

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LARECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1
UFAS (ALGERIE)

MEMOIRE

Présenté à La faculté de Technologie
Département de génie des procédés
Pour l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option: Génie Chimique

Par

M^{lle}:Benamraoui Faouzia

THEME

*Elimination des colorants cationiques par des
charbons actifs synthétisés à partir des résidus de
l'agriculture.*

Soutenu le: -- / -- / 2014 devant un Jury composé de:

Mr. B. DJELLOULI	Prof à l'université de Sétif	Président
Mr. M. BOUTAHALA	Prof à l'université de Sétif	Rapporteur
Mr. S. NACEF	Prof à l'université de Sétif	Examineur
M ^{me} H.BOUDIAF	MC.A à l'université de Sétif	Examineur

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie **Dieu** pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.

Mes remerciements spéciaux vont au professeur **Boutahala Mokhtar** mon encadreur de mémoire pour sa gentillesse, pour ses conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans mon travail. J'exprime également ma gratitude au **Dr. M^{me} Hassina Zaghouane-Boudiaf** pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail, pour ses conseils judicieux et de sa participation au jury comme examinateur.

Je remercie le **Pr. Djellouli Brahim** pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.

Je remercie également le **Pr. Nacef Seci** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Merci à toute ma famille et surtout mes parents, merci à mon mari, merci à tous qui m'aide sans exception. Je les remercie pour leur soutien permanent.

J'adresse mes remerciements également à tous membres de laboratoire LPGC, chercheurs, techniciens et ingénieurs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Enfin, je remercie, tous mes amis et mes collègues, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Liste des tableaux

Tableau I-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	6
Tableau I-2: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration de textile...	7
Tableau I-3: caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	12
Tableau I-4: La production agricole dans quelques pays (Ton/ année).....	20
Tableau II-1: L'humidité, le taux de cendre et l'indice d'iode des matériaux bruts et des charbons actifs étudiés.....	34
Tableau II-2: les points isoélectriques et les fonctions de surface.....	37
Tableau II-3: Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des différents matériaux.....	43
Tableau II-4: propriétés texturales obtenues par des études d'adsorption/désorption de N ₂ sur les charbons actifs.....	49
Tableau III-1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène et du Vert Brillant.....	56
Tableau III-2: les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BM sur les NOA et NNA.....	66
Tableau III-3: résultats des modèles de PPO et PSO non linéaire et linéaire de cinétique de l'adsorption du BM et du VB en fonction de la concentration initiale.....	73
Tableau III-4: résultats des modèles d'Elovich et la diffusion intraparticule de cinétique de l'adsorption du BM et du VB en fonction de la concentration initiale.....	74
Tableau III-5: les résultats de la modélisation des isothermes des NOA et NNA.....	81
Tableau III-6: quelques formes modifiées des résidus de l'agricole et ses capacités d'adsorption du BM et du VB.....	84

Liste des figures

Figure I-1: Représentation schématique des différents types de pores.....	13
Figure I-2: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.	14
Figure I-3: diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.....	16
Figure I-4: Une feuille de graphène.....	17
Figure I-5: Représentation schématique des microstructures du charbon actif.....	17
Figure I-6: structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm.....	18
Figure I-7: représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse, d'après Radovic et coll.....	19
Figure II-1: Protocoles d'activation des sous produits de l'agriculture.....	32
Figure II-2: points isoélectriques des adsorbants avant et après activation. (m=50mg, V=50ml, vit=250tr/min et t=24h).....	36
Figure II-3: l'analyse thermique (ATG/DTG) sous air pour les NOBr, NNBr et NABr.....	38
Figure II-4: Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux bruts et de différents charbons actifs préparés.....	40
Figure II-5: spectres IR des matériaux bruts et des charbons actifs étudiés.....	42
Figure II-6: les isothermes d'adsorptions-désorptions de N ₂ sur les NOH, NOZn, NONa, NNH, NNZn et NNNa.....	45
Figure II-7: Distribution de la taille des pores des noyaux d'olives activés.....	49
Figure III-1: Structures chimiques (a) bleu de méthylène, (b) vert brillant.....	56
Figure III-2: Spectres d'absorption en UV-visible des (a) BM, (b) VB et (c) mélange.....	57
Figure III-3: Cinétique d'adsorption du BM et du VB en fonction de la nature de l'adsorbant pour même concentration en BM et VB. (m=50mg, V=50ml, pH _{BM} =6, pH _{VB} =4, C=110mg/l et vit=250tr/min).....	59
Figure III-4: la cinétique en fonction de la concentration initiale du BM et du VB sur NOH et NNH (m=50mg, V=50ml, pH _{BM} =6, pH _{VB} =4, T=24°C et vit=250tr/min).....	60
Figure III-5: effet du pH sur l'adsorption du BM et du VB par les NOH et NNH. (m=50mg, V=50ml, T=24°C, C=100mg/l et vit=250 tr/min).....	62
Figure III-6: effet de la masse des NOA et NNA sur l'adsorption du BM et du VB. (pH _{BM} = 6, pH _{BV} =4, C=100mg/l, T=24C°, V=50ml et Vit=250tr/min).....	63

