

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

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° : ...../2019



DOMAINE: Science de Matière

FILIERE: Chimie

OPTION: Chimie Organique

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

Présenté Par: M<sup>elle</sup>. Chelali Nassiba

**Thème**

**Réactivité des composés organique par  
carbones activés fabriqués à partir du  
plante marrube blanc**

Soutenu le: 11/09/2019

Soutenu devant le jury composé de:

Mr. MERTATE .F

Université de M'sila

Président

Mr. REFFAS. A

Université de M'sila

Rapporteur

Mr. GEMECH. A

Université de M'sila

Examineur

**Année universitaire: 2018/2019**

# Sommaire

Liste des figures .....	
Liste des tableaux .....	
Abréviation .....	V
Introduction générale .....	1

## CHAPITRE I

### Etude bibliographique

<b>Partie 1 : Les colorants.....</b>	<b>3</b>
I.1.Introduction: .....	3
I.1.2.Revue bibliographique sur les colorants: .....	3
I.1.3.Définition des colorants: .....	3
I.1.3.Définition des colorants:.....	3
I.1.4.Classification des colorants: .....	4
I.1.4.1.Classifications chimiques des colorants: .....	4
1.Colorants azoïques.....	4
2.Colorants anthraquinoniques.....	5
3.Colorants indigoïdes:.....	5
I.1.4.2.Classification tinctoriale .....	6
1.Colorants basiques ou cationiques: .....	6
2.Colorants acides ou anioniques .....	6
3.Colorants à complexe métallique .....	7
4.Colorants réactifs.....	8
I.1.5.La toxicité des colorants .....	8
I.1.6.L'utilisation des colorants.....	8
I.1.7.Rôle des colorants .....	9
I.1.8.Traitement des colorants.....	9
<b>I.1.8.1.Méthodes physiques .....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.8.1.1. Filtration sur membrane .....</b>	<b>11</b>
I.1.8.2.Adsorption des colorants.....	11

<b>Partie 2 :Adsorption .....</b>	<b>12</b>
I.2.1. Introduction .....	12
I.2.2. Définition et description générale de l'adsorption .....	12
I.2.3. Différentes étapes d'adsorption.....	13
I.2.4. Mécanismes d'adsorption.....	13
I.2.4.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions .....	14
I.2.4.2. Adsorption par liaison hydrogène .....	14
I.2.4.3. Adsorption par les forces de Van der Waals.....	14
I.2.4.4.Rétention hydrophobe .....	14
I.2.5. Types d'adsorption .....	15
I.2.5.1. Physisorption.....	15
I.2.5.2.Chimisorption .....	16
I.2.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	18
I.2.7. Applications d'adsorption .....	19
I.2.8. Isothermes d'adsorption .....	20
I.2.8.1 Classification des isothermes d'adsorption. ....	21
I.2.8.2 Modèle d'isotherme d'adsorption.....	23
I.2.8.2.1 Modèle de Langmuir .....	23
I.2.8.2.2 Modèle de Freundlich .....	25
I.2.9. Cinétique d'adsorption.....	26
I.2.9.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	27
I.2.9.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre .....	27
<b>Partie 3 : L'Adsorbant .....</b>	<b>28</b>
I.3.1.Introduction.....	28
I.3.2.Types des adsorbants.....	28
I.3.2.1.Argiles activées .....	28
I.3.2.2.Zéolithes.....	29
I.3.2.3Alumines activées.....	29
I.3.2.4.Gels de silice .....	30
I.3.2.5. Le charbon actif.....	30
I.3.2.5.1.Différentes formes du charbon actif.....	32
1.Le charbon actif extrudé.....	32
2.Charbon actif en poudre (CAP) .....	33

3.Charbon actif granulé (CAG).....	34
I.3.2.5.2.Structure du charbon actif.....	36
1.Texture du charbon actif.....	36
2.Propriétés superficielles.....	37
3.La surface spécifique.....	37
I.3.3. Préparation du charbon actif.....	37
I.3.3.1.Préparation.....	37
I.3.3.2.Procédés d'activation.....	38
I.3.3.2.1.Activation chimique.....	38
I.3.3.2.2.Activation par les gaz.....	38
I.3.3.3. Réactivation.....	38
I.3.3.3.1.Méthodes de réactivation.....	38
I.3.4. Demande en charbon actif.....	39
I.3.5.Les applications des charbons actifs.....	40
I.3.5.1.Adsorbant.....	40
I.3.5.2 .Catalyseur.....	40
I.3.6.Sources du charbon actif.....	41

## CHAPITRE II

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

II.1. Fabrication de carbone activé à partir de la plante de Marrube blanc : .....	42
II.1.1. Généralités sur Marrube blanc : .....	42
II.1.1.1 Classification Botanique : .....	43
II.1.2. Fabrication et caractérisation des adsorbants .....	43
II.1.2.1. Le Lavage .....	44
II.1.2.2. Le séchage.....	44
II.1.2.3. Le broyage .....	44
II.1.3. Mode de fabrication: .....	45
II.2. Rendement de la production et perte de masse (« burn-off ») lors du traitement thermique d'activation.....	46
II.2.1. pH des carbones activés, le pH du point de charge nulle $pH_{pzc}$ et les groupes fonctionnels de surface : .....	48
II.2.1.1.Détermination de pH des carbones activés : .....	48

II.2.1.2. Les valeurs de pH du point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) des carbones activés :.....	48
II.2.2. La neutralisation (titrage de Boehm) .....	50
II.2.3. Caractérisation de l'indice d'iode .....	52
II.2.3.1. Définition.....	52
II.2.3.2. Méthode iodométrique.....	52
II.2.3.3. Préparation des solutions .....	53
II.2.3.4. Détermination de l'indice d'iode .....	53
II.2.4. Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène (détermination de l'indice de BM).....	54
II.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	57

## CHAPITRE III

### Adsorption de colorant méthylorange sur les carbones

III.1 Définition de méthylorange.....	58
III.2. Méthode d'analyse par la spectrophotométrie UV-Visible :.....	60
III.2.1. Validité de la loi de Beer-Lambert.....	61
III.3. Description de la spectrophotométrie d'absorption UV- visible.....	62
III.3.1. L'appareillage.....	62
III.4. Protocoles expérimentaux des études d'adsorption.....	63
III.4.1. Préparation des solutions du colorant méthylorange .....	63
III.4.2. Dosage des solutions du colorant méthyle orange (Détermination de la concentration en méthylorange en solution).....	63
III.4.3. Protocole expérimental d'adsorption.....	64
III.5. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du méthylorange.....	65
III.5.1. Influence de temps de contact sur l'adsorption du méthylorange.....	65
III.5.1.1. Modélisation (ordre cinétique de l'adsorption) .....	66
III.5.1.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre :.....	67
III.5.2. Influence de la concentration initiale du méthylorange.....	72
III.5.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption : .....	73
III.5.2.1.1. Modèle de Langmuir :.....	73
<b>III.5.2.1.2. Modèle de Freundlich :.....</b>	<b>76</b>

III.5.3. Influence du pH .....	80
Conclusion générale .....	83
Références Bibliographiques .....	85
Résumé	

## Liste des figures

<b>Figure I.1.1:</b> Formule chimique d'azoïque .....	5
<b>Figure I.1.2:</b> Formule chimique de l'antraquinone.....	6
<b>Figure I.3:</b> Formule chimique d'indigoïdes.....	7
<b>Figure I.4:</b> Formule développée du Bleu Capri. ....	8
<b>Figure I.5 :</b> Formule développée du rouge Congo .....	13
<b>Figure I.6:</b> Structures moléculaires de colorants a complexes métallifères.....	16
<b>Figure I.2.1:</b> Etapes décrivant le phénomène d'adsorption .....	22
<b>Figure I.2.2:</b> Schéma de l'adsorption physique. ....	26
<b>Figure I.2.3 :</b> Les isothermes d'adsorption en phase liquide .....	29
<b>Figure I.2.4:</b> Modèle d'adsorption en monocouche et en multicouches .....	26
<b>Figure I.3.1:</b> Une structure des zéolithes .....	32
<b>Figure I.3.2 :</b> Structure d un charbon actif .....	32
<b>Figure I.3.3:</b> Images de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif .....	32
<b>Figure I.3.4:</b> CA extrudé.....	32
<b>Figure I.3. 5:</b> Charbon actif en poudre .....	34
<b>Figure I.3.6:</b> Charbon actif granulé .....	34
<b>Figure I.3.7:</b> Schématisation de la structure du charbon actif .....	37
<b>Figure II.1 :</b> La plante de Marrube blanc .....	43
<b>Figure II.2 :</b> La plante de Marrube blanc (M'sila,Région de wanougha).....	43
<b>Figure II.3:</b> La plante de Marrube blanc après lavage, séchage et broyage.....	44
<b>Figure II.4 :</b> charbon actif en poudre .....	44
<b>Figure II.5:</b> Les étapes de fabrication du charbon actif. ....	44
<b>Figure II.6 :</b> L'activation chimique par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	45
<b>Figure II.7:</b> L'étape de calcination. ....	46
<b>Figure II.8:</b> Lavage des carbones activés.....	46
<b>Figure II.9.</b> Evolution de la surface S <sub>BM</sub> en fonction du «burn off».....	48
<b>Figure II.10 :</b> Expérience de pH du point de charge nulle (pH <sub>pzc</sub> ) des carbones activés. ...	49
<b>Figure II.11:</b> Évolution du pH final en fonction du pH initial.....	50
<b>Figure II.12 :</b> Relation entre le pH <sub>pzc</sub> et le rapport d'imprégnation .....	52
<b>Figure II.13 :</b> Courbe d'étalonnage du bleu méthylène (BM). ....	55

<b>Figure II.14</b> : pertes de masse (%) en fonction de la température (°C) .....	57
<b>Figure III.1: La forme développée de méthylorange</b> .....	58
<b>Figure III.2 : Photo du méthylorange</b> .....	58
<b>Figure III.3:</b> Utilisation du méthyle orange comme indicateur coloré dans les titrages acido-basiques.....	59
<b>Figure III.4</b> : Schéma d'un spectrophotomètre.....	61
<b>Figure III.5</b> : La loi de Beer Lambert.....	61
<b>Figure III.6</b> : L'appareille de spectrophotomètre UV-Visible.....	63
<b>Figure III.7</b> : Droite d'étalonnage du spectrophotomètre pour le dosage des solutions de colorant méthylorange. ....	64
<b>Figure III.8</b> : Influence de temps .....	66
<b>Figure III.9</b> : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de méthylorange sur le CAP 30.....	67
<b>Figure III.10</b> : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de méthylorange sur le CAP60.....	67
<b>Figure III.11</b> : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de méthyle orange sur le CAP100.....	68
<b>Figure III.12</b> : Cinétique d'adsorption de pseudo deuxième-ordre de méthylorange sur le CAP 30.....	70
<b>Figure III.13</b> : Cinétique d'adsorption de pseudo deuxième-ordre de méthyle orange sur le CAP 60.....	71
<b>Figure III.14</b> : Cinétique d'adsorption de pseudo deuxième-ordre de méthylorange sur le CAP 100.....	71
<b>Figure III.15:</b> Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption pour le méthylorange .....	73
<b>Figure III.16</b> : Linéarisation de l'équation de Langmuir .....	75
<b>Figure III.17</b> : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthylorange sur CAP60 .....	75
<b>Figure III.18</b> : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthyle orange sur CAP 100 .....	76
<b>Figure III.19</b> : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange sur le CAP30 .....	77
<b>Figure III.20</b> : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange sur le CAP60 .....	77

<b>Figure III.21 :</b> Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange sur le CAP100 .....	78
<b>Figure III.22:</b> Effet du pH de la solution sur l'adsorption de colorant. Conditions expérimentales .....	81

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.1</b> : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante .....	4
<b>Tableau I.1.2</b> : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants .....	10
<b>Tableau I.2.1</b> : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	17
<b>Tableau I.2.2</b> : Différentes expressions mathématiques du modèle de Langmuir .....	24
<b>Tableau I.3.1</b> : Principales caractéristiques physiques des adsorbants .....	28
<b>Tableau I.3.2</b> : Les Avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre .....	34
<b>Tableau I.3.3</b> : les Avantages et les inconvénients du charbon actif en granulé .....	35
<b>Tableau II.1</b> : Rendement de production et perte de masse « Burn-off » de l'activation chimique des CAPs en fonction du rapport d'imprégnation en acide phosphorique .....	47
<b>Tableau II.2</b> : Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés.....	51
<b>Tableau II.3</b> : Les valeurs de l'indice d'iode.....	54
<b>Tableau II.4</b> : Valeurs de l'indice de BM .....	56
<b>Tableau III.1</b> : Caractéristiques de méthylorange .....	59
<b>Tableau III.2</b> : Paramètres cinétiques pseudo premier-ordre .....	69
<b>Tableau III.3</b> : Paramètres cinétiques pseudo second-ordre .....	72
<b>Tableau III.4</b> : Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption de méthylorange sur les CAPs. ....	78

## Abréviation

Abs : Absorbance

Am : Surface moléculaire du BM

BM : Bleu de méthylène

MO : Méthyle Orange

CA : Charbons actifs

CAP : Charbon actif en poudre

CAPs : Charbons actifs préparés en poudres

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

IR : Infrarouge

IRTF : Infrarouge de transformer de Fourier

ATG : Analyse Thermogravimétrique

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

UV : Ultraviolet

Xp : Rapport d'imprégnation

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

Na : Le nombre de moles adsorbées

N : Nombre d'Avogadro

Qe : Quantité adsorbée par gramme du solide [mg/g]

Qm : Capacité de rétention mono moléculaire [mg/g]

Qe exp: Capacité d'adsorption d'équilibre expérimentale (expérimentale) pour les différents charbons actifs

Qe the : Capacité d'adsorption d'équilibre calculée (théorique)

B : La constante de Langmuir.

F : le rapport entre la quantité adsorbée au temps

K1 : La constantes cinétiques d'équilibre d'ordre 1

K2 : La constantes cinétiques d'équilibre d'ordre 2

Kd : Coefficient de distribution

Kf : La constante de FREUNDLICH

C : Concentration en colorant

C<sub>e</sub>: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption

S : la constante cinétique de Boyd

SBM : L'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM

RL : Le facteur de séparation

KL : La constante de Langmuir

C0 : Concentration initiale

T : Température

t : Temps

R : constante des gaz parfaits .

Qt : Capacité adsorbée au temps

Q max : Quantité maximum de colorant qui peut être adsorbée

C : concentration au temps

M : La masse Molaire

m : Masse de l'adsorbant

V : Volume de la solution

R : Rendement [%]

V : vitesse d'agitation

R2 : coefficient de corrélation

D : Distance réticulaire [ $\text{\AA}$ ]

Xp : Rapport d'imprégnation

$\lambda$  max : Longueur d'onde maximale

$\theta$  : angle de diffraction

$\lambda$  : Nombre d'onde [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Na Cl : Chlorure de sodium

Na OH : Hydroxyde de sodium

H Cl : Acide de Chlorohydrique

# **Introduction générale**

## **Introduction :**

Actuellement, à travers toute la planète, les efforts relatifs à la préservation de l'environnement à savoir la faune et la flore prennent une grande importance au cours du temps. Aussi ce domaine attire l'attention de tous les chimistes verts surtout en ce qui concerne la pollution des eaux et leurs contaminations par les colorants.

Les colorants sont invariablement rejetés dans les résidus industriels qui affectent le milieu aquatique, les sols et par conséquent les plantes. La présence de molécules organiques variées, en particulier avec des noyaux aromatiques, ainsi que la grande stabilité des colorants modernes, conduit à l'inefficacité des traitements classiques tant physico-chimiques que biologiques dans l'élimination [1, 2].

L'adsorption est considérée comme la méthode la plus efficace pour le traitement des effluents colorés, même lorsque les eaux en contiennent de très petite quantité [3]. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé pour l'élimination des polluants colorés. Parce que les charbons actifs commerciaux sont relativement chers, plusieurs enquêtes ont été menées par des scientifiques pour trouver d'autres matériaux substituant. Parmi ces derniers on cite les déchets agricoles qui attirent beaucoup de considérations en raison de leurs faibles coûts.

Plusieurs activations ont été appliquées sur ces déchets agricoles pour améliorer leurs surfaces spécifiques rapportées dans la littérature tel que les tiges de maïs, une boue activée, l'huile de palme, les noyaux d'olives et le marc de café.

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des carbones activés à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Elaborer des carbones activés à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

Différentes études ont été consacrées à la production et la caractérisation de carbones activés provenant de matériaux de différentes sources végétales.

La plante de Marrube blanc, qui est principalement biomasse de la wilaya de M'sila et le protocole suivi est la préparation de trois carbones activés à partir de ce déchets, il s'agit d'une activation thermochimique en utilisant de l'acide phosphorique à différentes concentrations.

Les matériaux résultants ont été utilisés pour enlever (éliminer) une teinture de base de colorant anionique (acide) « Méthylorange très utilisé dans l'industrie textile de polyamide » par adsorption à partir des solutions aqueuses.

Le premier chapitre de ce mémoire présente une étude bibliographique relative aux colorants textiles, au phénomène d'adsorption en phase aqueuse

Dans le deuxième chapitre de mémoire, nous présenterons tout d'abord la description du mode d'activation de la plante de Marrube blanc par imprégnation phosphorique puis la caractérisation texturale et chimique des produits obtenus.

L'étude de l'adsorption du colorant anionique le méthyle orange sur les carbones activés synthétisés fait l'objet du troisième chapitre. Nous avons étudié la cinétique, l'isotherme d'adsorption, le pH, le temps de contact et la concentration du milieu.

Et on terminera par une conclusion mentionnant les résultats obtenus bien discutés.

# **CHAPITRE I**

## **Etude bibliographique**

# Partie 1 : Les colorants

## I.1.Introduction:

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à **700 000** tonnes/an, dont **140 000** tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et l'industrie textile représente **70%** de l'utilisation des colorants [7].

## I.1.2.Revue bibliographique sur les colorants:

Ce n'est qu'en **1856**, que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "**mauve**" (aniline, colorant basique) et l'industrie des colorants synthétiques était née [3].

## I.1.3.Définition des colorants:

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène,... etc.). Ces colorants présentés dans le **tableau (I.1.1)**.

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [5].

- **Chromophores** : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.
  
- **Auxochromes** : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  et l'intensité du maximum d'absorption.

**Tableau I.1.1 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante [8].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
<b>Azo (-N=N-)</b>	Amino (-NH <sub>2</sub> )
<b>Nitroso(-NO ou -N-OH)</b>	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
<b>Carbonyl (=C=O)</b>	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<b>Vinyl (-C=C-)</b>	Hydroxyl (-HO)
<b>Nitro (-NO<sub>2</sub> ou =NO-OH )</b>	Alkoxy (-OR)
<b>Sulphure (&gt; C=S)</b>	Groupes donneurs d'électrons

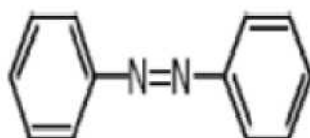
#### **I.1.4. Classification des colorants:**

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [5;9].

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

#### **1. Colorants azoïques:**

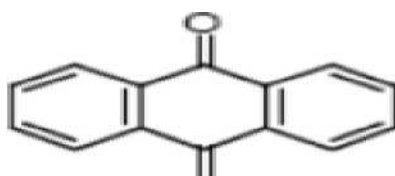
Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïquesymétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques (figure II. 1) [10].



**Figure I.1.1:** Formule chimique d'azoïque.

## 2. Colorants anthraquinoniques

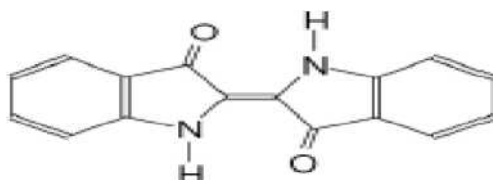
D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (**figure I.1.2**) [11].



**Figure I.1.2:** Formule chimique de l'antraquinone.

## 3. Colorants indigoïdes:

Leur appellation de l'Indigoïdes dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (**figure I.1.3**) [12].



**Figure I.3:** Formule chimique d'indigoïdes

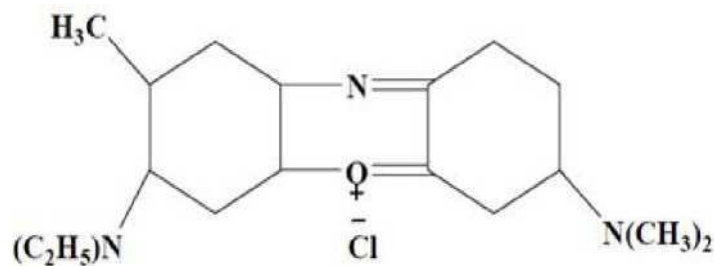
### I.1.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (**figure I.4**) [4].

### 1. Colorants basiques ou cationiques:

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. [13].

Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons Le Bleu Capri (figure II.4) [14].

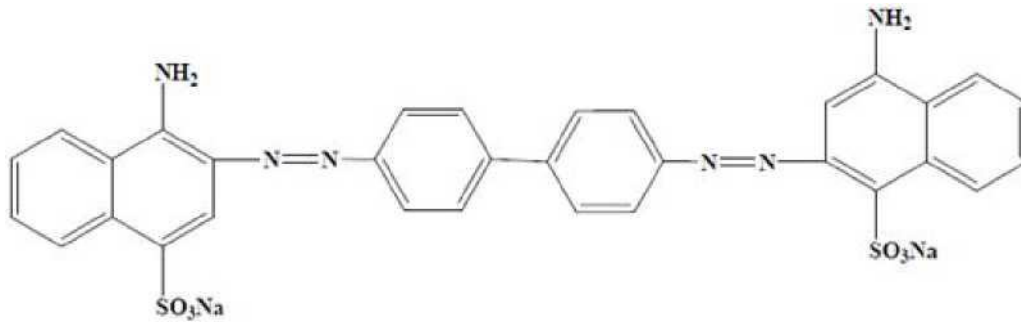


**Figure I.4:** Formule développée du Bleu Capri.

### 2. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques

fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [15] et sa formulation représente dans la (**figure I.1.5**).

