 129–137, 2000, doi: 10.1016 S0143-7208(00)00045-0.
- [182] P. Janoš, K. Štulík, V. Pacáková, An ion-exchange separation of metal cations on a C-18 column coated with dodecylsulphate, *Talanta*, vol. 39, no. 1, pp. 29–34, 1992, doi: 10.1016 0039-9140(92)80046-G.
- [183] Z. Király, G. H. Findenegg, E. Klumpp, H. Schlimper, I. Dékány, Adsorption calorimetric study of the organization of sodium n-decyl sulfate at the graphite solution interface, *Langmuir*, vol. 17, no. 8, pp. 2420–2425, 2001, doi: 10.1021 la001552y.
- [184] K. Ellass, A. Laachach, A. Alaoui, M. Azzi, Removal of methylene blue from aqueous solution using ghassoul, a low-cost adsorbent, *Appl. Ecol. Environ. Res.*, vol. 8, no. 2, pp. 153–163, 2010, doi: 10.15666 aeer 0802_153163.
- [185] M. Abbaz, R. Aba aaki, R. El haouti, S. Et-taleb, M. Ez-zahery, S. Lhanafi, N. El alem, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto the sand titaniferous , *J. Mater. Environ. Sci.* vol. 5 , pp. 2418-2425, 2014.
- [186] S. K. Milonjić, A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption, *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 72, no. 12, pp. 1363–1367, 2007, doi: 10.2298 JSC0712363M.
- [187] S. Aslan , M. Şirazi, Adsorption of Sulfonamide Antibiotic onto Activated Carbon

Prepared from an Agro-industrial By-Product as Low-Cost Adsorbent: Equilibrium, Thermodynamic, and Kinetic Studies, *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 231, no. 5, May 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04576-0.

- [188] A. Serpen, B. Ataç, V. Gökmen, Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin, *J. Food Eng.*, vol. 82, no. 3, pp. 342–350, 2007, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.02.048.
- [189] Z. Bekçi, Y. Seki, M. K. Yurdakoç, Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF, *J. Hazard. Mater.*, vol. 133, no. 1–3, pp. 233–242, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.029.
- [190] J. P. Chen, S. O. Pehkonen, C. C. Lau, Phorate and Terbufos adsorption onto four tropical soils, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 240, no. 1–3, pp. 55–61, 2004, doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.03.008.
- [191] J. P. Chen, L. Wang, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemosphere*, vol. 54, no. 3, pp. 397–404, 2004, doi: 10.1016/S0045-6535(03)00714-8.
- [192] P. K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: A case study of acid yellow 36, *Dye. Pigment.*, vol. 56, no. 3, pp. 239–249, 2003, doi: 10.1016/S0143-7208(02)00159-6.
- [193] B. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya, The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 297–306, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.003.
- [194] I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, I. M. Mishra, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, vol. 61, no. 4, pp. 492–501, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.03.065.
- [195] A. Özcan, A. S. Özcan, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *J. Hazard. Mater.*, vol. 125, no. 1–3, pp. 252–259, 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.039.
- [196] S. Senthilkumar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P. R. Varadarajan, C. V. Subburaam, Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 14, pp. 1618–1625, 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.08.001.
- [197] I. B. Karime, N. Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique Title, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse 3, 2014.
- [198] B. H. Hameed, A. L. Ahmad, K. N. A. Latiff, Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dye. Pigment.*, vol. 75, no. 1, pp. 143–149, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2006.05.039.
- [199] O. G. Okpara, O. M. Ogbeide, O. C. Ike, K. C. Menechukwu, E. C. Ejike, Optimum isotherm by linear and nonlinear regression methods for lead (II) ions adsorption from aqueous solutions using synthesized coconut shell-activated carbon (SCSAC), *Toxin Rev.*, vol. 40, no. 4, pp. 901–914, 2021, doi: 10.1080/15569543.2020.1802596.