Figure III-7: effet de la température sur l'adsorption du BM et du VB par NOA et NNA. ($pH_{BM}= 6$, $pH_{VB}= 4$, $C_{BM}= 90\text{mg/l}$, $C_{VB}=110\text{mg/l}$, $V=50\text{ml}$ et $V_{it}=250\text{tr/min}$).....	64
Figure III-8: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le BM sur NOA et NNA.....	65
Figure III-9: représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du VB en fonction de la concentration pour NOA et NNA, le modèle de pseudo-second-ordre- fit non linéaire.....	69
Figure III-10: représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du VB en fonction de la concentration pour NOA et NNA, le modèle de pseudo-second-ordre fit linéaire.....	70
Figure III-11: représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du VB en fonction de la concentration pour NOA et NNA, le modèle de diffusion intraparticule.....	71
Figure III-12: représentation graphique des isothermes de l'adsorption du BM et du VB sur les noyaux d'olive et de nèfle avant et après activation ($pH_{BM}= 6$, $pH_{VB}= 4$, $m=50\text{mg/l}$, $V=50\text{ml}$ et $V_{it}=250\text{tr/min}$)... ..	75
Figure III-13: modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du BM et du VB sur NOA et NNA.....	79
Figure III-14: modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du BM et du VB sur NOA et NNA.....	80
Figure III-15: modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du VB sur NOA et NNA.....	83

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....1

Références bibliographiques de l'introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Introduction	5
I.1. Les colorants synthétiques	5
I.2. Généralités	5
I.3. Classification des colorants	6
I.4. Procédés d'élimination des colorants	7
I.4.1. Procédés chimiques.....	7
I.4.1.1. Les procédés d'oxydation classique	7
I.4.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)	8
I.4.2. Procédés physicochimiques	9
I.4.2.1. La coagulation-précipitation	9
I.4.2.2. Les techniques membranaires	9
I.4.2.3. L'échange d'ions	10
I.4.2.4. L'adsorption	10
I.5. définition de l'adsorption	10
I.5.1 Types d'adsorption	11
I.5.1.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)	11
I.5.1.2. L'adsorption physique (ou physisorption)	11
I.5.2. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant	11
I.6. Les adsorbants : propriétés générales	12
I.6.1. Principaux types d'adsorbants	12
I.6.2. Les propriétés des adsorbants	13
I.6.2.1. Structure poreuse	13
I.6.2.2. La surface spécifique	14

I.6.3. Le charbon actif comme adsorbant	14
I.6.3.1. La carbonisation	15
I.6.3.2. L'activation	15
I.6.4. Structure interne du charbon actif	17
I.6.5. Chimie de surface d'un charbon actif	17
I.7. Les déchets d'origine agricole.....	19
I.8. Le charbon actif et l'adsorption.....	20
Références bibliographiques du chapitre I	

Chapitre II : synthèse et caractérisation des matériaux

II. Introduction.....	29
II.1. Origine des matériaux bruts.....	29
II.2. Préparation des charbons actifs.....	29
II.2.1 Purification.....	30
II.2.2. Activation.....	30
II.2.2.1. Activation avec le chlorure de zinc	30
II.2.2.2. Activation avec l'acide phosphorique	31
II.2.2.3. Activation avec l'hydroxyde de sodium	31
II.3. Caractérisation des adsorbants	31
II.3.1. Analyse physico-chimiques.....	33
II.3.1.1. La teneur en humidité	33
II.3.1.2. Le taux de cendre	33
II.3.1.3. Indice d'iode	34
II.3.1.4. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})	35
II.3.1.5. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm	37
II.3.2.1. La thermogravimétrie (ATG)	38
II.3.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	39
II.3.2.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	41
II.3.3. Mesures texturales.....	44
II.3.3.1. Procédures expérimentales.....	44

II.3.3.2. types d'isotherme.....	44
II.3.3.2.1. Application de la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller).....	45
II.3.3.1.2. Estimation des surfaces externes (t plot de De Boer).....	47
II.3.3.1.3. Volume poreux total (règle de Gurvitch).....	48
II.3.3.1.4. Distribution de rayon des pores.....	48
II.4. Résultats et discussions.....	49
II.5. Conclusion.....	50
Références bibliographique du chapitre II	

Chapitre III: Adsorption des colorants sur les charbons actifs.