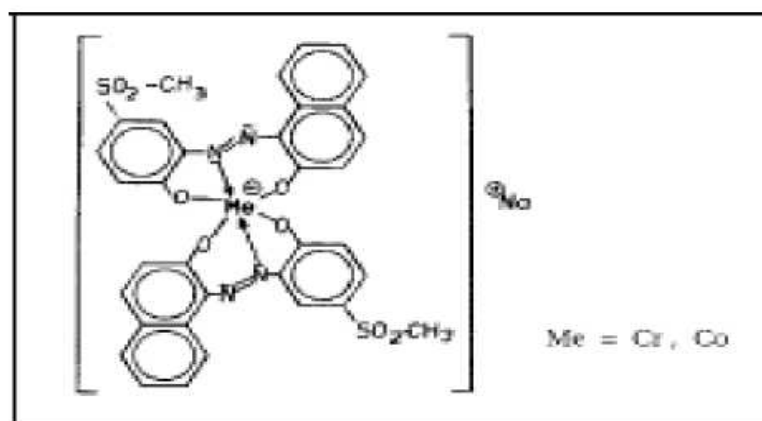


**Figure I.5** : Formule développée du rouge Congo.

### 3. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés **mordants**. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [14].

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teinte à l'aide de colorants au chrome (voir section suivante) ou de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères 1:2 [16] et sa formulation représente dans la (**figure I.6**).



**Figure I.6:** Structures moléculaires de colorants a complexes métallifères .

#### 4.Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [17].

#### I.1.5.La toxicité des colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. A l'exemple de la directive européenne de 1988 qui approuve le rejet de l'annexe I et de l'annexe II du jaune 2G et du brun FK. Ce dernier serait tenu pour responsable de certaines formes de dégénération du squelette.

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [18].

### **I.1.6.L'utilisation des colorants**

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d' examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application comme : Textiles 60%, Papiers 10%, Matières plastiques et élastomères 10%, Cuire et fourrures 3%. Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [14].

### **I.1.7.Rôle des colorants**

La couleur d'un aliment possède généralement un effet sur notre perception de celui-ci, elle peut augmenter, par exemple, l'appétence du consommateur. Les colorants sont des additifs qui permettent d'améliorer et/ou de modifier l'aspect d'un aliment. Ils n'ont aucune valeur nutritive mais permettent, en améliorant l'aspect, de donner envie de consommer cet aliment. Car, ce sont la forme et la couleur qui permettent au premier abord de reconnaître un aliment; la couleur ayant une très grande influence sur notre perception subjective de l'aliment. En effet, des crêpes bleues, par exemple, ne sont pas appétissantes bien qu'elles aient exactement le même goût que des crêpes de couleur normale. Les colorants sont donc des additifs essentiels pour la consommation et sont ainsi utilisés à différents niveaux par l'industrie alimentaire :

- pour redonner l'apparence originale à un aliment.
- pour assurer l' uniformité de la couleur.
- pour intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur [19].

### **I.1.8.Traitement des colorants**

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou a colorer (**tableau I.1.2**). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

**Tableau I.1.2:** Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [20].

Classe de colorant	Fixation	Fibres utilisées
<b>Acide</b>	80-93	Laine,nylon
<b>Azoïque</b>	90-95	Cellulose
<b>Basique</b>	97-98	Acrylique
<b>De cuve</b>	80-95	Cellulose
<b>Direct</b>	70-95	Cellulose
<b>Dispersé</b>	80-92	Synthétique
<b>Réactif</b>	50-80	Cellulose
<b>Soufré</b>	60-70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après [21], se divisent en trois types:

**a) Physique :**

- ❖ Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- ❖ Adsorption (sur charbon actif),
- ❖ Osmose inverse, filtration,
- ❖ Incinération.

**b) Chimique :**

- ❖ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- ❖ Réduction (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),
- ❖ Méthode compleximétrique,
  
- ❖ Résine échangeuse d'ions.

**c) Biologique :**

- ❖ Traitement aérobie,

#### ❖ Traitement anaérobie.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

### **I.1.8.1.Méthodes physiques**

#### **I.1.8.1.1. Filtration sur membrane**

Elle est pilotée par pression hydraulique et se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques mais l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran". L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/ floculation. Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [20].

#### **I.1.8.1.2.Adsorption des colorants**

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption [22].

## **Partie 2**

### **I.2.1. Introduction**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [24].

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

### **I.2.2. Définition et description générale de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces des adsorbants. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [25].

Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre

du système, c'est un phénomène toujours exothermique [25].

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer

diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide [25].

### I.2.3. Différentes étapes d'adsorption

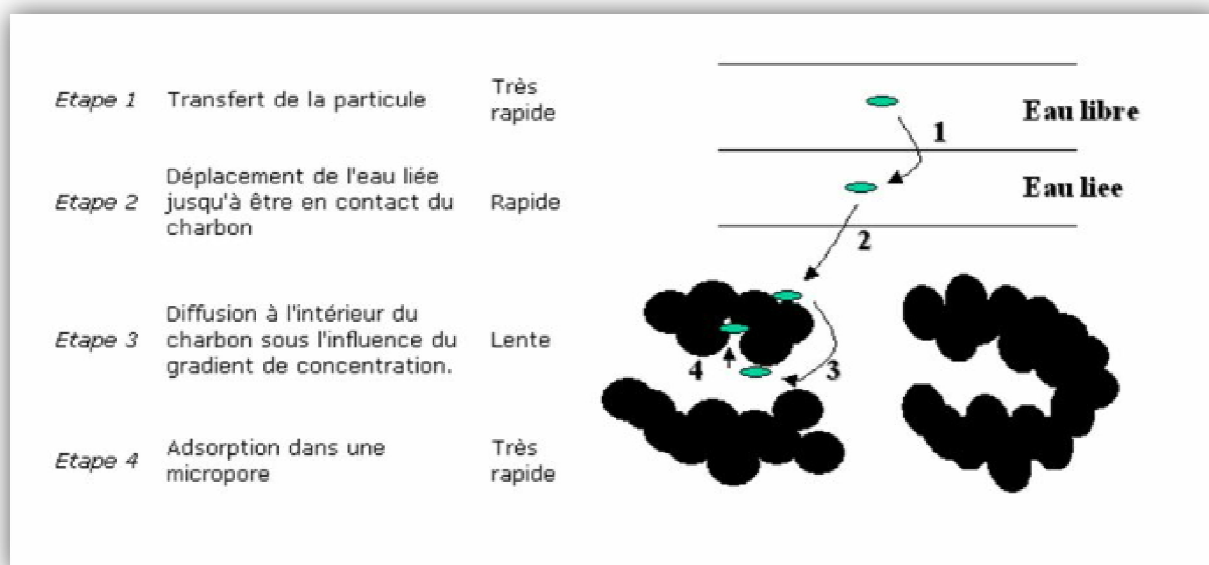
Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide, le phénomène peut être décomposé en quatre étapes (figure I.1) [26] :

**Etape 1 :** Transfert de la particule.

**Etape 2 :** Déplacement de l'adsorbat liée jusqu'à être en contact du solide.

**Etape 3 :** Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration.

**Etape 4 :** Adsorption dans un micropore.



**Figure I.2.1 :** Etapes décrivant le phénomène d'adsorption (cas de l'eau) [26]

### I.2.4. Mécanismes d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

1. diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains de l'adsorbant).
2. transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la

surface extérieure des graines vers les sites actifs).

3. réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée comme immobile [24].

➤ liaisons de fortes énergies ( $> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : liaisons ioniques et échanges de ligands.

➤ liaisons de faibles énergies ( $< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [27] :

#### **I.2.4.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions**

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus

souvent peu réactives [27].

#### **I.2.4.2. Adsorption par liaison hydrogène**

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbant, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption [27].

#### **I.2.4.3. Adsorption par les forces de Van der Waals**

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance.

Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important [27].

#### **I.2.4.4. Rétention hydrophobe**

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non ioniques et apolaires.

Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH [28].

Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.

## **I.2.5. Types d'adsorption**

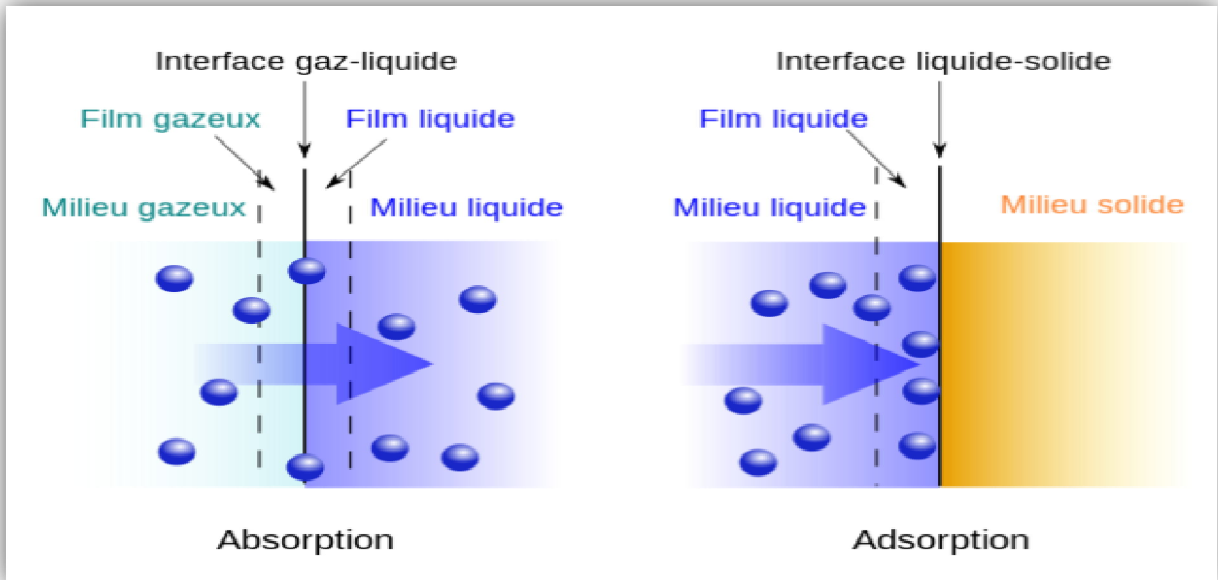
Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [26].

### **I.2.5.1. Physisorption**

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (**figure I.2.2**) [24].

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [24].



**Figure I.2.2** : Schéma de l'adsorption physique.

### **I.5.2.Chimisorption**

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [24].

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre un peu long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- La non-réversibilité;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [24].

**Tableau I.2.1:** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [29].

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
<i>Types de liaison</i>	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
<i>Température du Processus</i>	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
<i>Désorption</i>	Facile	Difficile
<i>Cinétique</i>	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
<i>nergie mise en jeu</i>	Faible	Elevée
<i>Type de formation</i>	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

## I.2.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire.
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH [30].

➤ **La température** : l'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température.

➤ **La concentration** : l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

➤ Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

➤ **La surface spécifique** : La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse, elle est exprimée en ( $m^2/g$ ). L'adsorption lui est proportionnelle.

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne

représente pourtant qu'une portion minimale de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [31].

### **I.2.7. Applications d'adsorption**

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui

- la différenciation des autres procédés de séparation, à savoir :

La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;

- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés

ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou

saveurs désagréables, voire une toxicité;

- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- ✓ Le séchage, purification et désodorisation de l'air et des gaz;
- ✓ Le raffinage des produits pétroliers;
- ✓ La catalyse de contact;
- ✓ La récupération des solvants volatils exemple de l'alcool dans le processus de fermentation;
- ✓ La décoloration des liquides;
- ✓ La chromatographie gazeuse [32].

Il concerne l'élimination de deux familles de composés mal ou non biodégradables :

- Les composés aromatiques relativement volatils et bien adsorbés, dans la mesure où la température de l'eau est située très dessous de leur température d'ébullition.
- Les composés à masse molaire élevée, les composés d'addition chlorés, phosphorés, ou même nitrés, et les hydrocarbures poly aromatiques [33].

Dans le cas de la purification de liquides par adsorption, les applications sont multiples. On trouve par exemple :

- Le traitement des eaux potables sur un lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et odeurs résiduelles.
- La décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.
- L'élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires [34].

### **I.2.8. Isothermes d'adsorption**

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $q_e$  ou  $X/m$  et la concentration de soluté en solution  $C_e$  [35].

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et après un temps de contact donné, on peut mesurer la concentration résiduelle de soluté en solution [35].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation où :

$$Q_e = [(C_0 - C_e) V] / m \quad \dots\dots\dots(I.1)$$

$C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/L)

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

$Q_e$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

$X$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg);

$$X = (C_0 - C_e).V \quad \dots\dots\dots(I.2)$$

$m$  : masse d'adsorbant (g)

$V$  : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [35].

### **I.2.8.1 Classification des isothermes d'adsorption.**

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (I.3) présente cette classification [36].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

#### **a)- Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [36].

#### **b) - Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et

d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [36].

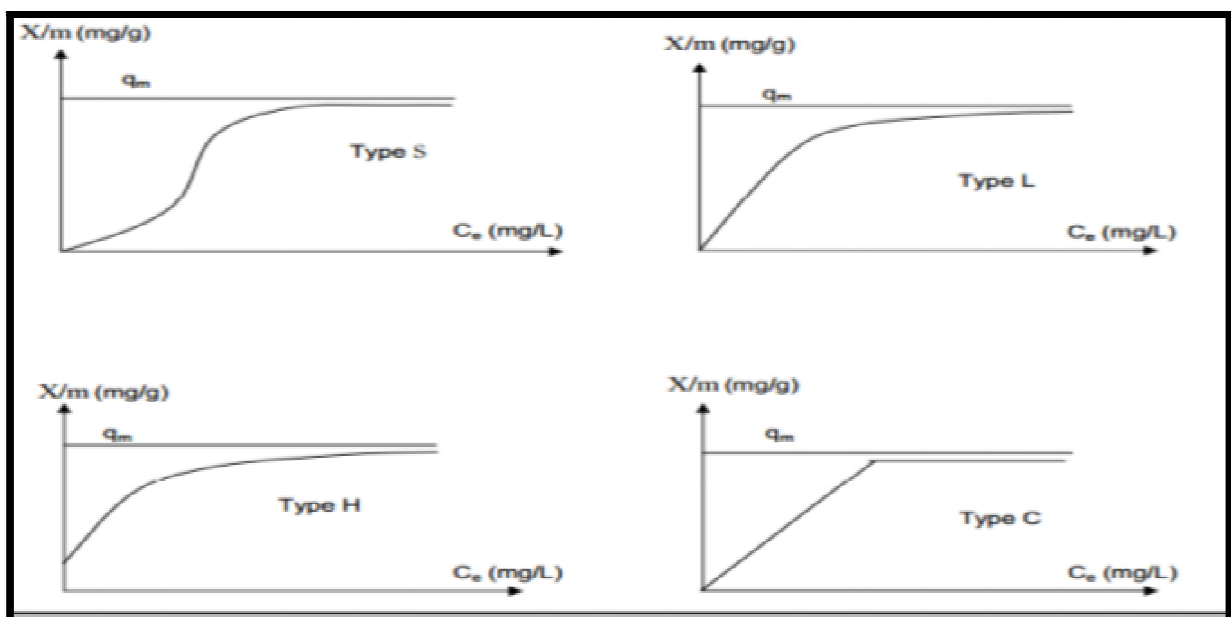
### c) - Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [36].

### d) - Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les 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 [36].



**Figure I.2.3** : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [36].

### **I.2.8.2 Modèle d'isotherme d'adsorption**

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées [24].

#### **I.2.8.2.1 Modèle de Langmuir**

L'équation de Langmuir [37] est donnée par la relation :

$$Q_e = (Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \dots\dots\dots(I.3)$$

**Q<sub>e</sub>** : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

**Q<sub>max</sub>** : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre (mg/L)

**K<sub>L</sub>** : constante de Langmuir, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg) [37].

La linéarisation de cette équation donne les expressions mathématiques rassemblées dans le tableau I.2 [38].

**Tableau I.2.2** : Différentes expressions mathématiques du modèle de Langmuir :

<i>Isotherme</i>	<i>Expression non linéaire</i>	<i>Expression linéaire</i>	<i>Tracé</i>
<i>Langmuir1</i> <i>Eq (1.4)</i>	$q_e / q_m = \theta = K_L C_e / 1 + K_L C_e$	$1/q_e = (1/C_e) (1/q_m K_L) + 1/q_m$	$1/q_e$ vs $1/C$
<i>Langmuir2</i> <i>Eq (1.5)</i>	$q_e/q_m = \theta = K_L C_e/1 + K_L C_e$	$C_e/q_e = C_e 1/q_m + 1/ q_m K_L$	$C_e/q_e$ vs $C_e$
<i>Langmuir3</i> <i>Eq (1.6)</i>	$q_e/q_m = \theta = K_L C_e / 1 + K_L C_e$	$q_e = (- 1/K_L) (q_e /C_e) + q_m$	$q_e$ vs $q_e/C_e$

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption.
- Une seule entité adsorbée par site.
- Une énergie d'adsorption constante.
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation (**figure. I.4**).

La favorabilité de l'isotherme est vérifiée par le paramètre  $R_L$  un facteur constant sans dimensions de Hall, d'après le paramètre d'équilibre  $R_L$  qui définit comme suit [35] :

$R_L = 1 / 1 + b C_0$ , là où  $R_L$  est un facteur constant sans dimensions de séparation,  $C_0$  la concentration initiale de la solution de colorant (mg/L) et  $b$  est la constante de Langmuir (L/g). Le paramètre  $R_L$  indique la forme de l'isotherme en conséquence.

<i>Valeur de <math>R_L</math></i>	<i>Type de l'isotherme</i>
$R_L > 1$	<b>Défavorable</b>
$R_L = 1$	<b>Linéaire</b>
$R_L = 0$	<b>Irréversible</b>
$0 < R_L < 1$	<b>Favorable</b>

### I.2.8.2.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est le modèle empirique le plus couramment utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption des liquides à la surface d'un solide.

L'expression mathématique du modèle de Freundlich dans le cas de l'adsorption d'un gaz est sous la forme :

D'où

$$Q_e = K_F \cdot P^{1/n} \dots\dots\dots(I.7)$$

$K_F$  et  $n$  : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

**P**: pression du gaz à l'équilibre.

**$Q_e$**  : la masse de produit adsorbé par unité de masse adsorbante.

Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n$  traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté [24].

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car  $q_e$  croît sans limite si  $C_e$  croît.

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est :

$$\log (q_e) = \log K_f + \log (C_e) \dots \dots \dots (I.8) .$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente 1/n et d'ordonnée a l'origine égale à log K<sub>F</sub>.

D' après Halsey [39]:

$$K_f = q_m / C_0 \dots \dots \dots (I.9).$$

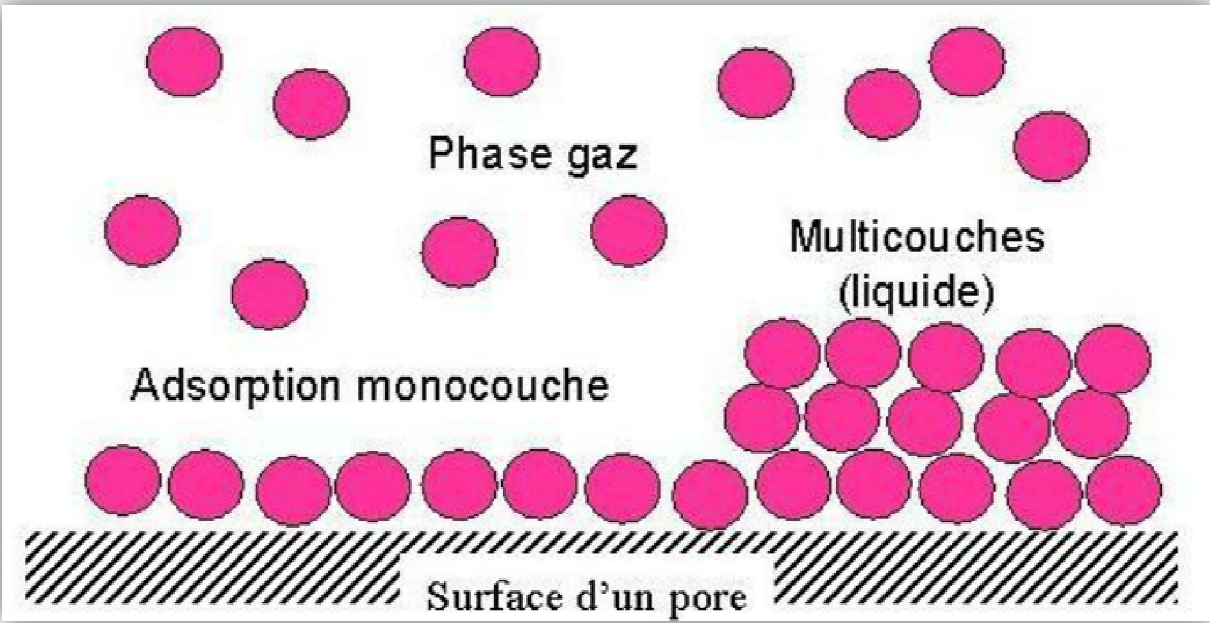


Figure I.2.4 : Modèle d'adsorption en monocouche et en multicouches .

**I.2.9. Cinétique d'adsorption**

Deux modèles simplifiés de cinétique d'adsorption ont été réalisée pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces

modèles on retient :

### I.2.9.1. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren [40] :

$$dq_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \dots\dots\dots(I.10)$$

Où :

$Q_e$  : quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g)

$Q_t$ : quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à temps t (mg/g)  $k_1$ : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

L'intégration de l'équation, et pour les conditions aux limites t=0 à t et de 0 à  $q_t$  donne :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log (Q_e) - (k_1/2,303)t \dots\dots\dots(I.11)$$

### I.2.9.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre

L'expression du pseudo-deuxième ordre, également très souvent utilisée, est la suivante [41] :

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots(I.12)$$

$k_2$  est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

(g.mg<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>). L'intégration de l'équation donne :

$$1/ (Q_e - Q_t) = 1/Q_e + k_2 t \dots\dots\dots(I.13)$$

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires suivantes [39] :

$$(t/Q_t) = (1/ k_2 Q_e^2) + (1/ Q_e) t \dots\dots\dots(I.14)$$

## Partie 3 : L'Adsorbant

### I.3.1.Introduction

Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [42].