- [200] Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W.S., *Adsorption theory in : Adsorption technology for air and water pollution control*. Gounaris V, Hou W.S, eds. CRC Press, 1991.
- [201] M. H. Armbruster , J. B. Austin, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 467–475, 1938, doi: 10.1021 ja01269a066.
- [202] M. Akçay, Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 296, no. 1, pp. 16–21, 2006, doi: 10.1016 j.jcis.2005.08.031.
- [203] M. Trachi, N. Bourfis, S. Benamara, H. Gougam, B A Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, vol. 18, no. 4, pp. 492-502, 2014.
- [204] B. Uçar, A. Güvenç, Ü. Mehmetoğlu, Use of Aluminium Hydroxide Sludge as Adsorbents for the Removal of Reactive Dyes: Equilibrium, Thermodynamic, and Kinetic Studies, *J. Waste Water Treat. Anal.*, vol. 02, no. 02, 2011, doi: 10.4172 2157-7587.1000112.
- [205] M. Ahmaruzzaman , D. K. Sharma, Adsorption of phenols from wastewater, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 287, no. 1, pp. 14–24, 2005, doi: 10.1016 j.jcis.2005.01.075.
- [206] J. C. Santamarina, K. A. Klein, Y. H. Wang, E. Prencke, Specific surface: Determination and relevance, *Can. Geotech. J.*, vol. 39, no. 1, pp. 233–241, 2002, doi: 10.1139 t01-077.
- [207] Q. Qian, M. Machida, H. Tatsumoto, Textural and surface chemical characteristics of activated carbons prepared from cattle manure compost, *Waste Manag.*, vol. 28, no. 6, pp. 1064–1071, 2008, doi: 10.1016 j.wasman.2007.03.029.
- [208] A. Bellifa, M. Makhlof, Z. H. Boumila, Comparative study of the adsorption of methyl orange by bentonite and activated carbon, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 132, no. 3, pp. 466–468, 2017, doi: 10.12693 APhysPolA.132.466.
- [209] T. A. Siddiqui, M. F., Khan, S. A., Hussain, D., Tabrez, U., Ahamad, I., Fatma, T., & Khan, A sugarcane bagasse carbon-based composite material to decolor and reduce bacterial loads in waste water from textile industry., *Ind. Crops Prod.*, vol. 176, p. 114301, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114301>.
- [210] D. R. Tchuifon, S. G. Anagho, E. Njanja, J. N. Ghogomu, N. G. Ndifor-Angwafor, T. Kamgaing, Equilibrium and kinetic modelling of methyl orange adsorption from aqueous solution using rice husk and egussi peeling, *Int. J. Chem. Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 741–761, 2014.
- [211] T. H. Do, V. T. Nguyen, N. Q. Dung, M. N. Chu, D. V. Kiet, T. T. Kim Ngan, L. V. Tan , Study on methylene blue adsorption of activated carbon made from *Moringa oleifera* leaf, *Mater. Today Proc.*, vol. 38, pp. 3405–3413, 2020, doi: 10.1016 j.matpr.2020.10.834.
- [212] S. Melouki, A. Merrouche, L. Reinert, L. Duclaux, Common reed biochars for the adsorption of methyl orange in aqueous solution, *Rev. des Sci. l'Eau*, vol. 32, no. 4, pp. 349–367, 2020.
- [213] T. A. Khan, R. Rahman, E. A. Khan, Adsorption of malachite green and methyl orange onto waste tyre activated carbon using batch and fixed-bed techniques: isotherm and kinetics modeling, *Model. Earth Syst. Environ.*, vol. 3, no. 1, p. 0, 2017, doi:

10.1007 s40808-017-0284-1.

- [214] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Res.*, vol. 38, no. 8, pp. 2043–2052, Apr. 2004, doi: 10.1016 J.WATRES.2004.01.034.
- [215] C. A. Leon y Leon, J. M. Solar, V. Calemma, L. R. Radovic, Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon N. Y.*, vol. 30, no. 5, pp. 797–811, 1992, doi: 10.1016 0008-6223(92)90164-R.
- [216] B. K. Pradhan, N. K. Sandle, Bhabendra K. Pradhan, *Carbon* 37 (1999) 1323–1332., vol. 37, pp. 1323–1332, 1999.
- [217] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 14, pp. 1995–2001, 2000, doi: 10.1016 S0008-6223(00)00048-8.
- [218] A. H. Jawad, S. H. Mallah, M. S. Mastuli, Adsorption behavior of methylene blue on acid-treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf, *Desalin. Water Treat.*, vol. 124, no. September, pp. 297–307, 2018, doi: 10.5004 dwt.2018.22915.
- [219] R. A. Rashid, A. H. Jawad, M. A. B. M. Ishak, N. N. Kasim, FeCl₃-activated carbon developed from coconut leaves: Characterization and application for methylene blue removal, *Sains Malaysiana*, vol. 47, no. 3, pp. 603–610, 2018, doi: 10.17576 jsm-2018-4703-22.
- [220] A. H. Jawad, R. A. Rashid, M. A. M. Ishak, K. Ismail, Adsorptive removal of methylene blue by chemically treated cellulosic waste banana (*Musa sapientum*) peels, *J. Taibah Univ. Sci.*, vol. 12, no. 6, pp. 809–819, 2018, doi: 10.1080 16583655.2018.1519893.
- [221] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination*, vol. 261, no. 1–2, pp. 52–60, 2010, doi: 10.1016 j.desal.2010.05.032.
- [222] A. A. Spagnoli, D. A. Giannakoudakis, S. Bashkova, Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters, *J. Mol. Liq.*, vol. 229, pp. 465–471, 2017, doi: 10.1016 j.molliq.2016.12.106.
- [223] P. S. Kumar, S. Ramalingam, K. Sathishkumar, Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent, *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 1, pp. 149–155, 2011, doi: 10.1007 s11814-010-0342-0.