III.1. Introduction.....	55
III.2. Caractéristiques des colorants	55
a-Bleu de méthylène.....	55
b-Vert brillant.....	55
III.2.1. Spectres d'absorption en UV-visible.....	56
III.2.2. Préparation des solutions de colorants BM et VB.....	57
III.3. Courbes de calibration.....	57
III.4. Essais d'adsorption des colorants.....	58
III.4.1. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants, cinétique en fonction de la concentration initiale.....	58
III.4.2. Influence du pH.....	61
III.4.3. Influence de la masse.....	62
III.4.4. Influence de la température.....	64
III.4.5. Les paramètres thermodynamiques.....	65
III.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	66
a- Le modèle de pseudo premier ordre(PPO).....	67
b- Le modèle pseudo-second-ordre (PSO).....	67
c-Modèle d'Elovich.....	68
d-Le modèle de diffusion intraparticule.....	68
III.6. Isothermes d'adsorption du BM et du VB par les charbons actifs étudiés.....	74

III.6.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	76
a- Modèle de Langmuir.....	76
b- Modèle de Freundlich.....	77
c-Modèle de Langmuir-Freundlich.....	78
d-Modèle de Redlich-Peterson.....	78
III.7. Conclusion.....	84
Références bibliographique du chapitre III	
Conclusion général.....	90

Introduction générale

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1]. L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [2,3] donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... [4].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [5].

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières

années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : peau de pomme [6], les noyaux des dattes [5], les noyaux d'olives [7,8], les noyaux de pêche [9], les épis de maïs [10], les grains de café [11] et le marc de café [12,13], les déchets de thé [14], la bagasse [15], la coquille de noix de coco [16] et les noyaux d'abricot [17]... avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial [18].

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

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique sur les colorants, le processus d'adsorption et le charbon actif, puis sur les différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui relatifs aux charbons actifs préparés à partir des déchets de l'agriculture et leurs applications dans le domaine de l'adsorption des colorants.

Dans le deuxième chapitre de ce travail, nous présenterons tout d'abord la description du mode de synthèse des charbons actifs par la méthode d'activation chimique avec différents agents chimiques puis la caractérisation physico-chimique, structurale, spectroscopique et texturale des différents adsorbants.

L'étude expérimentale de l'adsorption des colorants cationiques (bleu de méthylène et vert brillant) sur les charbons actifs synthétisés fera l'objet du troisième chapitre. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, la masse de l'adsorbant, la température, et la concentration du milieu. Ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption et nous terminons par une conclusion générale.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] V.K. Gupt, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [3] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 (2005) 219–238.
- [4] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. of Envir. Chem. Engin.* 1 (2013) 629-641.
- [5] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. *Flui. Phas. Equil.* 317 (2012) 9-14.
- [6] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *Carbon* 39 (2001) 1103-1116.
- [7] M. Berrios, M. Martin, A. Martin. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 780-784.
- [8] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marin, D. Fairén- Jiménez, C. Moreno-castilla. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous Mesoporous Mater.* 92 (2006) 64-70.
- [9] A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies, *Dyes Pigments*, 76 (2008) 282 -289.
- [10] A.-N.A. El-Hendawy, S.E. Samara, B.S. Girgis. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects.* 180 (2001) 209–221.

- [11] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70 (2003) 779-784.
- [12] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, A.Ch. Mitropoulos. Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chem. Eng. J.* 189 (2012) 148-159.
- [13] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . *J. Hazard. Mater.* B119 (2005) 189-194.
- [14] E. Yagmur, M. Ozmak, Z. Aktas. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave, energy. *Fuel*. 87 (2008) 3278–3285.
- [15] M. Valix, W.H. Cheung, G. McKay. Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*. 56 (2004) 493–501.
- [16] J. Laine, A. Calafat, M. Labady. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated. *Carbon* 27 (1989) 191-195.
- [17] O.Yunus, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater. B* 137 (2006) 1719-1728.
- [18] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction

L'adsorption, est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination des colorants dans les réseaux des eaux usées. Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, sont relativement chers et par conséquent ces matériaux sont peu accessibles à grande échelle. Au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en ce qui a trait à leur utilisation en traitement d'eaux, a constitué un important sujet de recherche. En effet, d'énormes quantités de déchets sont généralement disponibles au niveau des exploitations agricoles et des installations agroindustrielles de nombreux pays, où notamment *les résidus de l'agriculture* représentent une part importante.