### I.3.2.Types des adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants qui sont plus utilisées dans le domaine de l'industrie: les argiles activées, les zéolithes, les alumines activées, les gels de silice et les charbons actifs.

**Tableau I.3.1:** Principales caractéristiques physiques des adsorbants [43].

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

#### 1.Argiles activées

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argile

(bentonite, kaolinite, terre de Fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [29].

## 2.Zéolithes

Structurellement, les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux résultant d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres  $\text{TO}_4$  ( $\text{SiO}_4^{2-}$  ou  $\text{AlO}_4^{5-}$ ) reliés par des atomes d'oxygènes [44].

On utilise les zéolithes dans la séparation des gaz et aussi comme agents desséchants. Plus récemment, la recherche s'est focalisée sur le rôle catalytique des zéolithes et comme elles peuvent intervenir de façons très spécifiques dans certaines réactions, elles sont maintenant très utilisées dans l'industrie [45].

Chaque zéolithe possède ses propres caractéristiques tridimensionnelles constituées de réseaux de canaux et de cavités de plus ou moins grandes tailles. La figure II. 1 au-dessous représente les différentes structures de zéolithe. Les principales propriétés physiques des zéolithes sont données dans le tableau II. 1.

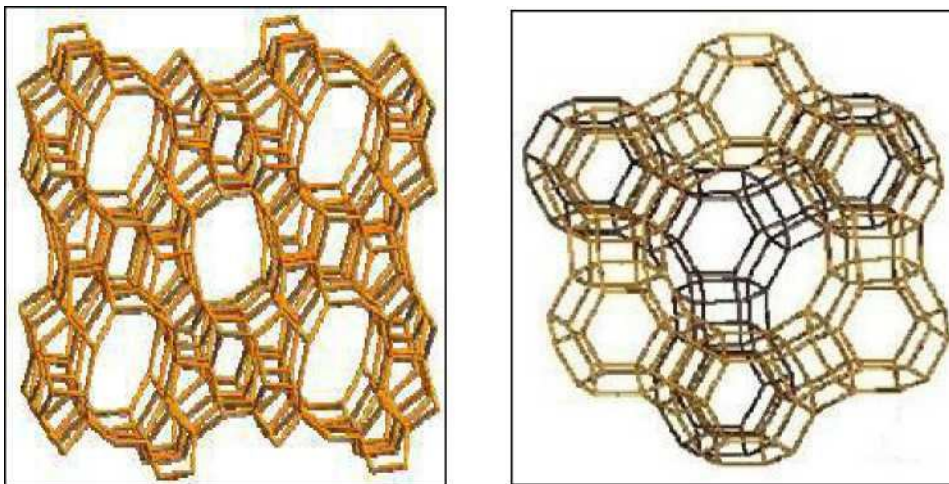


Figure I.3.1: Une structure des zéolithes [45].

## 3.Alumines activées

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500  $\text{m}^2$  avec des pores de 20 à 140 Å.

Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [29].

Il apparaît qu'une valeur du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [29].

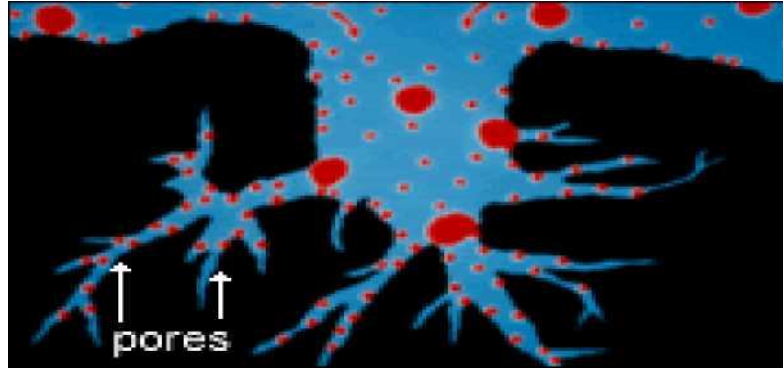
#### **4. Gels de silice**

Les gels de silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minérale comme l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé, la structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques et le traitement du gaz naturel [26].

#### **5. Le charbon actif**

Généralement, le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération [46, 47].

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particulier les composés organiques volatiles COV [48]. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (les matières bitumineuses et lignite), la tourbe, le bois, ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse [45]. **La figure I.3.2** représente la structure du charbon actif :



**Figure I.3.2** : Structure d un charbon actif [47].

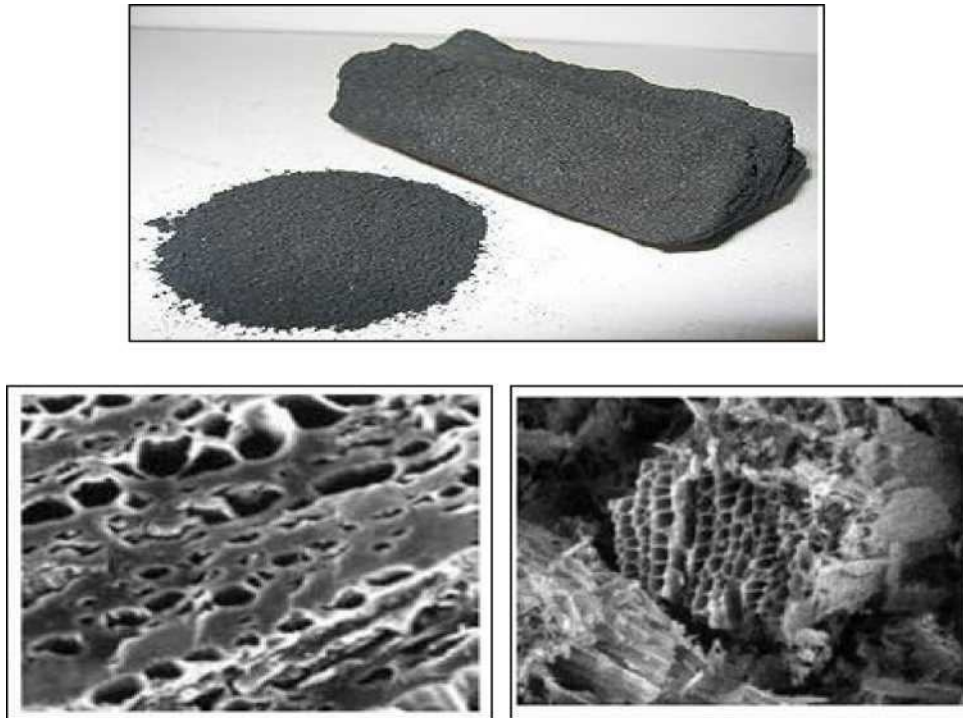
Le charbon actif (ou activâtes charbon) ou encore charbon activé est une poudre noire et légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse (figure I.3.2).

C'est en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant [48].

De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de 1500  $\text{m}^2/\text{g}$  et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [48].

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif:

- Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés par manométrie d'adsorption-désorption (sous azote à 77 K).
- La surface spécifique d'un adsorbant qui est une surface par unité de masse ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de BRUNAUER-EMMET et TELLER (BET) [32].



**Figure I.3.3** : Images de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif [49].

#### **I.3.2.5.1. Différentes formes du charbon actif**

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont : extrudé, poudre et granulé [50].

##### **1. Le charbon actif extrudé :**

Le charbon actif extrudé comme présentée dans la figure II.4 est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [50].



**Figure I.3.4:** CA extrudé [50]

## 2. Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.177 mm comme CAP [48].



**Figure I.3. 5:** Charbon actif en poudre [48].

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification. Il est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculats. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue [48].

**Tableau I.3.2** : Les Avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre [66].

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<b>Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.</b>	Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
<b>Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.</b>	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
<b>L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.</b>	La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

### **3. Charbon actif granulé (CAG)**

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm) [46].



**Figure I.3.6:** Charbon actif granulé [46].

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, il est aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches et les colorants.

Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.

Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle MON : couleur, goût et odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable COBD pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C [48]

**Tableau I.3.3** : les Avantages et les inconvénients du charbon actif en granulé [48].

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.	Une durée de vie limitée.
Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.	<b>Pré filtration:</b> les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.	<b>Coût:</b> le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.

Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.

**Déchets dangereux** : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux.

### I.3.2.5.2. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques [37].

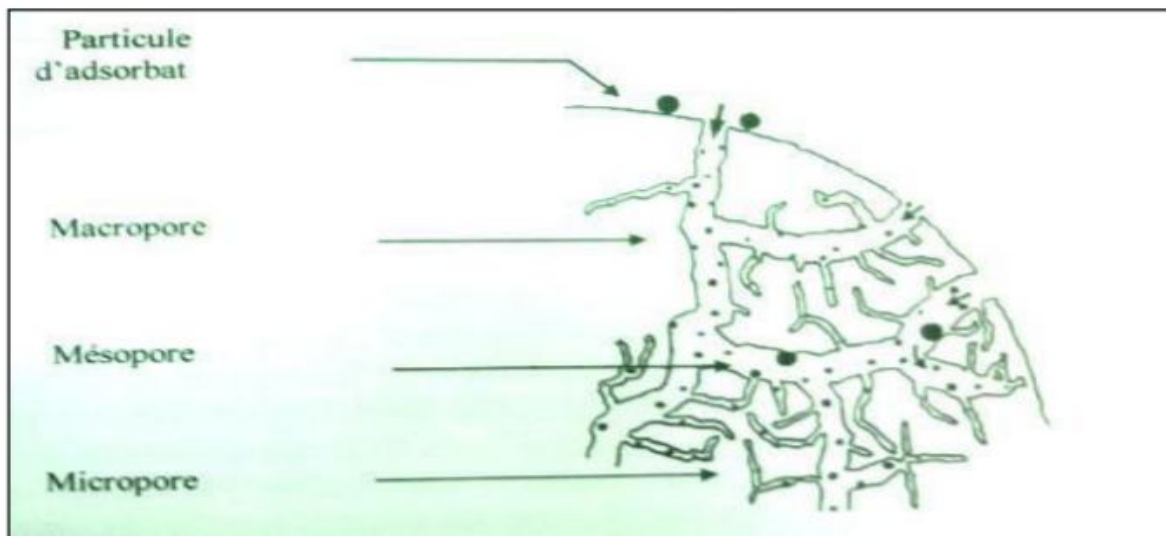
#### 1. Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores il s'agit des [37]:

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques ( $0,5$  à  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption [19].

- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques ( $25$  à  $75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores [37].

- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif [37].



**Figure I.3.7:** Schématisation de la structure du charbon actif [51].

## 2. Propriétés superficielles

Les procédés de fabrication créent à la surface du charbon des groupements fonctionnels. On distingue des fonctions acides telles que  $\text{RCOOH}$  où R est un noyau aromatique de type benzénique. La nature des groupements basiques est peu connue.

Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et la potentielle électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires [51].

## 3. La surface spécifique

La surface spécifique est la surface des pores ou la surface par unité de masse, généralement exprimé en  $\text{m}^2/\text{g}$ , c'est l'aire nécessaire pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire est comprise entre 500 et 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Notent que ce sont essentiellement les micros et mésopores qui créent de la surface. La surface spécifique est obtenue en appliquant la théorie B.E.T [52].

### I.3.3. Préparation du charbon actif

#### I.3.3.1. Préparation

Le charbon actif est obtenu par la pyrolyse de différents composés organiques: Plante de (Marrube blanc) , os et résidus pétroliers. La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long des processus de fabrication. En conséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est crée ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation [53].

### **I.3.3.2. Procédés d'activation**

#### **I.3.3.2.1. Activation chimique**

On mélange la substance carbonée (bois, tourbe, paille, papier, os, coquilles de noix, ...) avec des réactifs déshydratants et oxydants, on chauffe le mélange, puis on lave. Parmi les réactifs chimiques utilisés:  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ... On cherche actuellement à produire des adsorbants de moindre qualité mais à partir de déchets tels que les ordures urbaines [54], cette activation se fait à une température de  $500^\circ C$  qui donne un charbon actif où les pores plus larges mésopores et macropores prédominent [55].

#### **I.3.3.2.2. Activation par les gaz**

On part d'un matériau déjà charbonneux (charbon, anthracite, lignite, coke, charbon de coco, ...), qu'on broie finement puis qu'on presse en briquettes avec un liant approprié. Ensuite, on les soumet à la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone  $CO_2$  ou leurs mélanges. Il y a oxydation d'une partie en  $CO$  ou  $CO_2$ , et le reste est devenu poreux, donc actif. La température d'activation varie de  $300$  à  $1000^\circ C$  qui produit un charbon actif dans lequel dominent les pores étroits (micropores) [56].

### **I.3.3.3. Réactivation**

Le charbon actif est un produit relativement coûteux. Une fois tous les sites d'adsorptions saturés, le charbon actif est dit saturé ou sur saturé, c'est pourquoi il est très souvent régénéré. La réactivation appelée aussi régénération consiste à désorber les molécules captées par le charbon actif. Le charbon actif saturé est considéré comme un déchet dangereux et doit être traité par des services spécialisés en interne ou en faisant appel à des entreprises compétentes [56].

#### **I.3.3.3.1. Méthodes de réactivation**

Il existe trois méthodes de régénération.

##### **a . Réactivation à la vapeur**

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatiles. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbon. Le chauffage du charbon actif est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules présentes. Un refroidissement à

température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés désorbés [56].

#### **b. Réactivation thermique**

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Le charbon actif est chauffé à environ 800°C sous atmosphère contrôlée [57].

#### **c. Réactivation biologique**

Elle consiste à utiliser des bactéries. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle [57].

#### **d. Réactivation chimique**

Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température de 100°C. Cette méthode est utilisée pour minimiser les pertes de charbon actif (1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération [57]. Le charbon en poudre (CAP) se régénère moins facilement que le charbon en grains (CAG). Lorsqu'une molécule d'adsorbat est fortement retenue, elle est aussi difficile à désorber lors de la régénération. La combustion des adsorbats les oxyde et engendre des acides qui se retrouveront dans les eaux de lavage et devront être neutralisés [54].

### **I.3.4. Demande en charbon actif**

La demande en charbon actif ne cesse de croître dans tous les domaines de traitements de gaz et de liquides.

Le charbon actif trouve une application croissante dans le traitement des eaux de rejet et effluents gazeux pour se débarrasser de composés qui affectent le goût et l'odeur car la réglementation concernant l'environnement en incorporant des systèmes de traitement et d'épuration appropriés. Les multiples défis rencontrés dans la pollution inquiétante de l'environnement à travers le monde entier et qu'il faut relever par tous les moyens font que la demande en charbon actif deviendra très importante à l'avenir [58].

### **I.3.5. Les applications des charbons actifs**

Le charbon actif est un matériau stable, pratiquement inflammable en raison de l'absence de produits volatils et doué d'excellentes propriétés d'adsorption qui sont à la base de ses utilisations [37].

#### **I.3.5.1. Adsorbant**

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

- ✓ Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface.
- ✓ Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces [59].
- ✓ Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé pour l'élimination des colorants [59].
- ✓ Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables [59].
- ✓ La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (Sucre, huiles végétales...) [59].

#### **I.3.5.2 .Catalyseur**

Le charbon actif peut agir comme catalyseur dans différentes réactions grâce à ses propriétés. Les plus importantes applications industrielles de charbon dans ce domaine sont la production de phosgène et l'oxydation des gaz nocifs [60].

Autre domaines d'utilisation des charbons actifs :

- Masques à gaz; filtres à cigarettes et filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (hotte de cuisine par exemple) ;
  - Dans l'industrie, les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nanomètres (nm) tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures :
- Extraction de l'or de ses minerais, stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).
  - Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif).

- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare) [61].
  - Médecine :
    - Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol total
    - anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.
    - Aigreurs d'estomac, aérophagies et flatulences.
    - Dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation.

### **I.3.6.Sources du charbon actif**

Le charbon actif obtenu à partir de biomasse ou les sous-produits agricoles, qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [61].

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [62].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, le lignite, la houille, la cellulose [63], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-di vinyle benzène [64], et les résines phénol formaldéhyde [65], les pneus automobiles usagés [66, 67], les boues [51] et le marc de café [69].

Le charbon actif obtenu à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [62, 70, 71]. Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix et les noyaux de fruits, les coques d'amande [72, 73, 74], les noyaux d'olives, les noyaux de pêches [74], et la coque de pécan [75,76].

Les sous produits agricoles de grains, abricots, et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [59], cosses de riz et cosses de graines

de soja [74], les noyaux d'abricots [78,79], sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits.

# **CHAPITRE II**

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

L'objectif de cette étude consiste en la fabrication des carbones activés à partir de plante (Marrube blanc). Ont fabriqué par activation de plante (Marrube blanc) par  $H_3PO_4$ . Les matériaux adsorbants fabriqués ont été caractérisés du point de vue de leur physicochimie de surface et leur texture.

## **II.1. Fabrication de carbone activé à partir de la plante de Marrube blanc :**

### **II.1.1. Généralités sur Marrube blanc :**

Le genre *Marrubium* comporte quelque 40 espèces, répandues principalement le long de la méditerranée, les zones tempérées du continent eurasiatique et quelques pays d'Amérique Latine [80]. Le genre *Marrubium* est muni d'un calice à 10 dents, dont les 5 commissurales plus courtes, toutes terminées en pointe épineuse. C'est un Arbuste à tiges et face inférieure des feuilles blanches tomenteuses. Les inflorescences sont en glomérules verticillés. Les bractées sont linéaires aigues. Les fleurs sont blanches.

En Algérie, on retrouve 6 espèces différentes au sein de ce même genre : *Marrubium vulgare*, *Marrubium supinum*, *Marrubium peregrinum*, *Marrubium alysson*, *Marrubium alyssoides* Pomel et *Marrubium deserti* de Noé [81] .

Le Marrube vulgaire (Marrube blanc) est un Arbuste, d'aspect blanchâtre très rameux, à poils laineux appliqués, a feuilles petites en coin à la base et portant quelque dents au sommet, fleurs en petites glomérules à l'aisselle des paires de feuilles, corolle petite par rapport au calice tubuleux, celui-ci s'accroissant considérablement par sa partie supérieure en formant autour du fruit une auréole membraneuse [80]. En Algérie, il est connu par le nom Marriouth

### II.1.1.1. Classification Botanique :

Selon Judd et al. (2002) la position systématique de l'espèce *Marrubium vulgare* est :

<b>Règne</b>	<b>Végétale</b>
Embranchement .....	<i>Angiosperme</i>
Classe.....	<i>Eudicotylédones</i>
Sous-classe.....	<i>Gamopétale</i>
Ordre.....	<i>Lamiales</i>
Famille.....	<i>Lamiacées</i>
Genre.....	<i>Marrubium</i>
Espèce.....	<i>Marrubium vulgare L.</i>
Nom commun.....	(المريوث)

### II.1.2. Fabrication et caractérisation des adsorbants

La figure II.1 et la figure II.2 ci-dessous représente la plante de Marrube blanc dans leur état brut.



Figure II.1 : La plante de Marrube blanc



Figure II.2 : La plante de Marrube blanc  
(M'sila, Région de wanougha)

### 1. Le Lavage

Les feuilles sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claires.

### 2. Le séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 110°C.

### 3. Le broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 0.9 mm. La figure II.4 représente des échantillons de Marrube blanc broyés à l'aide du broyeur.

### 4. calcination (Carbonisation) :

Calcination (Ou pyrolyse), cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé qui est la première étape pour faire du charbon actif. Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique : c'est une matière qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par de la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques. Pour cela, on chauffe à haute température (450°C) dans un four rotatif ou vertical.



**Figure II.3:**La plante de Marrube blanc après lavage, séchage et broyage.



**Figure II.4 :** charbon actif en poudre .

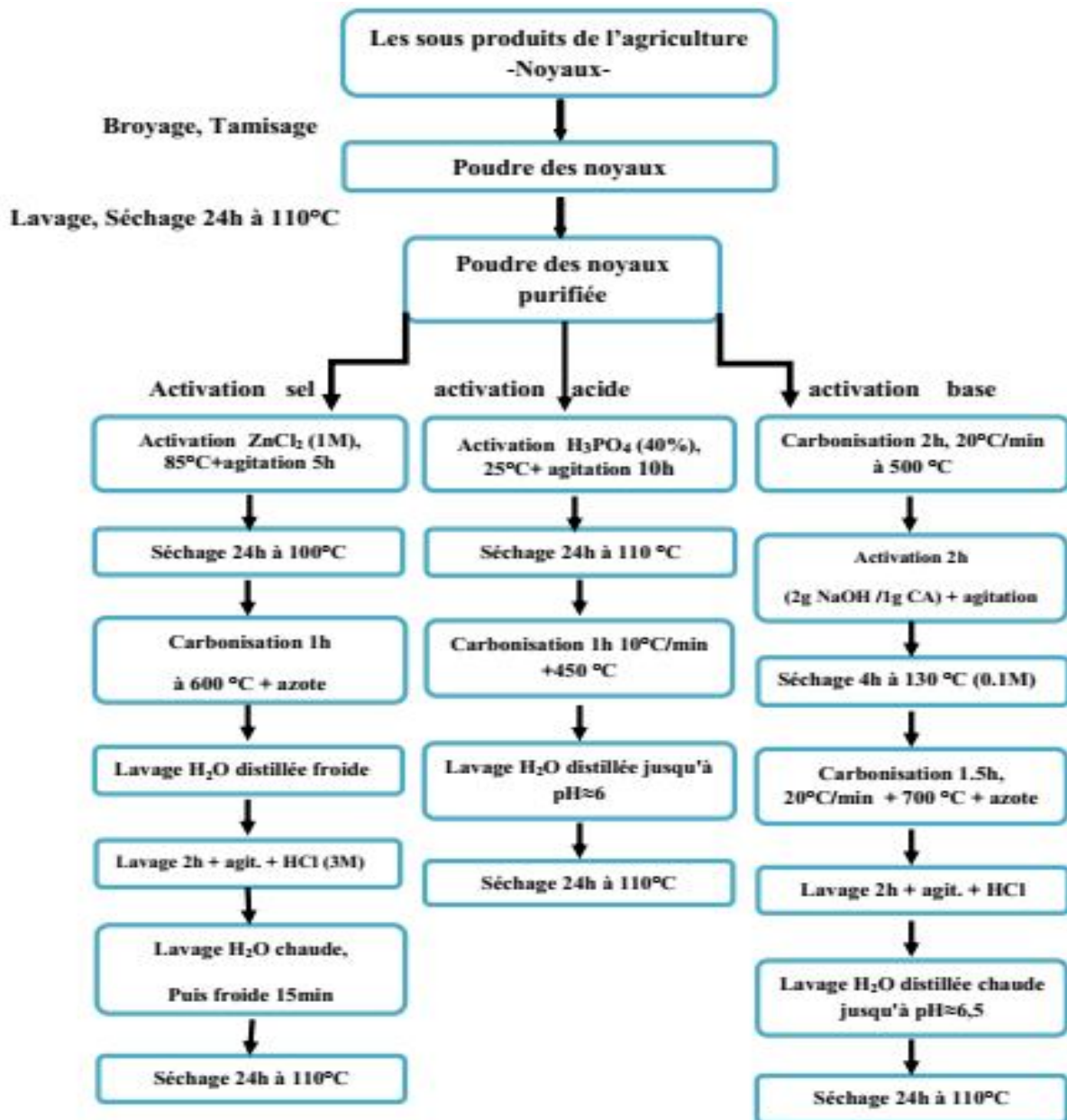


Figure II.5: Les étapes de fabrication du charbon actif.

### II.1.3. Mode de fabrication:

La plante de Marrube blanc a été concassée dans un concasseur pour obtenir des particules dont le diamètre est inférieur à 800  $\mu\text{m}$ . et lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) puis séché dans une étuve à 110°C pendant 24 h avant de subir une activation. Le rapport d'imprégnation ( $X_p$ , % en poids) est défini comme étant le rapport de la masse de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (g) sur la masse de biomasse (g).

Les propriétés physico-chimiques des carbones activés préparés avec :  $X_p = 30, 60, 100$  % en poids (respectivement dénommés CAP30, CAP60 et CAP100) ont été étudiées. La biomasse lavée et séchée (20 g) est imprégnée par une solution d'acide phosphorique (60 ml) pour former une barbotine (figure II.6). Les suspensions sont évaporées à 110 °C pendant 24 h. Les échantillons de biomasse imprégnés et secs sont ensuite chauffés pendant 1 heures à 450°C par une vitesse de chauffage de 10 °C/min .

**$(\text{H}_3\text{PO}_4)$  : M :98g /Mol , d :1.685 , P : 85% ;  $v(\text{H}_3\text{PO}_4) = P \times m / d \times P(\text{H}_3\text{PO}_4)$**

**$X_p = 30\%, 60\%$  et  $100\%$**

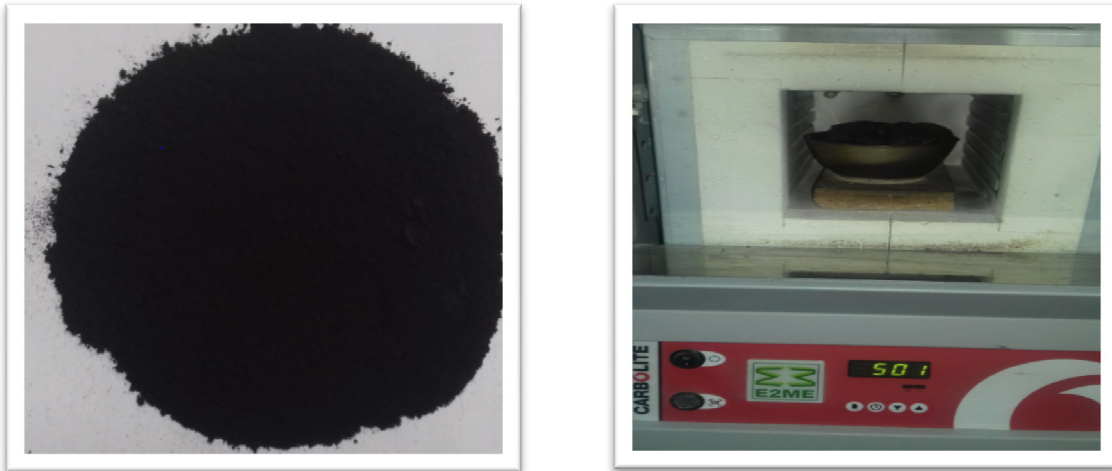
**$V(\text{H}_3\text{PO}_4) 30\% = 4.189 \text{ mL}$**

**$V(\text{H}_3\text{PO}_4) 60\% = 8.378 \text{ mL}$**

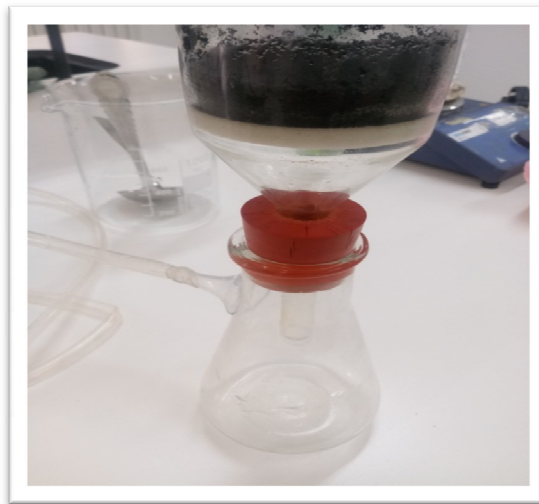
**$V(\text{H}_3\text{PO}_4) 100\% = 13.964 \text{ mL}$**



**Figure II.6 :** L'activation chimique par  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



**Figure II.7:** L'étape de calcination.



**Figure II.8 :** Lavage des carbones activés.

## **II.2. Rendement de la production et perte de masse (« burn-off ») lors du traitement thermique d'activation :**

$$R = (W_1 / W_0) \times 100.$$

Le "rendement" de synthèse des carbones activés est défini comme le rapport du poids du carbone activé obtenu ( $W_1$ ) à celui du biomasse sec ( $W_0$ ) :

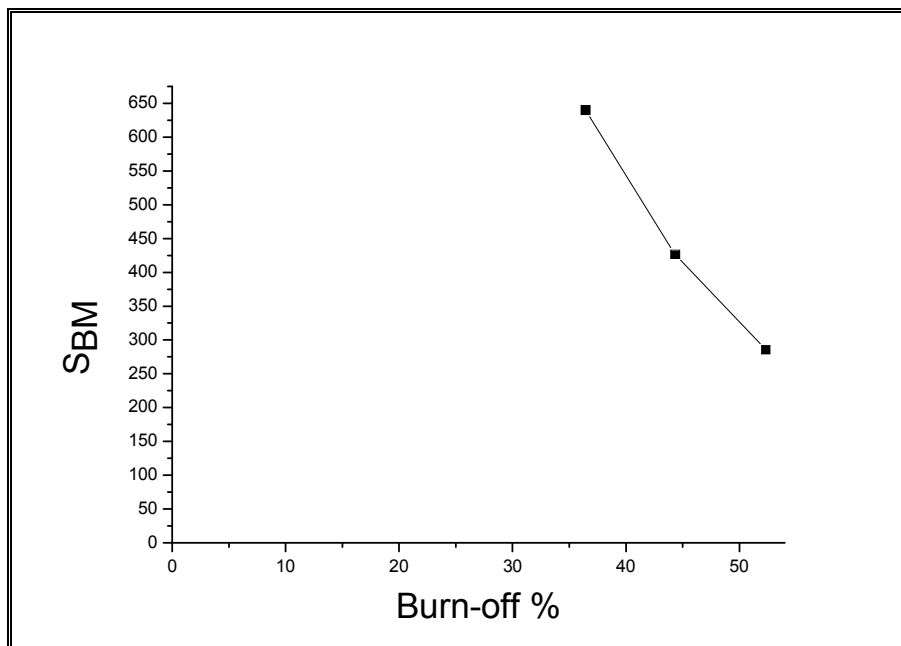
rendement % =  $(W_1 / W_0) \times 100$ . Le « burn-off » représente la perte de masse de la biomasse imprégnée par l'acide phosphorique due au traitement thermique à l'étape d'activation.

Les rendements d'activation des carbones activés fabriqués sont situés dans la gamme 47,68 – 63,57 % (tableau II.1). Ces rendements indiquent que la décomposition du précurseur de la biomasse est plus importante suite à la diminution du rapport d'imprégnation en acide (Xp). Les valeurs de ces rendements sont en augmentation. Les pertes de masse « burn-off » dues au traitement thermique à 450 °C (tableau II.1) sont dans le même ordre de grandeur (environ 52,32 - 36,43 %) et diminuent fortement avec l'augmentation du rapport d'imprégnation

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

Rapport d'imprégnation de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Xp (poids %)	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>100</b>
Rendement de production de carbones activés %	47,68	55,67	63,57
Perte de masse (Burn-off) %	52,32	44,33	36,43

La transformation des matériaux lignocellulosiques en carbone par traitement thermique implique le départ des atomes de O et de H sous la forme de gaz : H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, d'aldéhydes, etc ou la distillation sous forme d'hydrocarbures plus lourds (goudrons) . Ainsi, le rendement d'activation et le «burn-off» dépendent de la quantité de carbone ayant réagi en formant des liaisons avec des atomes de O et de H. Le rendement le plus élevé: 63,57 % (~36,43 % de «burn-off») obtenu pour CAP100 avec le rapport d'imprégnation le plus élevé peut être causé par décroissant de la combustion du carbone par l'excès de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> qui conduit à un élargissement des micropores en mésopores. Ainsi, l'évolution de la teneur en matière volatile du carbone activé chimiquement ne dépend pas seulement de la température de traitement thermique mais également des conditions d'imprégnation . La surface S<sub>BM</sub> des matériaux fabriqués augmente avec la diminution du «burn-off» (figure II.9).



**Figure II.9.** Evolution de la surface  $S_{BM}$  en fonction du «burn off».

## **II.2.1. pH des carbones activés, le pH du point de charge nulle $pH_{pzc}$ et les groupes fonctionnels de surface :**

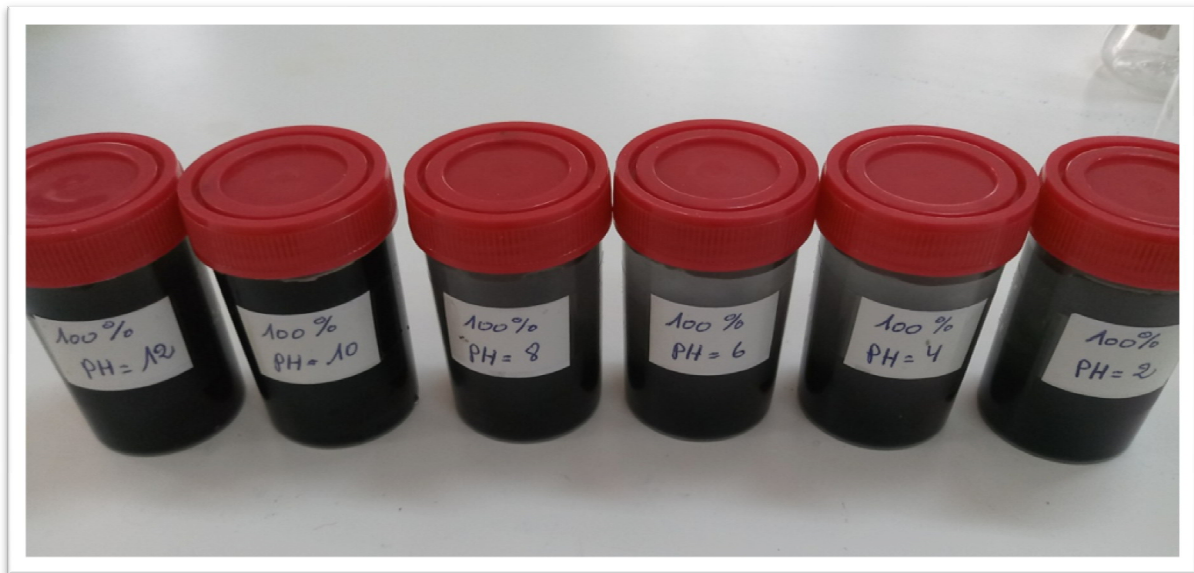
### **II.2.1.1. Détermination de pH des carbones activés :**

Le pH de chaque carbone activé a été mesuré dans une suspension d'eau distillée (12,5 mL) de 0,5 g d'adsorbant après chauffage à (90 °C) et puis refroidissement à la température ambiante . Le pH des carbones activés (CAPs) obtenus sont reportés dans le tableau II.2.

Les valeurs du pH des carbones activés CAP30, CAP60 et CAP100 sont semblables et autour de 6. La valeur de pH CAP100 est égale à 6,07 un peu élevée en accord avec sa faible teneur en groupes fonctionnels oxygénés totaux sur la surface et sa forte teneur en groupes fonctionnels basiques totaux sur la surface. La valeur légèrement acide du pH pour CAP100 (6,07) par rapport à d'autres CAPs (pH~6) (tableau II.2.), peut être attribuée à l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique à un certain niveau qui diminue la teneur de groupes fonctionnels oxygénés totaux sur la surface.

### II.2.1.2. Les valeurs de pH du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) des carbones activés :

Nous avons utilisé la méthode de dérive du pH pour déterminer le  $pH_{pzc}$  de l'ensemble des carbones activés étudiés qui consiste à placer 50 cm<sup>3</sup> de solution de NaCl (0,01 M) en béchers de 100 mL fermés et le pH initial de chacun est ajusté (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1M) à l'aide d'un pH-mètre de marque (HANNA HI 2211 pH/ORP Mètre). On ajoute ensuite, à chaque bécher, 0,15 g d'échantillon de carbone activé à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à 20 °C, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé.



**Figure II.10 :** Expérience de pH du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) des carbones activés.

Nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition du carbone activé) en fonction du pH initial ajusté. Le  $pH_{pzc}$  est le point où la courbe  $pH_{final}$  en fonction de  $pH_{initial}$  intercepte la ligne droite  $pH_{final} = pH_{initial}$ .

La figure II.12 montre la courbe  $pH_{final}$  en fonction de  $pH_{initial}$  pour chaque échantillon de carbone activé à partir du quel les  $pH_{pzc}$  sont déduits. Le  $pH_{pzc}$  des carbones activés (CAPs) obtenus sont reportés dans le tableau II.2.

Les valeurs de  $pH_{pzc}$  de CAP30, CAP60 et CAP100 sont respectivement égales à 5,21, 5,38 et 5,67. La valeur de  $pH_{pzc}$  de CAP100 est peu élevée et égale à 5,67. La valeur du

$pH_{PZC}$  pour CAP100 (5,67) par rapport à d'autres CAPs fabriqués ( $pH_{PZC} \sim 5$ ) (tableau II.2.), peut être attribuée à l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique à un certain niveau qui diminue la teneur des groupes fonctionnels oxygénés totaux sur la surface.

La figure II.11 montre le graphique de la dérive de pH pour chaque échantillon de carbone activé à partir duquel les  $pH_{PZC}$  sont déduits. Le pH du carbone activé et la teneur en groupes fonctionnels oxygénés des carbones activés (CAPs) obtenus par les titrages de «Boehm» sont reportés dans le tableau II.2.

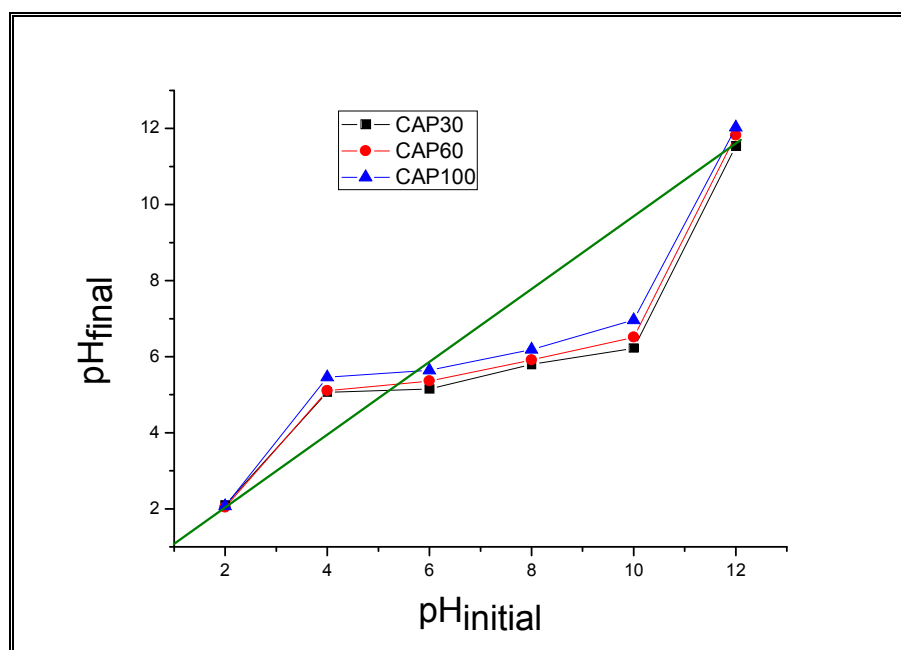


Figure II.11 : Évolution du pH final en fonction du pH initial.

### II.2.2. La neutralisation (titrage de Boehm)

Les titrages de Boehm quantifient les groupes de surface acides oxygénés et basiques sur les carbones activés. Dans cette étude, les groupes fonctionnels acides de surface et les groupes basiques de surface ont été déterminés.

Des solutions de NaOH, et HCl (0,1 N) ont été préparées en utilisant de l'eau distillée. Environ 0,15 g de chaque échantillon (CAPs) a été mélangé dans un bécher en verre fermé de 100 mL avec 50 mL d'une solution aqueuse de 0,1 mol/L de réactif (NaOH, ou HCl). Les béchers sont ensuite placés sur une plaque d'agitation pendant 48 h à une vitesse constante : 300 t/min à 20 °C. A la fin de cette période, Les suspensions sont filtrées sur des filtres de

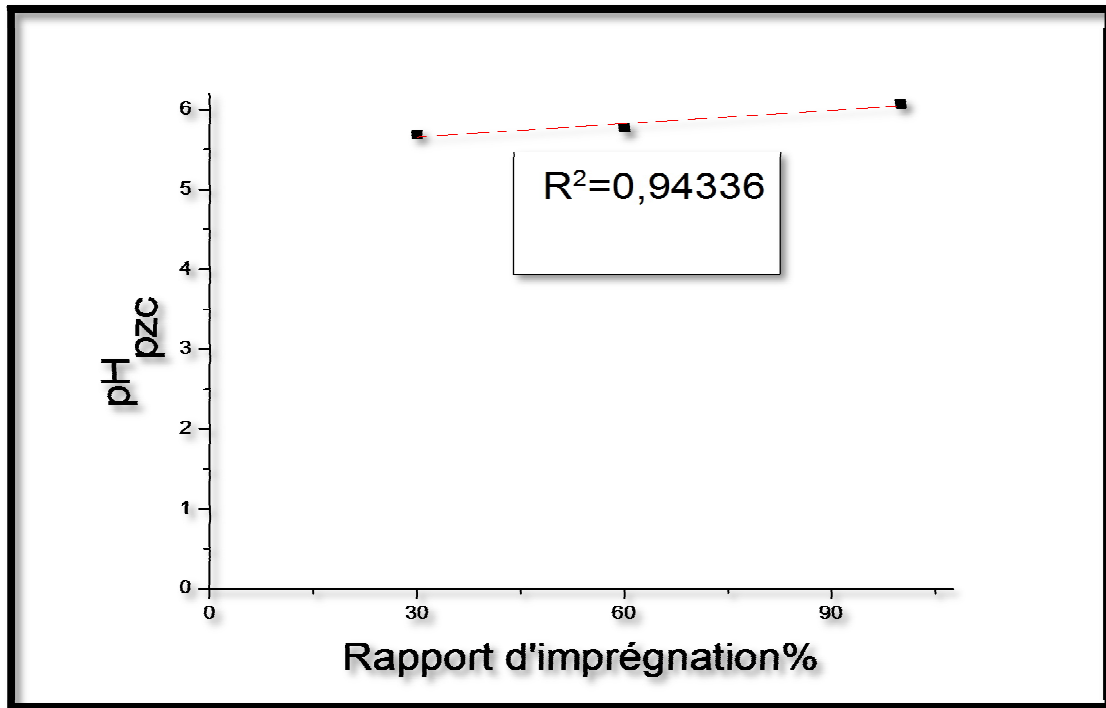
papier (Whatman N°40). Pour déterminer la teneur en groupes oxygénés, des titrages en retour du filtrat (30 mL) ont été réalisés avec une solution d'HCl (0,1 mol/L). Les teneurs en groupes basiques ont été également déterminées par le titrage en retour du filtrat par une solution d'NaOH (0,1 mol/L) après agitation du carbone activé (150 mg) dans HCl (0,1 mol/L) pendant 48 h.

Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées (10 mL), les mesures ont été effectuées par un pH-mètre (HANNA HI 2211 pH/ORP Mètre).

Les titrages de « Boehm » du CAPs obtenus à partir des rapports d'imprégnation 30, 60 et 100 % contiennent principalement des groupes basiques de teneur supérieure à celle des groupes acides (tableau II.2) expliquant leurs caractères légèrement acides.

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

<i>Groupes fonctionnels (<math>m_{eq}/g</math>)</i>	<i>Carbones activés</i>		
	<i>CAP30</i>	<i>CAP60</i>	<i>CAP100</i>
<i>Groupes basiques totaux</i>	<i>0,0336</i>	<i>0,0384</i>	<i>0,0400</i>
<i>Groupes acide totaux</i>	<i>0,0288</i>	<i>0,0276</i>	<i>0,0248</i>
<i>pH<sub>PZC</sub></i>	<i>5,21</i>	<i>5,38</i>	<i>5,67</i>
<i>pH</i>	<i>5,69</i>	<i>5,77</i>	<i>6,07</i>



**Figure II.12** : Relation entre le pH<sub>pzc</sub> et le rapport d'imprégnation

La figure II.12, montre que le pH<sub>pzc</sub> est proportionnel au rapport d'imprégnation des carbones activés fabriqués. Le Ph<sub>pzc</sub> est d'autant plus élevé que les groupements fonctionnels basiques à la surface est moins faibles. Le carbone activé CAP100 au Ph<sub>pzc</sub> le plus élevé 5,67 a un total de groupements acides le plus faibles (0,0400 meq-g/g), et le carbone activé CAP30 a un Ph<sub>pzc</sub> de 5,21 le plus faible, a un total de groupements acides le plus important de 0,0288 meq-g/g.

## II.2.3. Caractérisation de l'indice d'iode

### II.2.3.1. Définition

L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon actif. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0,02N.

### II. 2.3.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



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



### II.2.3.3. Préparation des solutions

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

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

### II.2.3.4. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

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

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 120°C dans l'étuve pendant 3 heures est mis en contact avec 0,2 g de charbon actif en poudre ( $< 80 \mu\text{m}$ ) dans un bécher de 250 ml ajouter 10 ml de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 50 ml de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 ml du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 25 ml du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, titrer avec  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 ml d'amidon

fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V2 et finalement calculer l'indice d'iode à partir de l'équation suivante :

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

Où :

**V1** : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc ;

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

**N** : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée ;

**m** : La masse de charbon actif (g).

Les indices d'iode exprimés en (mg.g<sup>-1</sup>) des carbones activés (CAPs) obtenus par l'iodométrie sont reportés dans le tableau II.3. Ces résultats nous permettent de constater que les valeurs d'indice d'iode des trois carbones activés augmentent avec l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique, ceci est en bon accord avec les valeurs de surfaces spécifique trouvées par le test de bleu de méthylène (S<sub>BM</sub>) (tableau II.3). Les résultats obtenus par la détermination des indices d'iode montrent que l'indice le plus élevé pour les carbones activés a été obtenu pour CAP100 avec 431,562 mg/g, ce qui montre que l'activation chimique telle qu'elle est appliquée aux biomasses permet d'obtenir des matériaux de porosité bien développée et une microporosité similaire.

**Tableau II.3 : Les valeurs de l'indice d'iode.**

<b>Carbones activés</b>	<b>V2 (ml)</b>	<b>L'indice d'iode (mg/g)</b>
<b>CAP30</b>	<b>18,10</b>	<b>342,711</b>
<b>CAP60</b>	<b>17,20</b>	<b>399,829</b>
<b>CAP100</b>	<b>16,70</b>	<b>431,562</b>

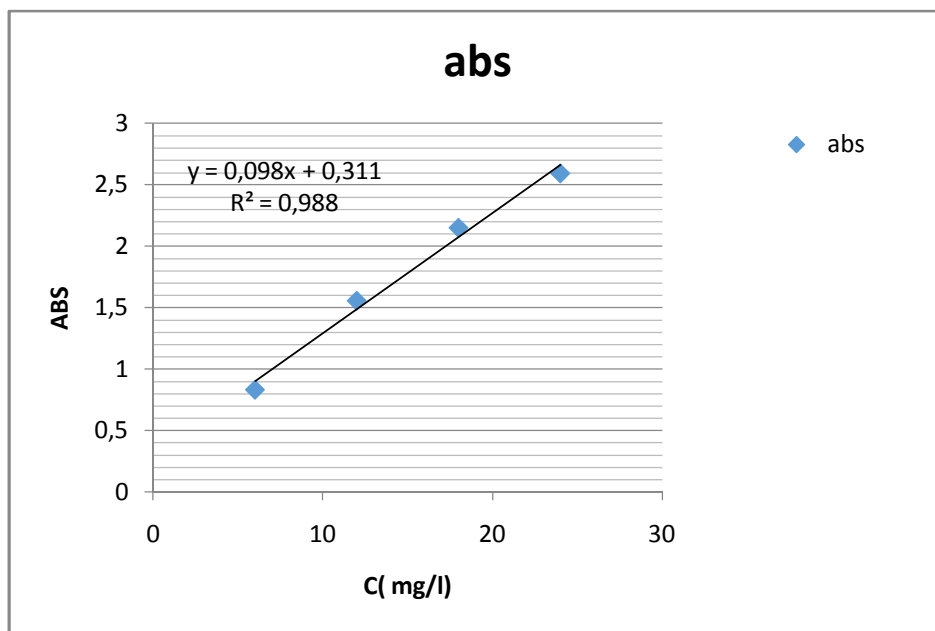
#### **II.2.4.Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène (détermination de l'indice de BM)**

Le colorant bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S et sa masse molaire est de 319,85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines . Ce colorant de taille moyenne est utilisé comme molécule de sonde pour détermination de la surface accessible au ce dernier.

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en BM a été obtenue en employant les solutions du BM de concentrations comprises entre 5 et 35 (mg.L<sup>-1</sup>). Les données expérimentales rapportées dans la figure II.13 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination R<sup>2</sup> = 0,988.

La concentration en BM déterminée à partir de l'équation de la droite de régression suivant :

$$\text{Abs} = 0,11532.C_e \implies C_e = \frac{\text{Abs}}{0,11532}$$



**Figure II.13 :** Courbe d'étalonnage du bleu méthylène (BM).

L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est estimée à 1,30 nm<sup>2</sup> [1].

Une masse de 0,1g de carbone activé est introduite dans un bécher, mélangée à 25 ml de solution de BM à 1000 mg/L est agitée pendant 30 min. Après filtration le filtrat est analysé par spectrophotomètre à 664 nm.

La quantité à l'équilibre de BM adsorbé sur les carbones activés Q<sub>e</sub> en mg/g a été calculée par l'équation suivante :

$$Q_e = [(C_0 - C_e) V] / m \quad \text{soit} \quad Q_e = [(1000 - C_e) 0,05] / 0,15$$

Où

$C_0$  : est la concentration initiale de colorant ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_e$  : est la concentration à l'équilibre de colorant ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$V$  : est le volume de la solution (50 ml)

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

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

$$S_{BM} = (Q_e \times A_m \times 6,023 \times 10^{23}) / M_{BM}$$

[1] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. Carbon Sci. 5, 170. (2004).

**Tableau II.4. : Valeurs de l'indice de BM**

	CAP30	CAP60	CAP100
Ce (mg/l)	116.80	174.38	215.48
Qe (mg/g)	294.40	275.21	261.51
$S_{BM}$	285,92	426,88	640,10

La valeur de l'indice de bleu de méthylène BM la plus élevée 640,10 mg/g est attribuée au carbone activé de rapport d'imprégnation de 100 % (CAP100), suivie du carbone activé CAP60 426,88 mg/g et celle de CAP30 avec 285,92 mg/g. Ainsi, le carbone activé fabriqué CAP100 est doté d'une importante mésoporosité (par comparaison avec des travaux antérieurs).

Des études récemment faites sur des biomasses activées chimiquement à l'acide phosphorique ont montré une nette amélioration des deux indices en fonction de l'augmentation de la concentration d' $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### II.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La figure II.14. Présente les courbes d'analyse thermique (TG) obtenues du charbon actif (Marrube Blanc) traité thermiquement sous air à différents rapports d'imprégnation d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( 30 et 100%) nous comparons entre la plus petite imprégnation et la plus grande imprégnation . A partir des courbes thermogravimétriques on peut distinguer une perte en masse principale de 55.11%, 52.54% entre 200 et 800 °C pour les charbons actifs à différents rapports d'imprégnation. Une petite perte de masse mesurée sur le plateau 700 et 800°C peut être interprété en terme de décomposition des groupes chimiques de surfaces oxygénés. Les pertes de masse correspondantes sont respectivement égales à 2,56% , 1,46% pour les charbons CAP30 et CAP100 respectivement. Les différences ente les pertes de masses correspondraient au départ des groupes fonctionnels oxygénés de surface de CAP30 (2.67%) et CAP100 (3,46%) . Ces résultats concordent bien avec ceux de littérature.

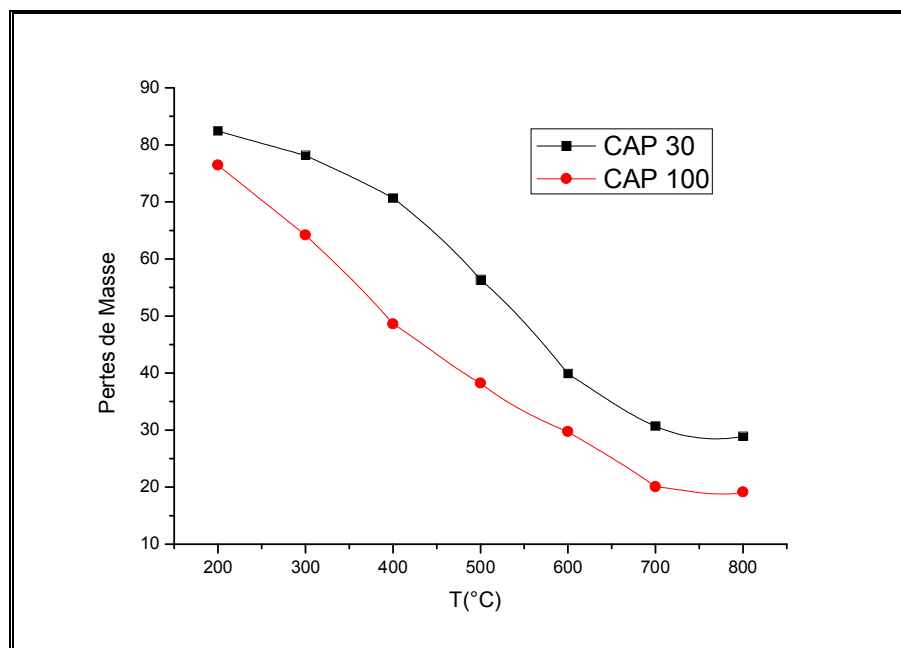


Figure II.14 : pertes de masse (%) en fonction de la température (°C) obtenue pour les charbons CAP30 et CAP100.

# **CHAPITRE III**

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

### III.1 Définition de méthylorange

Appelée aussi l'Hélianthine, orangé III, l'orangé de méthyle est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Sa formule chimique est  $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$  (figure III.1) avec une masse molaire de  $327,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le couple acide-base correspondant est :  $C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH / C_{14}H_{14}N_3O_2S-O^-$ . Le  $pK_a$  de ce couple est 3,39. Les principales caractéristiques physicochimiques du méthylorange sont présentées dans le tableau III.1(Bouanimba, 2014).

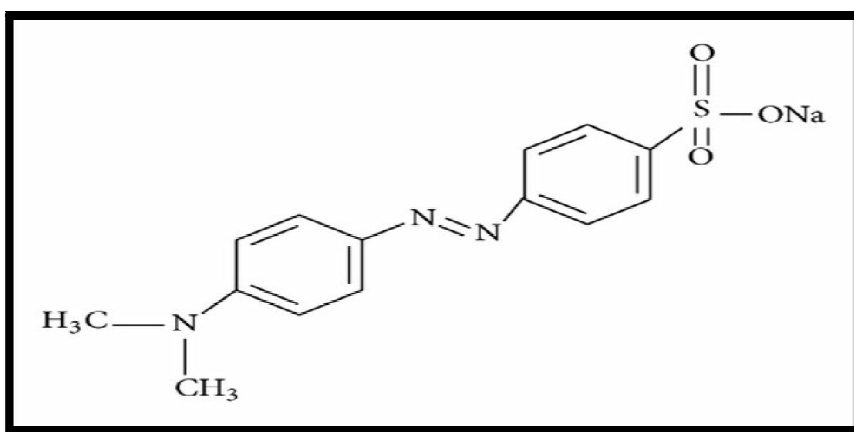


Figure III.1: La forme développée de méthylorange



Figure III.2 : Photo du méthylorange

Tableau III.1 : Caractéristiques de méthylorange

Nom	L'Orange de Méthyle
Symbole	M <sub>6</sub> O
Masse molaire (g/mol)	327,34 g/mol
Point de fusion	> 300 ° C
Solubilité	5,20 g/l dans l'eau à 19,85 °C
Absorption max ph=3,1	$\lambda = (501 - 504) \text{ nm}$
Absorption max ph=4,4	$\lambda = (467 - 471) \text{ nm}$
Synonyme	Hélianthine
Coefficient d'extinction spécifique sur sec	$\geq 1320$

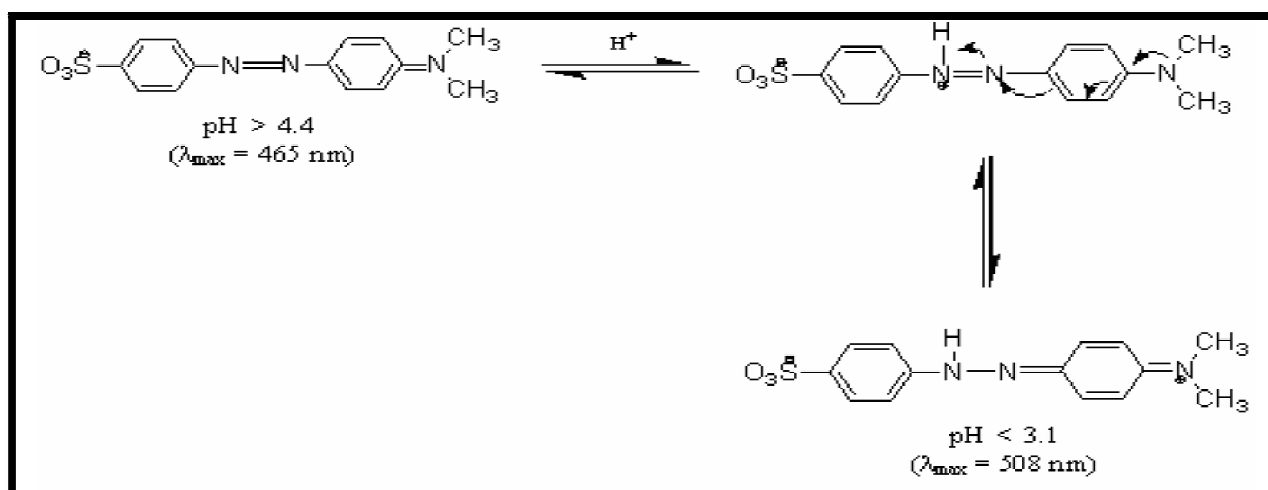


Figure III.3: Utilisation du méthyle orange comme indicateur coloré dans les titrages acido-basiques.

### III.2. Méthode d'analyse par la spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'abondance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultraviolet.

- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci, les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'ondes et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde ( $\lambda$ ) traversant un milieu homogène d'épaisseur L. Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert :

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

Avec:

A : Absorbance;

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

L : Epaisseur de la cuve (cm) ;

C: Concentration molaire du composé dosé (mol/L) ;

$I_0$  : Intensité initiale de la lumière traversée ;

I : Intensité de la lumière transmise ;

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (figure III.4 ).

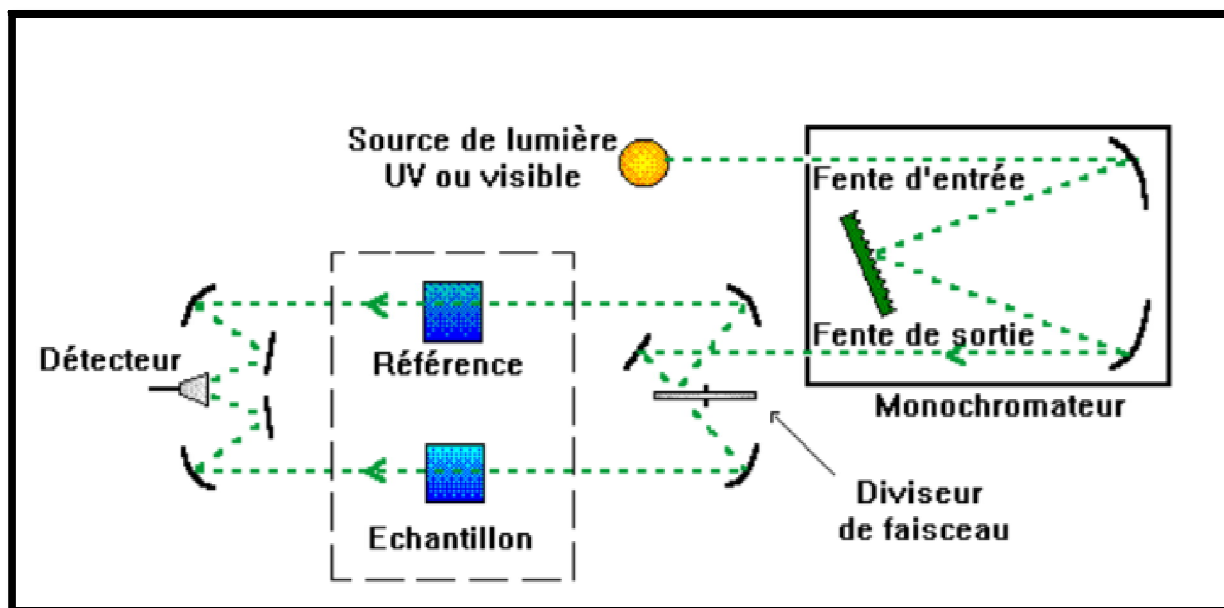


Figure III.4 : Schéma d'un spectrophotomètre

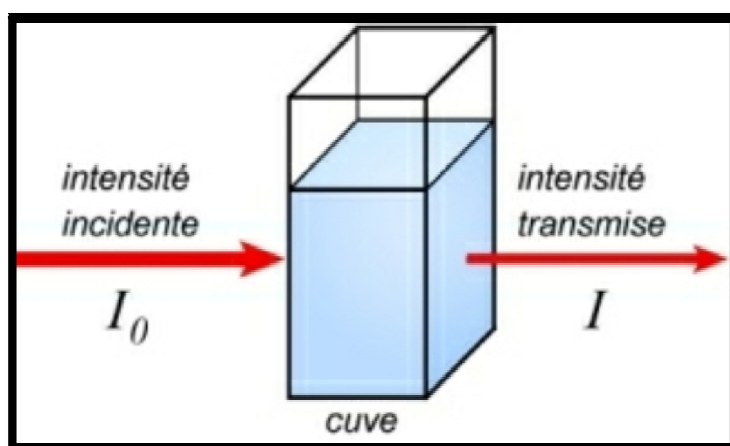


Figure III.5 : La loi de Beer Lambert.

Des écarts par rapport à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, une insuffisance de résolution ou des problèmes instrumentaux .

### III.2.1. Validité de la loi de Beer-Lambert

Bien que les équipements soient conçus avec un pouvoir de résolution élevé, de légères variations du coefficient spécifique d'absorption peuvent être constatées d'un équipement à un autre ou sur même équipement selon des conditions opératoires choisies, dues au fait que la loi de Beer-Lambert n'est vraie que si le rayonnement est rigoureusement monochromatique, dû à la détermination du coefficient spécifique d'absorption apparent lié

au mode opératoire retenu. Dans la pratique, le faisceau optique est très convergent au niveau de l'échantillon et la géométrie du récepteur doit en tenir compte pour ne pas avoir d'effet néfaste lors de l'utilisation de la loi de Beer-Lambert qui ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante .

### **III.3. Description de la spectrophotométrie d'absorption UV- visible**

#### **III.3.1. L'appareillage**

Les différentes parties essentielles d'un spectrophotomètre sont :

##### **a) Source lumineuse**

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié. Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette, la source lumineuse est une lampe d'hydrogène ou de deutérium qui émet des radiations continues entre 180 - 380 nm. La lampe couvre donc la région analytique de l'ultraviolet entre 200-350 nm. Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectre d'émission est continu entre 250-350 nm. La région du spectre visible entre 350 - 800 nm est donc couverte .

##### **b) Fentes**

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule également pour rôle de réduire la largeur de la raie ( $\lambda$  . $\lambda$ ) afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

##### **c) Sélecteur de longueur d'onde**

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette ou visible, le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

##### **d) Cuvettes**

Les cuvettes contenant les échantillons en solution doivent laisser passer la lumière dans la région étudiée. Dans la région ultraviolette, des cuvettes de quartz sont utilisées, alors que dans la région du spectre visible, des cuvettes en pyrex ou en plastiques polystyrène, peuvent être utilisées. Elles peuvent avoir différentes formes: carrées, rectangulaires ou

cylindriques et leur largeur qui correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm .



**Figure III.6 :** L'appareille de spectrophotomètre UV-Visible.

### **III.4. Protocoles expérimentaux des études d'adsorption**

#### **III.4.1. Préparation des solutions du colorant méthylorange**

Les solutions du colorant méthylorange ont été préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé des volumes importants (1 litre) des solutions mères de colorant à une concentration de ( $1\text{g.L}^{-1}$ ). Ces solutions mères sont agitées. Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution diluée à  $50 - 600\text{ mg.L}^{-1}$ .

#### **III.4.2. Dosage des solutions du colorant méthyle orange (Détermination de lconcentration en méthylorange en solution)**

Les concentrations des solutions du méthylorange ont été analysées en mesurant leur absorbance à 465 nm sur un spectrophotomètre SHIMADZU UV-2401PC. Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en méthylorange a été obtenue en employant les solutions de méthylorange de concentrations comprises entre  $5$  et  $50\text{mg.L}^{-1}$  (figure III.7). Les points expérimentaux rapportés dans la figure III.7 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination élevé

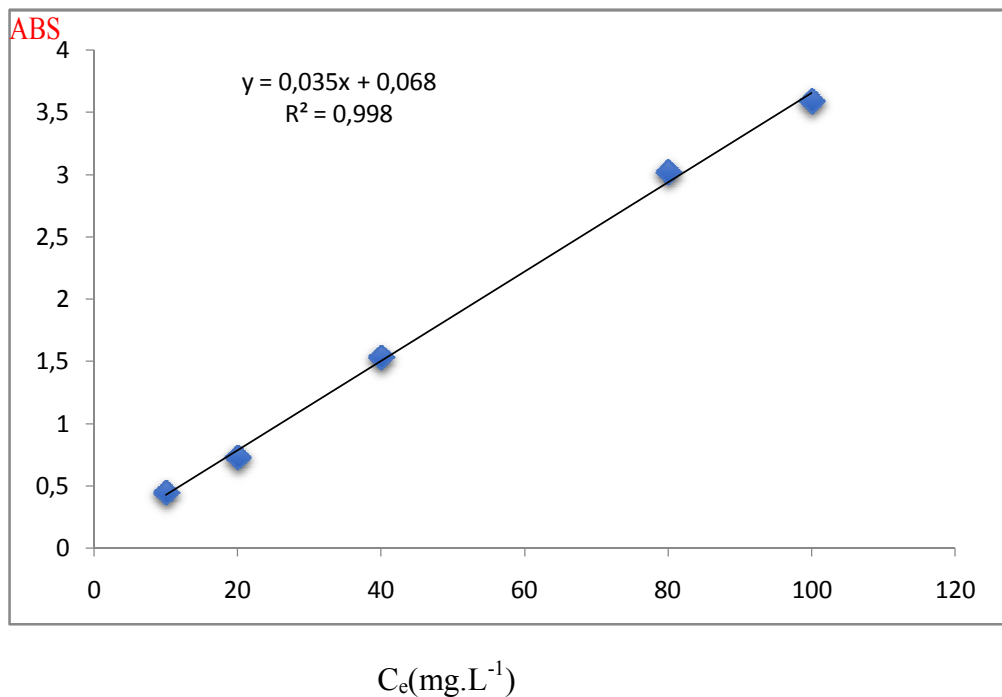
( $R^2 = 0,99861$ ). La valeur élevée du coefficient de détermination de la courbe d'étalonnage observée nous permet de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée. Ainsi, la concentration en méthylorange sera déterminée avec une bonne précision. La concentration en colorant déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire est:

$$\text{Abs} = 0,11532 C_e$$

Où :

**Abs** : est l'absorbance

$$C_e (\text{mg. L}^{-1}) = \frac{\text{Abs}}{0,11532}$$



**Figure III.7** : Droite d'étalonnage du spectrophotomètre pour le dosage des solutions de colorant méthylorange.

### III.4.3. Protocole expérimental d'adsorption

Les adsorptions du colorant anionique méthylorange sur les différents carbones activés en poudre (CAPs) étudiés ont été effectuées en «batch». 50 mg des échantillons des différents carbones activés sont mis en suspension dans des solutions de 50 mL de méthylorange de concentration initiale  $C_0$ . Le pH des solutions a été ajusté, en utilisant des solutions d'acide nitrique (1 mol.L<sup>-1</sup>) ou d'hydroxyde de sodium (1 mol.L<sup>-1</sup>). La série des béchers fermés est

disposée sur une plaque d'agitation à température ambiante. Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 300 t/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Le carbone activé est ensuite séparé par filtration sur un filtre wattmen N°40 de diamètre 8µm. Les concentrations en colorant résiduel  $C_t$ , sont déterminées sur les filtrats par spectrophotométrie à 465 nm (SHIMADZU UV-2401PC). La quantité du colorant adsorbée par gramme de carbone activé,  $Q_t$  et  $Q_e$  a été calculée comme suite :

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

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

Où

$C_0$ : la concentration initiale en colorant (mg/L),

$C_t$ : la concentration résiduelle en colorant (mg/L),

$C_e$ : la concentration du colorant à l'équilibre (mg/L),

$V$  : le volume de la solution (L) et  $m$  est la masse de l'adsorbant (g).

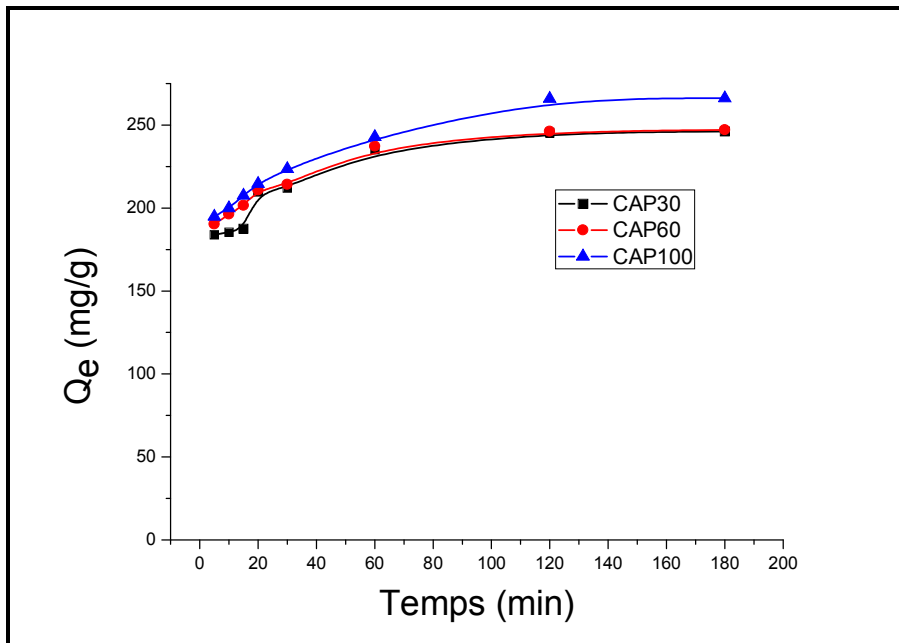
### **III.5. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du méthylorange**

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

#### **III.5.1. Influence de temps de contact sur l'adsorption du méthylorange**

L'étude de l'adsorption du méthylorange sur les carbones activés (CAP30, CAP60, CAP100) implique la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat. Les expériences d'adsorption pour évaluer l'effet de temps de contact sur l'adsorption du méthylorange sur les CAPs choisies ont été réalisées sur des solutions du MeO de concentration initiale de 500 mg.L<sup>-1</sup>, de pH= 4,0 et d'une température de 20°C pour une durée de 5 - 180 min. La détermination du temps de contact, correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour chaque CAP. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et

pour l'identification du type d'adsorption pouvant se produire en mono ou en multicouches. Les résultats sont présentés dans la figure III.8.



**Figure III.8 :** Influence de temps de contact sur l'adsorption du méthylorange sur les CAPs ( $C_0=500$  mg/L, pH= 4,0, T= 20°C)

Ces graphes représentant les cinétiques d'adsorption de méthylorange sur les CAPs montrent clairement qu'une augmentation du temps de contact entraîne une amélioration de l'élimination du colorant par les trois adsorbants de carbones activés. On remarque aussi que ces courbes possèdent la forme des courbes de saturation, ainsi que l'adsorption se fait rapidement en début du processus (30 min) et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre.

### III.5.1.1. Modélisation (ordre cinétique de l'adsorption)

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption, les plus couramment utilisés sont les modèles pseudo-ordre 1 et pseudo-ordre 2 dépendant des réactions d'adsorption et le modèle de diffusion intraparticulaire. Ces trois modèles sont détaillés dans le chapitre I, les équations et leurs formes linéarisées sont présentées dans les paragraphes ultérieurs.

### 1. Modèle du pseudo-premier ordre :

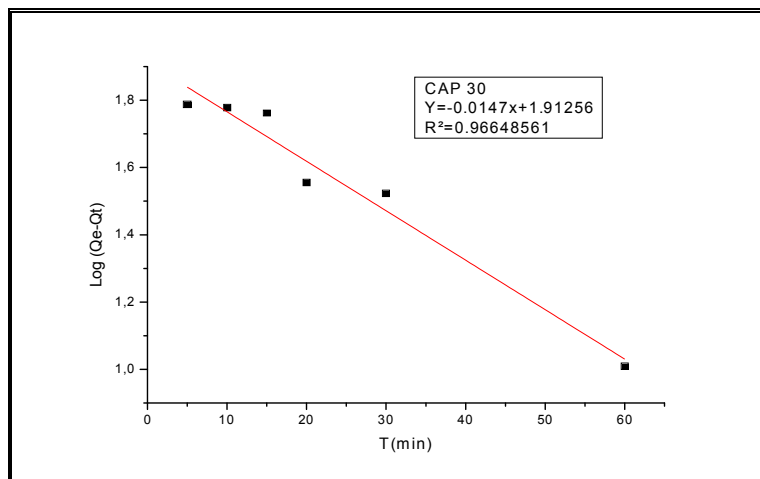
L'équation du modèle cinétique du premier ordre dite de Lagergren est de la forme :

$$dQ_t / dt = K_1 (Q_e - Q_t)$$

Dont la forme linéaire s'écrit :

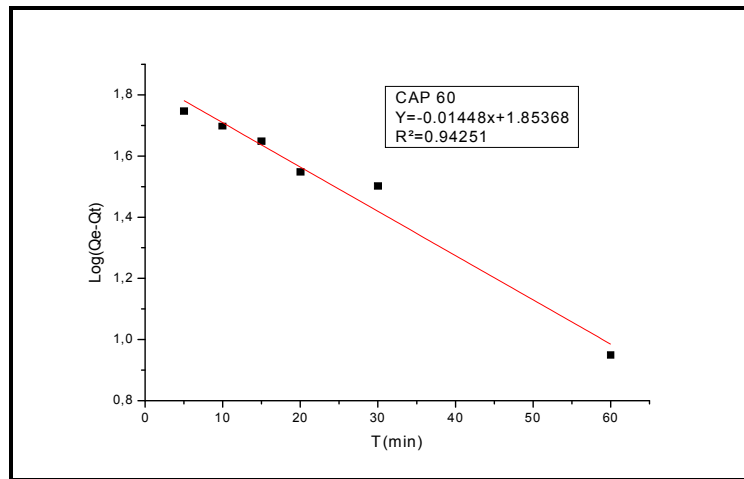
$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 / 2,303) t$$

Avec  $Q_e$  et  $Q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et à un temps  $t$  et  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse de la cinétique de pseudo premier-ordre. Le tracé de  $\log (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps pour l'adsorption de méthylorange par différents carbones activés donne une forme linéaire (figure III.9). Les valeurs de  $k_1$  et  $Q_t$  ont été calculées à partir des pentes et de l'ordonnée à l'origine de ces droites. L'ensemble des paramètres cinétiques de ce modèle déterminés à partir de ces droites sont rassemblés dans le **Tableau III.2.**

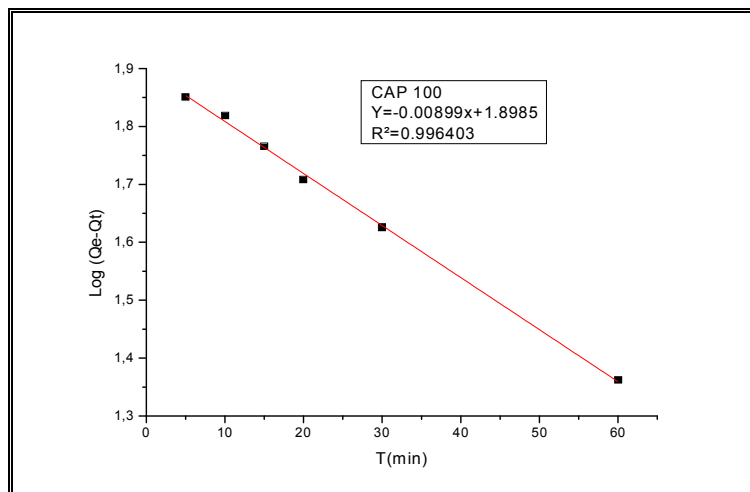


**Figure III.9 :** Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de méthylorange sur le

CAP 30.



**Figure III.10 :** Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de méthylorange sur le CAP60.



**Figure III.11 :** Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de méthyle orange sur le CAP100.

Les valeurs de  $K_1$  calculées à partir des courbes représentées sur les figures (III.09, III 10, III 11) et regroupées dans le tableau III.2 expliquent que le mécanisme d'adsorption se déroule instantanément dès qu'il ya contact entre les adsorbants et le colorant. Les courbes représentent de mauvais coefficients de détermination  $R^2$  par rapport aux celles de seconde ordre. Nous observons dans ce cas aussi, des écarts importants entre les valeurs de  $Q_e$  (théorique) et  $Q_e$  (expérimentale). Ce qui montre que la cinétique d'adsorption du méthylorange sur les différents carbones activés est ne s'applique pas correctement par l'équation de Lagergren.

**Tableau III.2 : Paramètres cinétiques pseudo premier-ordre**

Modèles	Pseudo premier –ordre			
Paramètres Cinétiques	<b>K<sub>1</sub></b> <b>(min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Q<sub>e</sub> (the)</b> <b>(mg/g)</b>	<b>Q<sub>e</sub> (exp)</b> <b>(mg /g)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Carbone activé CAP30	<b>0,0340</b>	<b>81,763</b>	<b>245,405</b>	<b>0,96648</b>
CAP 60	<b>0,0333</b>	<b>71,397</b>	<b>246,096</b>	<b>0,94251</b>
CAP 100	<b>0.0207</b>	<b>79.158</b>	<b>265.925</b>	<b>0.99640</b>

## 2. Modèle de pseudo-deuxième ordre :

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme .

$$dQ_t / dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2$$

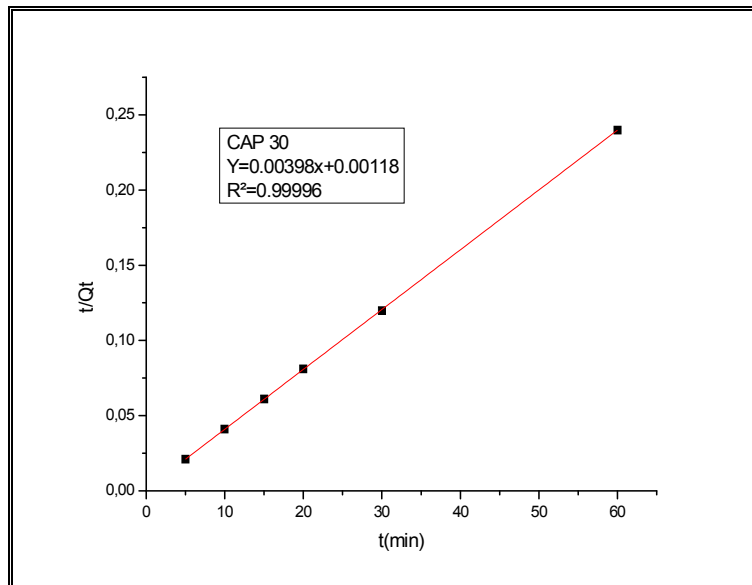
Linéarisation :

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

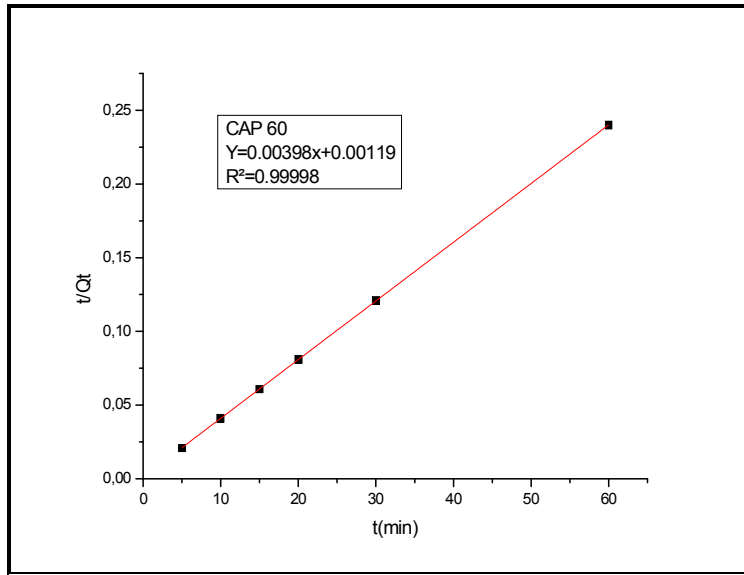
Où :  $Q_e$  et  $Q_t$  (mg/g) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et à un temps  $t$ , et  $k_2$  (g/mg.min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption. Les constantes de vitesse  $k_2$  d'adsorption du colorant sur les carbones activés pour le modèle du deuxième ordre sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesses à partir des droites obtenues  $t/Q_t$  en fonction du temps  $t$  (figure III.12,

III.13, III.14). L'ensemble des paramètres cinétiques calculés et illustrés dans le tableau III.3. Les courbes  $t/Q_t$  en fonction du temps  $t$  donne des droites comme il est montré sur les figures (III.12, III.13, III.14). Les constantes cinétiques de ces droites sont citées dans le tableau III.3. Ce tableau indique que les valeurs du coefficient de détermination ( $R^2$ ) pour ce modèle étaient plus proches à un que ceux du modèle du premier ordre. Le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre. Nous remarquons que l'augmentation des valeurs de  $K_2$  est en accord avec l'augmentation de la capacité d'adsorption et sont dans l'ordre décroissant selon la séquence : CAP100 > CAP60 > CAP30.

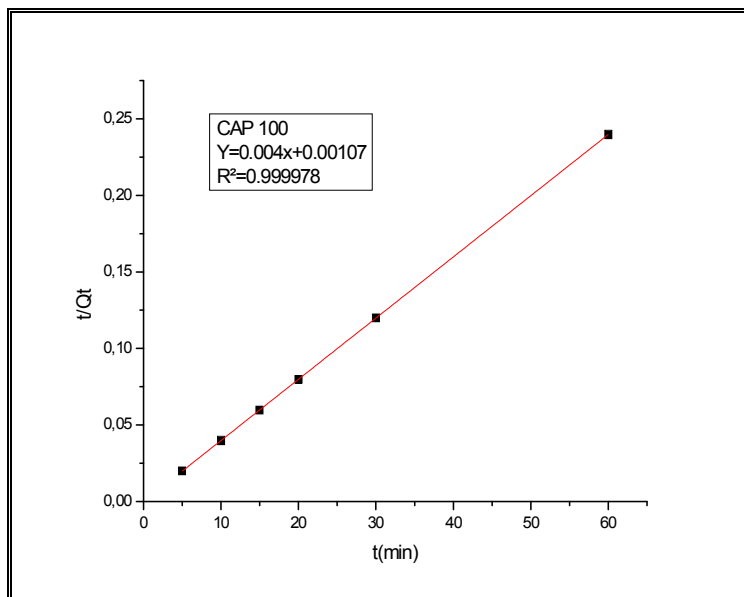
De même, et d'après les valeurs de  $Q_e$  citées dans le tableau III.3, nous remarquons que ces valeurs calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très loin de celles déterminées expérimentalement. Ceci justifie que le modèle de réaction de surface de pseudo-second ordre ne s'applique pas bien, et ne pas fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant méthylorange par les CAPs. Ce modèle décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie .



**Figure III.12** : Cinétique d'adsorption de pseudo-deuxième-ordre de méthylorange sur le CAP 30.



**Figure III.13 :** Cinétique d'adsorption de pseudo deuxième-ordre de méthyle orange sur le CAP 60.



**Figure III.14 :** Cinétique d'adsorption de pseudo deuxième-ordre de méthylorange sur le CAP 100.

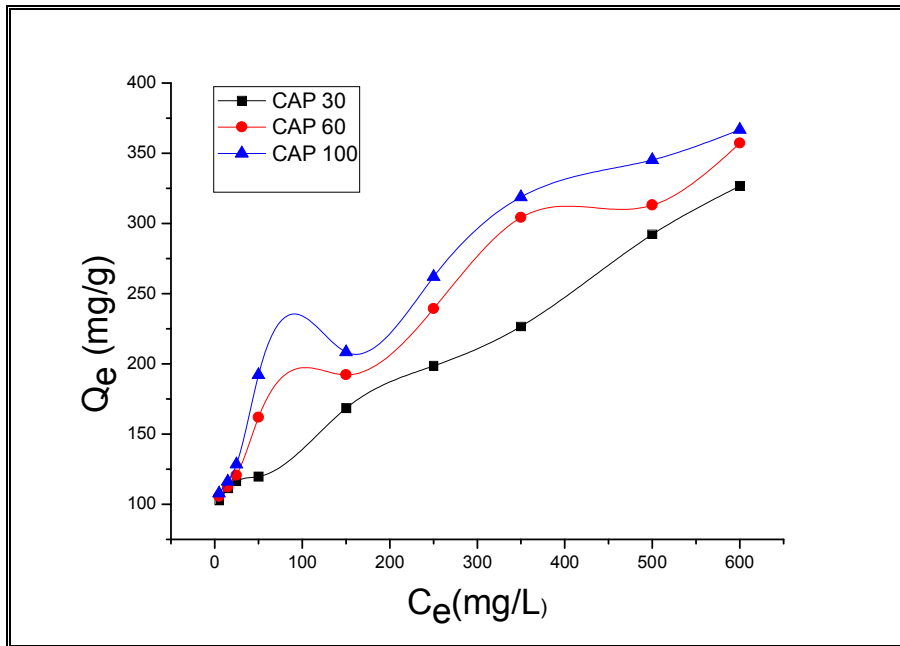
**Tableau III.3 : Paramètres cinétiques pseudo second-ordre**

Modèles	Pseudo second-ordre			
Paramètres cinétiques	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_e$ (the) (mg/g)	$Q_e$ (exp) (mg/g)	$R^2$
Carbone Activé				
CAP 30	<b>0,2964</b>	<b>447,475</b>	<b>245,405</b>	<b>0,99996</b>
CAP 60	<b>0,3280</b>	<b>440,336</b>	<b>246,096</b>	<b>0,99998</b>
CAP 100	<b>0,3675</b>	<b>496,575</b>	<b>265,925</b>	<b>0,999978</b>

### III.5.2. Influence de la concentration initiale du méthylorange

L'influence de la concentration initiale du méthylorange dans le processus d'adsorption sur les CAPs a été étudiée dans la gamme de 5 à 600  $\text{mg.L}^{-1}$ , tout en maintenant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.15. On observe que la quantité adsorbée s'accroît avec l'augmentation de la concentration quel que soit le CAP utilisé. Dans ces conditions opératoires, on a également observé que l'adsorption sur CAP 100 est plus grande que celles sur CAP30 et CAP60.

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale de méthylorange sur la quantité adsorbée (mg/g) par les CAPs, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (5 – 600 mg/L). Les isothermes d'adsorption de méthylorange mesurées à température ambiante sont représentées sur la figure III.15. Chaque isotherme d'adsorption montre une forme-S selon la classification de Giles .



**Figure III.15:** Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption pour le méthylorange : pH=4, T= 20 °C et m = 50 mg

### III.5.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution. Deux modèles sont fréquemment utilisés dans la littérature : les modèles de Langmuir et de Freundlich. C'est pourquoi, les données expérimentales des isothermes d'adsorption ont été décrites à l'aide de ces deux modèles afin de pouvoir comparer nos résultats aux données de la littérature. Les formalismes de Langmuir et Freundlich, largement employés pour la modélisation des isothermes d'adsorption, ont été utilisés dans ce travail pour décrire l'adsorption de méthylorange sur les CAPs à base des charbons bitumineux. Ces deux équations sont caractérisées par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surface ainsi que l'affinité des adsorbants solides pour l'espèce à adsorber .

#### 1. Modèle de Langmuir :

Comme mentionné auparavant, la forme du model de Langmuir est exprimée comme suit :

$$Q_e = (Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e)$$

La forme linéaire correspondante est donnée comme suit :

$$1/Q_e = 1/Q_{\max} K_L C_e + 1/Q_{\max}$$

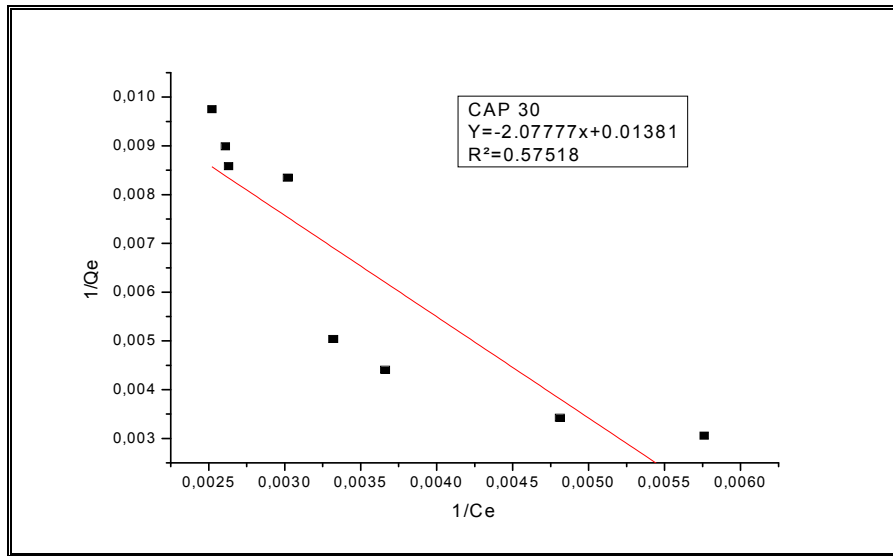
Avec  $Q_e$  en (mg/g) la capacité d'adsorption à l'équilibre,  $C_e$  est la concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/L),  $Q_{\max}$  est la quantité maximale du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant pour former une monocouche à la surface et  $K_L$  un coefficient appelé constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption. Pour obtenir les deux paramètres d'équilibre du modèle de Langmuir  $Q_{\max}$  et  $K_L$ , les droites  $1/Q_e = f(1/C_e)$  représentées sur les figures (III.16, III.17 et III.18) sont tracées à partir des points expérimentaux de l'isotherme (figure III.15), les valeurs de  $Q_{\max}$  et  $K_L$  sont déduites respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine ( $1/Q_{\max}$ ) et de la pente de la droite ( $1/Q_{\max} K_L$ ). Ces résultats ainsi que les coefficients de détermination  $R^2$  sont reportés dans le tableau III.4. Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre sont respectivement 326,562, 357,121, et 366,799 mg.g<sup>-1</sup> pour les carbones activés CAP30, CAP60 et CAP100. Le carbone activé CAP100 adsorbe une plus grande quantité de MeO. Les valeurs des constantes de Langmuir  $k_L$  reportées dans le tableau III.4 diminuent avec l'augmentation de rapport d'imprégnation. Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$  qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est favorable ou défavorable. Le facteur de séparation  $R_L$  est défini par l'équation suivante :

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

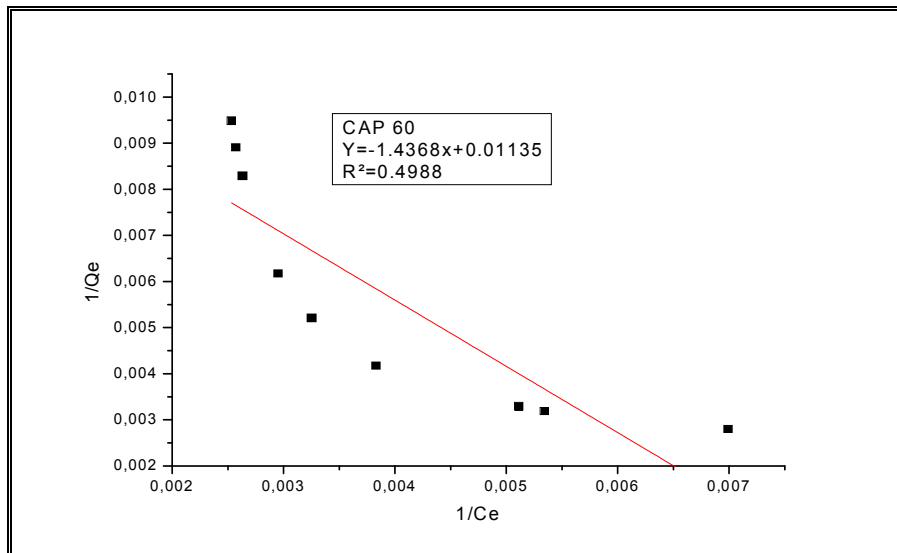
$C_0$  est la concentration initiale en corps dissous le méthylorange (mg/L) et  $k_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg). L'isotherme est défavorable lorsque  $R_L > 1$ , elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ , elle est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et elle est irréversible lorsque  $R_L = 0$ . La constante de Langmuir  $K_L$  (L/mol) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction ( $\Delta G$  en J.mol<sup>-1</sup>) qui représente la différence entre l'état initial du système (colorant libre en solution) et l'état final (colorant entièrement adsorbé). On utilise la relation :

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

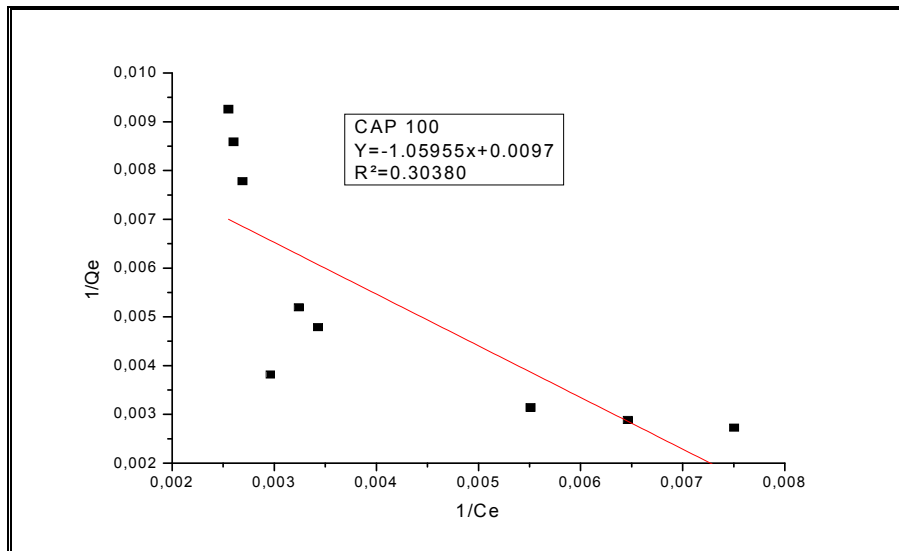
Où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $J/ (mol.K)$ ) et  $T$  la température ( $K$ ). Pour une réaction spontanée, la valeur de  $\Delta G$  est négative (l'énergie décroît au cours de la réaction). Cette valeur de  $\Delta G$  est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de l'adsorbant pour le colorant .



**Figure III.16 :** Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthylorange sur CAP30 à température 20°C.



**Figure III.17 :** Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthylorange sur CAP60 à température 20°C.



**Figure III.18 :** Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthyle orange sur CAP 100 à température 20 °C.

## 2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est défini par la relation suivante :

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

La forme linéarisée de cette relation est :

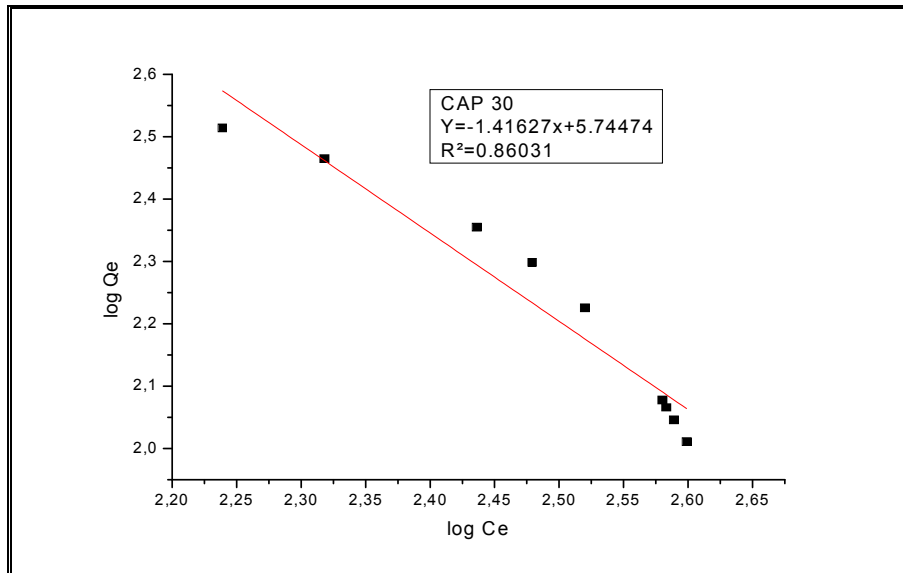
$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

Avec  $K_f$  et  $n$  les constantes de Freundlich. Elles donnent respectivement une idée sur la capacité et l'intensité d'adsorption; l'affinité de la surface avec le soluté . Les valeurs du paramètre d'intensité d'adsorption,  $1/n$ , indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

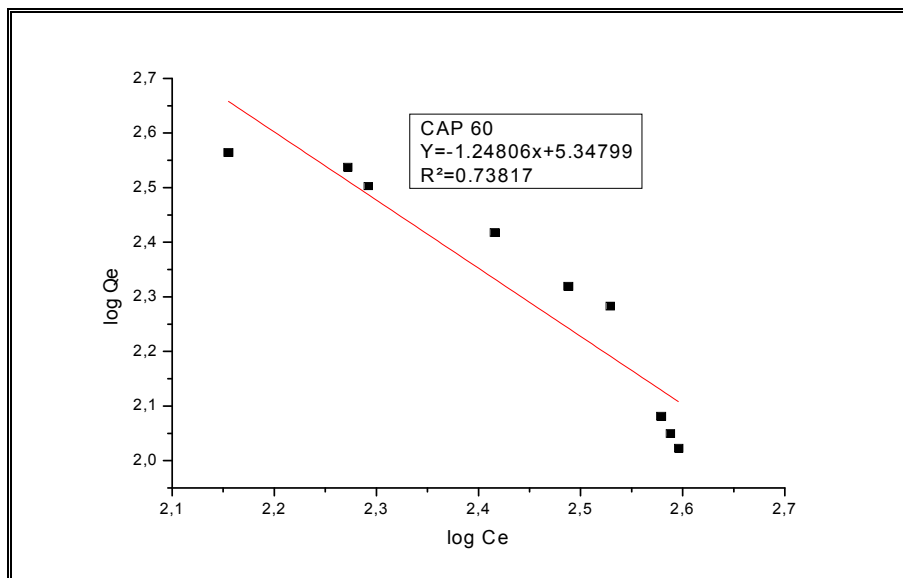
- Lorsque  $n = 1$ , l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

Et lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

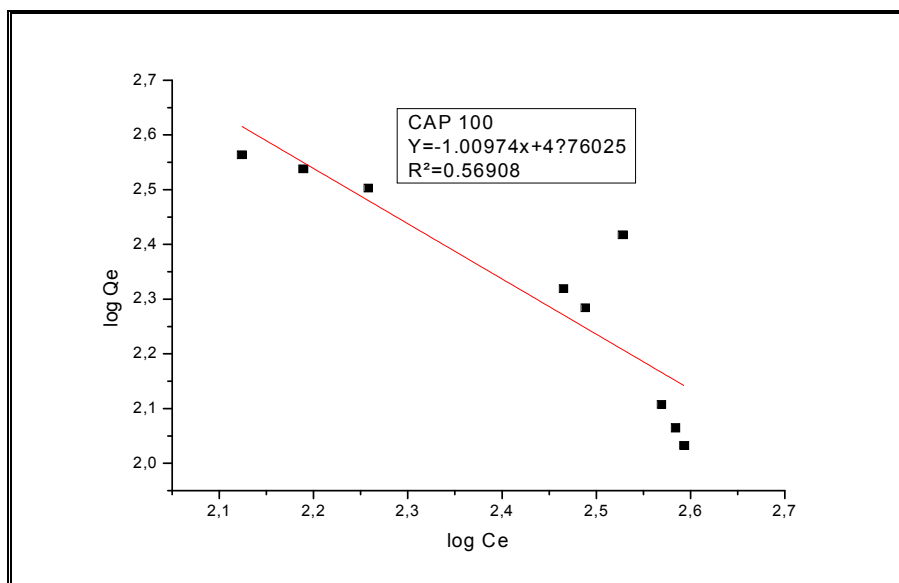
Les paramètres  $K_f$  et  $n$  sont déterminés en traçant la fonction  $\log Q_e = f(\log C_e)$ . Les droites obtenues (figures III.19, III.20 et III.21) présentent une pente égale à  $1/n$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\log K_f$ . Les constantes caractérisant de ce modèle ont été déterminées et données au tableau III.4.



**Figure III.19 :** Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange sur le CAP30 à température 20°C.



**Figure III.20 :** Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange sur le CAP60 à température 20°C.



**Figure III.21 :** Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange sur le CAP100 à température 20°C.

**Tableau III.4 :** Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption de méthylorange sur les CAPs.

Modèle	Modèle de Langmuir					Modèle de Freundlich		
Paramètre	$Q_{\text{emax}}$ (mg/g)	$k_L$ (L/mol)	$\Delta G$ (J/mol)	$R_L$ $0 < R_L < 1$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
Carbones activés								
<b>CAP30</b>	<b>326,562</b>	<b>3,9121</b>	<b>-34256,33</b>	<b><math>5,10^* 10^{-4}</math></b>	<b>0,575</b>	<b>0,0381</b>	<b>0,0777</b>	<b>0,860</b>
<b>CAP60</b>	<b>357,121</b>	<b>3,5913</b>	<b>-34047,91</b>	<b><math>5,56^* 10^{-4}</math></b>	<b>0,499</b>	<b>0,0565</b>	<b>0,0733</b>	<b>0,738</b>
<b>CAP100</b>	<b>366,799</b>	<b>2,9177</b>	<b>-33541,90</b>	<b><math>6,85^* 10^{-4}</math></b>	<b>0,304</b>	<b>0,0977</b>	<b>0,0989</b>	<b>0,569</b>

Tous les coefficients de détermination du modèle de Langmuir  $R^2$  sont supérieurs ou égaux à 0,49 sauf CAP100 indiquant que ce modèle ne reproduit pas bien les données expérimentales. Le tableau III.4 présente pour le modèle de Langmuir, le paramètre thermodynamique ( $\Delta G$ ) à la température 20 °C calculé pour les différents carbones activés CAPs. Les valeurs négatives de  $\Delta G$  pour les carbones activés étudiés CAPs indiquent la nature spontanée et thermodynamiquement favorable de l'adsorption de colorant (MO) sur les CAPs. Les valeurs de  $R_L$  sont  $5,10 \cdot 10^{-4}$ ,  $5,56 \cdot 10^{-4}$  et  $6,85 \cdot 10^{-4}$  pour tous les CAPs (pour concentration initiale de méthyle orange  $C_0 = 500$  mg./L et  $T = 20$  °C). Ces valeurs de  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption du méthylorange sur les carbones activés étudiés (CAPs) est favorable. Les figures III.16, III.17, III.18 et le tableau III.4 montrent que le modèle d'adsorption de Langmuir ne reproduit pas bien les isothermes d'adsorption des carbones activés CAPs à température 20 °C. D'après le tableau III.4, nous observons aussi que l'accord du modèle de Freundlich avec les données expérimentales n'est pas satisfaisant pour CAPs  $R^2$  (Freundlich)  $>$   $R^2$  (Langmuir), pour tous les carbones activés. Ces résultats montrent que, le méthylorange est adsorbé de manière hétérogène à l'aide d'interactions ioniques assurées par la surface des carbones activés. Les valeurs de  $Q_e$  du modèle de Langmuir augmentent avec l'augmentation de rapport d'imprégnation, confirmant de ce fait que la surface spécifique augmente. Les valeurs de paramètre d'énergie ( $\Delta G$ ) sont faibles (-34,25 KJ/mol à 33,54 KJ/mol). En conséquence, l'énergie faible de l'adsorption est caractéristique d'une adsorption physique. La capacité d'adsorption du colorant méthylorange suit l'ordre suivant pour les différents carbones activés : CAP100  $>$  CAP60  $>$  CAP30 (tableau III.4). Les capacités différentes d'adsorption peuvent être attribuées aux différentes textures de ces adsorbants. La présence de mésopores (CAP100 par comparaison avec des études antérieures) favorise l'adsorption de méthylorange puisque cette molécule n'est théoriquement adsorbable que dans les mésopores. Les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent la nature spontanée d'adsorption de méthylorange sur les carbones activés étudiés. Il convient de noter que la grandeur des valeurs de  $\Delta G$  est dans la gamme d'adsorption multicouche [58, 59] pour laquelle  $\Delta G$  est généralement supérieure à -20 KJ/mol.

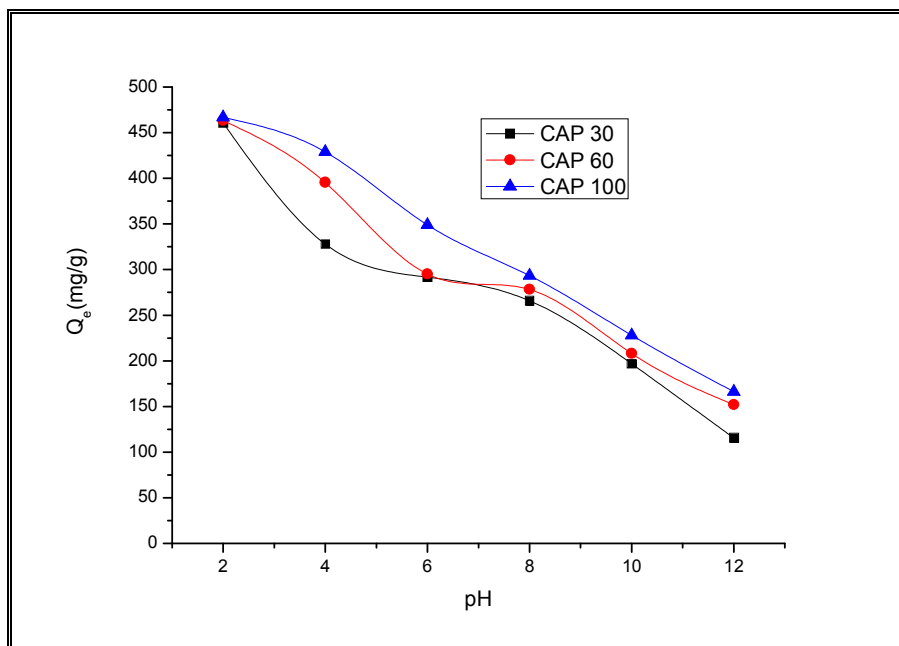
Les valeurs de  $K_f$  déterminées à partir du modèle de Freundlich augmentent avec l'augmentation du rapport d'imprégnation. Les valeurs de  $K_f$  montrent une capacité d'adsorption élevée de CAP100. Le tableau III.4 montre également que le paramètre  $n$  et  $K_f$  du modèle de Freundlich, représentant l'hétérogénéité de surface d'après la littérature  $1/n$ , s'étend de 0 à 1, c, à, d  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable pour tous les carbones activés étudiés. Cependant, la forme linéaire de l'équation de Freundlich suggère qu'il n'existe pas de

limite pour  $Q_e$  lorsque  $C_e$  augmente, ce qui est impossible physiquement. En réalité, l'équation de Freundlich n'est utilisable que pour les faibles valeurs de  $C_e$ . L'adsorption en multicouches des colorants peut aussi produire étant donné leur tendance à former des agrégats, surtout lorsque les solutions sont très concentrées. Cette forme d'adsorption complique les études, notamment lorsqu'il s'agit de faire une corrélation entre le nombre de sites créés sur l'adsorbant et la quantité de colorant adsorbé. Pour éviter ces problèmes, on peut travailler soit avec des solutions peu concentrées, soit s'assurer de la solubilisation totale du colorant.

### III.5.3. Influence du pH

Il est connu que le pH joue un rôle majeur dans les phénomènes d'adsorption, c'est pour cette raison qu'on l'a fait varier de 2 à 12, alors que la concentration initiale du méthylorange est de 500 mg/L, la vitesse d'agitation, la température, le pH et la masse de l'adsorbant sont maintenus constants. La figure III.22 ci-dessous, montre que le pH de la solution influe sur la capacité de rétention du méthylorange. Le pH du milieu aqueux est un facteur important sur l'adsorption de l'adsorbant sur l'adsorbant, parce que l'influence du pH est liée à la libération de protons  $H^+$  par le matériau et le milieu créant ainsi de nouveaux sites d'échanges et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution. Les caractéristiques chimiques d'adsorbant (MeO) et les trois adsorbants (CAP30, CAP60 et CAP100) varient avec le pH. Le pH de la solution influe sur le degré d'ionisation et de la spéciation de polluant qui par la suite conduit à une modification de la cinétique des réactions d'équilibre et les caractéristiques du processus d'adsorption. L'effet du pH initial sur l'adsorption du méthylorange par les CAPs a été étudié. Le pH a été ajusté soit avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour le milieu basique, soit en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) pour les milieux acides.

Dans la solution aqueuse le groupe sulfonate du colorant anionique ( $D-SO_3Na$ ) est dissocié et converti en ion anionique à  $pH > 3,7$ . Cela signifie que dans la plage de pH étudié, le groupe sulfonique est chargé négativement d'autre groupe peut aussi changer la charge électrique du colorant tel que le groupe azo  $-N=N-$  qui peuvent se protoner aux pH acides.



**Figure III.22:** Effet du pH de la solution sur l'adsorption de colorant. Conditions expérimentales : concentration initiale 500 mg/L en colorant ; masse de carbone activé 0,05g ; volume de la solution 50 cm<sup>3</sup> ; T=20°C

L'effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant a été étudié dans des conditions identiques pour les trois carbones activés choisis pour cette étude. Les données présentées sur la figure III.22, indiquent que l'évolution de l'adsorption avec le pH des trois carbones activés CAP30, CAP60 et CAP100 apparaît très semblable. La capacité d'adsorption de ces carbones activés montre trois domaines lorsque le pH augmente : (i) à  $2 < \text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  de chaque CAP, diminution plus forte de la quantité adsorbée, pour des pH compris dans l'intervalle (ii)  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de chaque CAP  $< \text{pH} < 9$  faible diminution de la quantité adsorbée et (iii)  $\text{pH} > 9$  diminution plus importante de la quantité adsorbée. Le comportement semblable de l'adsorption avec la variation du pH en solution a été rapporté dans la littérature .

L'évolution de l'adsorption dans le domaine (i) s'explique par le fait que le pH est inférieur au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  des carbones activés qui est d'environ ( $\sim 5$ ), ( $\sim 5,5$ ) et ( $\sim 6$ ) respectivement pour les CAPs (CAP30, CAP60 et CAP100). Dans ce cas, le carbone activé est chargé positivement (figure III.22). La molécule de colorant l'est aussi globalement et elle très polarisée car elle comporte une charge positive sur le groupe azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) (formation de liaison hydrogène avec les fonctions oxygénés) et une charge négative sur le groupe sulfonique. L'adsorption peut s'envisager par une interaction électrostatique entre le groupe sulfonique (négatif) et la charge positive du carbone activé qui est peut-être renforcée par la

polarité de la molécule de colorant (interaction entre dipôles permanents). Cette interaction va diminuer lorsque le pH augmente en tendant vers le  $pH_{PZC}$  du carbone activé car la charge de surface de ce dernier devient peu à peu nulle puis change alors de signe pour  $pH > pH_{PZC}$ . Cependant il y a une répulsion électrostatique pour des pH compris entre 5 et 9, 5,5 et 9 et 6 et 9 respectivement pour les CAPs (CAP30, CAP60 et CAP100) puisque le colorant est chargé négativement et la surface du carbone activé devient négative : la répulsion est alors renforcée et la diminution de la capacité d'adsorption lorsque le pH augmente continue dans ce domaine de pH. Par ailleurs, l'adsorption n'est pas seulement due à des interactions électrostatiques mais aussi à des interactions dispersives (forces de Van der Waals).

La forte diminution de l'adsorption pour des pH dans les domaines (iii) s'explique par la répulsion électrostatique entre la molécule de colorant (négative) et la surface de plus en plus négative du carbone activé lorsque le pH devient basique. Le changement de pente observé (Figure III.22) pour le  $pH > 9$  (domaine (iii)) particulièrement pour les carbones activés CAP30 et CAP60 est de la charge négative du colorant qui renforce la répulsion électrostatique ce qui explique la diminution des quantités adsorbées . Ces résultats indiquent que l'adsorption du colorant sur les trois carbones activés est essentiellement de nature électrostatique . La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du pH. La figure III.22 montre aussi une évolution très similaire de la capacité d'adsorption en fonction du pH pour le carbone activé CAP100. Dans ce carbone activé, le  $pH_{PZC}$  diffère des autres carbones activés ( pour CAP100  $pH_{PZC}=5,67$ ). Du fait que le  $pH_{PZC}$  est décalé vers des pH légèrement acide, la forte répulsion électrostatique qui intervient pour  $pH > pH_{PZC}$  (les adsorbants sont chargés négativement et la molécule de colorant est chargée négativement) produit une forte réduction de l'adsorption de colorant aux conditions fortement basiques. Le carbone activé peut également interagir avec les molécules de colorant par l'intermédiaire de la liaison hydrogène et des mécanismes hydrophobes - hydrophobes .

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude du processus d'activation en utilisant un matériau d'origine végétale dur « plante de Marrube Blanc », il s'agit de l'étude de rendement de production.

Dans la deuxième partie nous avons mis l'accent sur l'étude de la nature chimique de la surface et la texture des trois charbons activés.

Nous avons réalisée cette étude au moyen de :

I) L'analyse de la surface en utilisant la caractérisation chimique suivantes :

pH des charbons actifs ; pH du point de charge nulle (pHPZC) ; Groupes fonctionnels de surface ; titrage de ((BOEHM)) ; la perte de masse et l'analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) ; Analyse Thermogravimétrique (ATG) ; Test de l'indice du colorant bleu de méthylène (BM) et Test de l'indice d'iode.

Ces méthodes ont permis de déterminer des variations de comportement des charbons activés obtenus pour différents rapports d'imprégnation et d'identifier les groupements fonctionnels responsables de ce comportement.

Nous avons montré que le traitement thermique à 450°C de plante Marrube Blanc imprégné par l'acide phosphorique conduit à la formation de charbons activés dont la texture poreuse et la chimie de surface peuvent être aisément contrôlées en faisant simplement varier le rapport d'imprégnation.

Dans la troisième partie avant d'étudier la possibilité d'éliminer le colorant anionique (acide), Méthyle Orange présent en solution aqueuse, par adsorption sur des charbons activés préparés à partir de la plante de Marrube Blanc, nous avons déterminé les performances pour l'élimination de ce colorant,

L'élimination de colorant Méthyle Orange à pH = 4 dépend essentiellement des caractéristiques texturales des carbones activés qui varient en fonction du rapport d'imprégnation phosphorique. Les différentes capacités des charbons activés suivent l'ordre suivant : CAP100 > CAP60 > CAP30. Ce classement suit le rapport d'imprégnation phosphorique car le Méthyle Orange s'adsorbe préférentiellement dans les mésopores qui sont accessibles à cette molécule (CAP 100).

Le modèle de Langmuir généralement, possède un meilleur coefficient de corrélation que le modèle de Freundlich à la température étudiée (20 °C) pour tous les charbons actifs. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'adsorption du colorant Méthyle Orange. ont été déterminée par les simulations du modèle de Langmuir indiquent la nature spontanée

d'adsorption et qu'il s'agirait plutôt d'une physisorption monocouche (énergie faible).

Les résultats ont indiqué que l'équation de pseudo second-ordre a fourni la meilleure corrélation pour les données d'adsorption obtenus.

La capacité d'adsorption des charbons actifs est très sensible aux variations du pH et des transitions dans le régime d'adsorption, dues aux interactions électrostatiques, qui ont été observées aux pHs correspondants aux changements d'espèce ionique de la molécule de colorant ( $\text{pH} = \text{PK}_{\text{ai}}$  du colorant) et aussi en fonction de la polarité de surface du charbon actif, ( $\text{pH} > \text{pHPZC}$ ) la surface de charbon actif est chargée négativement et  $\text{pH} < \text{pHPZC}$  la surface de charbon actif est chargée positivement.

Il a été constaté que le pH de solution change rapidement pendant les 30 minutes initiales et, ensuite reste presque constant avec le temps. La variation de pH est gouvernée par les équilibres chimiques entre les surfaces des charbons actifs légèrement acides et la solution aqueuse et il est proche du pH des charbons actifs utilisés dans l'eau. Cela signifie que l'adsorption de colorant n'a pas d'effet sur le pH de la solution

# **Références**

## **Bibliographiques:**

## Références Bibliographiques:

- [1].Mckay G., Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon, *J. chem. Techno bitechnol*, 1982,32, p.759-772.
- [2].Mckay G.,Waste colour removal from textile effluents, *Am dyestuffs Rep*, 1979, 68, p.29-34.
- [3] Djelloul A. Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), Thèse de Magister.2009 -2010.
- [4] Lamri N. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 02/12/2010.
- [5] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [6] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre,charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaidr-Biskra, Juin 2014.
- [7] Zawlotzki G E. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application a la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24/9/2004.
- [8] Chebli D. Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé D'oxydation Avancée Et Un Traitement Biologique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas,18/02/2012.
- [9] Ben Aissa A. Etude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine-,2010/2011.
- [10] Guettari S. Benkhatou K. Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les

Procèdes D'oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf-, 2013/2014.

[11] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, l'université Paris-Est et Tunis el Manar, 12/12/2008.

[12] Bengrine A. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, Mémoire de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2011.

[13] Ben Mansour H. Boughzalaa O. Dridic D. Barilliera D. Chekir-Ghedirab L. Mosratia R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRI BLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238, 2010.

[14] Reffas A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine-, 5/12/2010.

[15] Boulal A. Bouachema M. Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2013/2014.

[16] Industrie textile, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Commission Européenne, Novembre 2002. PDF

[17] Lemlikchi W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou-, 31/10/2012.

[18] BENDOU S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université M'hamed Bougara-Boumerdes-, 12/2009.

[19] Chloé B. Les Colorants Artificiels Dans Les Denrées Alimentaires Destinées Aux

Enfants, Travail de Maturité, Le 7/11/2011.

[20] Hemsas S. Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisent. Etude dynamique, Mémoire de Magister, Université M'Hamed

Bougara,-Boumerdes-, 2008.

[21] Koprivanac N. Bosanac G. Grabaric Z. Papic S. Treatment of wastewater from dye industry, Environ, Technol, 14, B85-390, 1993.

[22] Sanacha A. O'Ryan R. Perez O. the removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case, Interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management, (Proceedings of the Santiago Symposium, September 1998), IAHS publ. 260, pp, 17-25, 2000.

[23] Zhenwang L. Zhenluc L. Jranjan L. The pt dye molecular structure and its chromophoric lumnescences mechanisme, 15<sup>th</sup> word conference on non-destructive testing 15-21 october 2000, rome.

[24] N. Sedira. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister (2013), p 30.

[25] [http://fr.wikipedia.org/w/index.php title=Charbon actif&oldid=75679853](http://fr.wikipedia.org/w/index.php%20title=Charbon%20actif&oldid=75679853).

[26] C.E. Chitour. Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide vo2, édition O.P.U, Alger, (1992).

[27] H. Montacer. Contribution à l'étude du devenir de la Therbutylazine dans le sol et l'eau. These de doctorat d'état (1999).

[28] N. J. Senesi. The science of the total environnement, (1992), pp 63-76, 123-124.

[29] E. Koller. Aide-mémoire, génie chimique, 2ème édition Dunod, (2005), pp 364-366, 374-375.

[30] R. Cherraye. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire de master (2012), p 4.

[31] L.M. Sun, F. Meunier, Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, Adsorption

Aspects théoriques, centre français, p J2730-3.

- [32] F. Mekhalif. Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de magistère (2009).
- [33] F. Berné, J. Cordonnier. Traitement des eaux, édition technip, (1991), p 193.
- [34] R. C. Bensal, J-B. Donnet, F. Stoeckly. Active carbon, marcel dekker inc (1988).
- [35] W. Stumm, J.J. Morgan. Aquatic chemistry, Wiley- interscience, John Wiley et Sons, 2nd edition (1981).
- [36] R. Desjardins. Le traitement des eaux. 2ème édition revue et améliorée, édition de l'Ecole polytechnique de montréal (1990).
- [37] N. Bouziane. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magister en Chimie, Université mentouri de constantine (2007), pp 4-5,16.
- [38] F. Edeline. L'épuration physico-chimique de l'eau. 4ème édition, CEBDOC Tec & Doc, Paris (1998).
- [39] J. Jr. Weber. Adsorption in physicochemical process for water quality control, Weley interscience, N Y, Chap 5, (1972) , pp 199-259.
- [40] H. Yuh-Shan. Review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, Scientometrics, vol 59, no 1, (2004), pp 171-177.
- [41] G. McKay, Ho YS. Pseudo-second-order model for sorption processes, process biochemist, (1999), pp 34-45.
- [42] C. Manole Crenga. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2009).
- [43] S. Lian-Ming, M. Francis. Traité Génie des Procédés, technique de l'ingénieur, vol JB2, adsorption Aspects théoriques, centre français, J2730, J 2731, mars 2009 pp 3,4,8,.

- [44] K. Philippe. Zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes, Thèse de doctorat(2011), pp 3-4.
- [45] A. Benarima, M. Kouadri .Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'oeufs. Mémoire de master académique (2017), p12.
- [46] S. Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse, (2007).
- [47]M. Clause. Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat (2008).
- [48] D. Tadjia. Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, Thèse de magister (2011), pp 3-10
- [49] S. M. Monacha et al. Porous carbon, vol 28, 2003, pp 335- 348.
- [50] N .Yahiaoui. Etude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magistère (2012).
- [51] C.Cadrot. Génie de l'environnement, les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques, cours et problèmes résolus, ellipses, (1999), pp 89-90.
- [52] T.G Lamond, H. Marsh. The surface properties of carbon II, III, carbon(1), (1964), pp 281-30.
- [53] C.T.Hsieh, H.Teng. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated in aqueous solutions, carbon (38), (2000), p 863.
- [54] F. Edeline. L'épuration physico-chimique des eaux, théorie & technologie, 3eme édition, (1996), pp 262-263.
- [55] M. Moll, N. Moll. Additifs alimentaires et auxiliaires technologiques, 2eme édition, (1998), p 157.
- [56] F. Versini. Le charbon de bois activé, rouge et vert édition, (1991).

- [57] Nîmes. Épuration digestive lors des intoxications digestives, (1992).
- [58] B. Bestani. Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badais de Mostaganem (2005).
- [59] M. Salah, préparation et caractérisations d'un charbon actif à partir d'un bitume d'origine pétrolière activation par voie chimique. Mémoire de master en chimie (2011), p18
- [60] [http://www.memoireonline.com/11/13/7701/m\\_L-utilisation-industrielle-du-charbon-actif4.html](http://www.memoireonline.com/11/13/7701/m_L-utilisation-industrielle-du-charbon-actif4.html) 2015 .
- [61] Young. Encyclopedia of Chemical Technology 17, Nuts, Kirk-Othmer (1996), pp 521-579.
- [62] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. Carbon 32, 4, Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis (1994), pp 693-702.
- [63] A. Lambiotte. Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent 2, (1942), pp 289,917.
- [64] V. H. Blucher, D. Ruiter. Process for producing granulated activate carbon. US Patent 5, (1999), p 977.
- [65] H .Teng, and Wang. Preparation of porous carbons from phenolformaldehyde resins with chemical and physical activation, Carbon 38, (2000), pp 817-824.
- [66] M.PM. Whittaker, L.I. Grindstaff. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder, US Patent 3, (1974), pp 218,822.
- [67] C.L. Teng, F-S. Wang. Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor, US Patent 5, (1999), pp 484, 976.
- [68] N.R.Khalili, H.Arastoopour, L.K. Walhof. Synthesizing carbon from sludge, US Patent 6, (2000), pp 30,922.

- [69] A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Dermination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Journal of Hazardous Materials, B119 (2005), pp 189-194.
- [70] L. B. Khalil. Adsorption Sci. And Technol., Vol.17, No 9, (2004).
- [71] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. Carbon 23, 1, (2005), pp 19-24.
- [72] J. Laine, A. Calafat. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium, Carbon 29, (1991), pp 949-953.
- [73] H.M. Mozammel, O.Marsahiro. Activated charcoal from coconut shell using ZnCl<sub>2</sub> activation. Biomass and Bioenergy 22, (2002), pp 397-400.
- [74] F.J. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation, An overview. Carbon 30, (1992), pp 1111-1118.
- [75] M. Ahmadena, W.E Marshall, R.M. Rao. Granular activated carbons from agricultural by-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining, Baton Rouge LSU Ag Center Bulletin, (2001), p 809.
- [76] R.Shawabkeh, D.A.Rackstraw, R.K. Bhada. Activated Carbon feedstock. US Patent 6, (2001), pp 225,256.
- [77] E. Demirbas, M. Kobya, M.T. Sulak, Adsorption kinetics of a basic dye from aqueoussolutions onto apricot stone activated carbon, Bioresource technology 99, (2008), pp 5368-5373
- [78] M. Soleimani, T. Kaghazchi. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of olives stones – An agricultural waste, Bioresource Technology 99, (2008), pp 5374-5383

[79] M. Auta, B.H. Hameed. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical engineering journal* 237, (2014), pp 352-361

[80] **Ali Boutlelis Djahra, Ouahiba Bordjiba et Salah Benkherara, 2011.** Activité antibactérienne des flavonoïdes d’une plante médicinale spontanée *Marrubium vulgare* L. de la région d’El Tarf (Nord-Est Algérien)

[81] **Boudjelal Amel. 2013** Extraction, identification et détermination des activités biologiques de quelques extraits actifs de plantes spontanées (*Ajuga iva*, *Artemisia herba alba* et *Marrubium vulgare*) de la région de M'Sila, Algérie

## Résumé :

Des carbones activés ont été fabriqués par l'activation thermochimique à 450 °C du plante de Marrube blanc pour différents rapports d'imprégnation d'acide phosphorique : 30, 60, et 100 % en masse. Ces carbones activés ont été caractérisés pour leur chimie de surface, neutralisation sélective" titrage de Boehm", mesure du point de charge nulle  $pH_{PZC}$ , et test d'indice de bleu de méthylène et test d'indice d'iode.

Les carbones activés fabriqués à partir du plante de Marrube blanc de surfaces légèrement acides ( $pH_{PZC} \sim 6$ ) ont testé pour leurs propriétés d'indice de bleu de méthylène et test d'indice d'iode.

Des expériences d'adsorption ont été effectuées en fonction du pH de milieu entre 2 et 12, du temps de contact et de la concentration en colorant anionique «méthylorange». Une loi de deuxième ordre est bien adaptée pour simuler les cinétiques d'adsorption du colorant sur les carbones activés. Les isothermes d'adsorption du colorant «méthylorange » ont été étudiées à une température de 20 °C. Le modèle de Langmuir typique d'une adsorption monocouche est celui qui reproduit le mieux les isothermes d'adsorption expérimentales.

Les différentes capacités d'adsorption des carbones activés suivent l'ordre suivant :  $CAP100 > CAP60 > CAP30$  ce qui indique que le colorant anionique «méthylorange » s'adsorbe préférentiellement dans les mésopores qui sont accessibles à cette molécule. La capacité d'adsorption des carbones activés CAP30, CAP60 et CAP100 est très sensible aux variations du pH et des transitions dans le régime d'adsorption dues aux interactions électrostatiques observées aux pHs correspondants aux changements d'espèce ionique de la molécule de colorant et aussi en fonction de la polarité des sites de surface du carbone activé

**Mots clés :** Plante de Marrube blanc ; Carbones activés par  $H_3PO_4$  ; Chimie de surface ; Porosité ; Adsorption de colorant anionique.

## ملخص

في هذه الدراسة قمنا بتحضير فحوم منشطة بواسطة التنشيط الحراري الكيميائي عند درجة حرارة 450 °C لنبتة المريوث الأبيض بنبليها بنسب مختلفة من حمض الفوسفوريك (30, 60, 100 %) بالكتلة هذه الفحوم المنشطة المحضرة مُيزت بسطوحها الكيميائية، التعديل الانتقائي، معايرة " بوهم " وقياس درجة الحموضة لنقطة الشحنة المعدومة (PHPZC) وكذا ببنييتها المسامية عن طريق دليل أزرق المثل ودليل اليود، الفحوم المنشطة المحضرة انطلاقاً من نبتة المريوث الأبيض ذات الأسطح قليلة الحمضية بتجارب درجة الحموضة تقريبا تساوي (6)، تجارب الامتزاز اجريت لهابدلالة

الوسط بين 2 و 12، زمن الاتصال وتركيز الملون الأنثوني ( المثل البرتقالي)، قانون الدرجة الثانية مناسب تماما لمحاكات أو تشبيه حركات امتزاز الملون المثل البرتقالي. متساويات درجة للامتزاز درست في درجة حرارة 450م°. نموذج لغمير نوعي للامتزازات التجريبية متساوية الدرجة. أفضل ساعات الامتزاز المختلفة للفحوم المنشطة تتبع الترتيب التالي:

CAP30 > CAP60 > CAP100. هذا يدل ان ملون المثل البرتقالي يفضل الامتزاز في المسامات المتوسطة القابلة لهذا

الجزئي.

سعة امتزاز الفحوم المنشطة CAP30 و CAP60 و CAP100، حساسة للغاية للتغيرات في درجة الحموضة والانتقال في نظام الامتزاز بسبب التفاعلات الإلكتروستاتيكية التي لوحظت في الأس الهيدروجيني المقابلة لتغيرات الأنواع الأيونية لجزئي الصبغة وأيضًا حسب قطبية مواقع سطح الكربون المنشط

**الكلمات المفتاحية** نبتة المربوث الابيض، فحوم منشطة بحمض الفوسفوريك، كيمياء السطح، المسامية، امتزاز الملون الأنثوني.

## Abstract:

Activated carbon were prepared by thermochemical activation at 450 °C of the White marrube plant for different impregnation ratios of phosphoric acid : 30, 60 and 100 % by mass. These activated carbons were characterized for their surface chemistry by, selective neutralization « Boehm titration », pH measurements of the point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>), methylene bleu index and iodine index test.

Activated carbons fabricated from White marrube plant of slightly acid surfaces (pH<sub>PZC</sub> ~ 6) were tested of their property of the Methylene bleu index and iodine index.

The adsorption experiments were carried out according to the pH of medium between 2 and 12, the contact time and the concentration of anionic «methylorange» dye.

A law of second order is well adapted to simulate the kinetics of dye adsorption on activated carbon. The adsorption isotherms of the dye «methylorange » were studied at a temperature 20 °C. The Langmuir model a typical monolayer adsorption, which reproduces the best experimental adsorption isotherms.

The different adsorption capacities of activated carbons follow the following order CAP100 > CAP60 > CAP30 indicating that the anionic dye «methylorange » preferably adsorbed in the mesopores which are accessible to this molecule.

The adsorption capacity of the activated carbons CAP30, CAP60 and CAP100 is very sensitive to the pH variation and the transition in the adsorption mode due to electrostatic interactions observed at pH<sub>s</sub> corresponding to the changes of ionic species of the dye molecule and also depending on the surface sites polarity of the activated carbon.

**Keywords:** White marrube plant; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated carbons ; Surface chemistry; Porosity ;

Anionic dye adsorption.