I.1. Les colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

I.2. Généralités

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [1]. **Le tableau I-1** donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [2].

Tableau I-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes [1].

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

I.3. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [3].

Classification chimique

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

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. Dans le **tableau I-2** on représente les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile

Tableau I-2 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [4].

classe de colorant	description
acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosoluble
réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

I.4. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique :

I.4.1. Procédés chimiques

I.4.1.1. Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [5].

- ***L'hypochlorite de sodium***

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit [6], notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organo-chlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

- ***L'ozone***

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [7].

- ***Le peroxyde d'hydrogène***

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer [6]. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

I.4.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [7].

- ***Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton***

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [6].

- **Procédés d'oxydation avancée électrochimique**

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [8].

- **Procédés d'oxydation avancée photochimique**

La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [7].

I.4.2. Procédés physicochimiques

I.4.2.1. La coagulation-précipitation

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} [9]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine.

I.4.2.2. Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [10,11] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

I.4.2.3. L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [8].

I.4.2.4. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [12].

I.5. définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [1]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I.5.1 Types d'adsorption

I.5.1.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [13]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [14].

I.5.1.2. L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [13]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [15]. La physisorption est rapide et réversible.

I.5.2. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [16,17].

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté.

Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

I.6. Les adsorbants : propriétés générales

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A coté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [18]. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à 100 m².g⁻¹ et pouvant atteindre quelques milliers de m².g⁻¹[19]. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm.

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [20].

I.6.1. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le **tableau I-3**.

Tableau I-3: caractéristiques des principaux adsorbants industriels [21].

adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.6.2. Les propriétés des adsorbants

I.6.2.1. Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (**Figure I-1**).

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

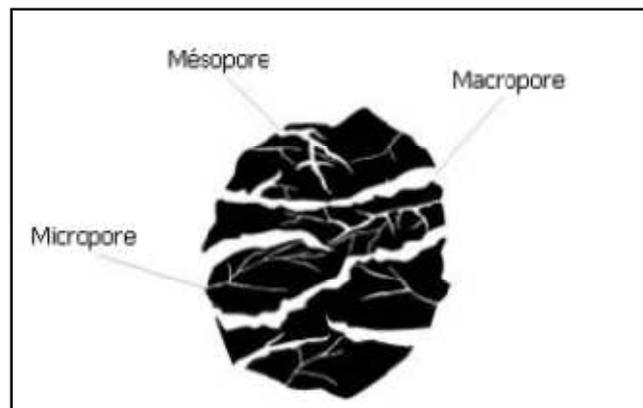


Figure I-1: Représentation schématique des différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mesopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [19].

I.6.2.2. La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant **Figure I-2**.

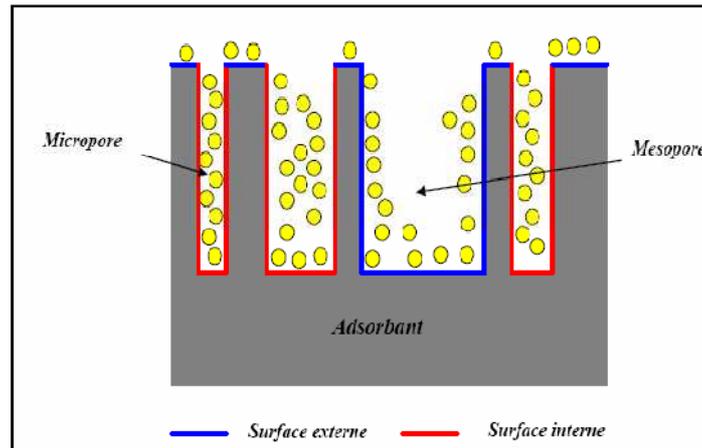


Figure I-2: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.

La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [22].

I.6.3. Le charbon actif comme adsorbant

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [23] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [24]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur

(matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...ect). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, *les résidus d'agricultures* sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [7]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [24], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

I.6.3.1. La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [6]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [7].

I.6.3.2. L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [24]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau [25, 24]. La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation

du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [26], et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [21, 22]. En générale l'activation physique a été opérée à une température élevée et à un temps d'activation très long [4].

Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4)) influence sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant [24]. Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement [27]. Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses. **La Figure I -3** représente le processus de la production du charbon actif. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (Types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption.

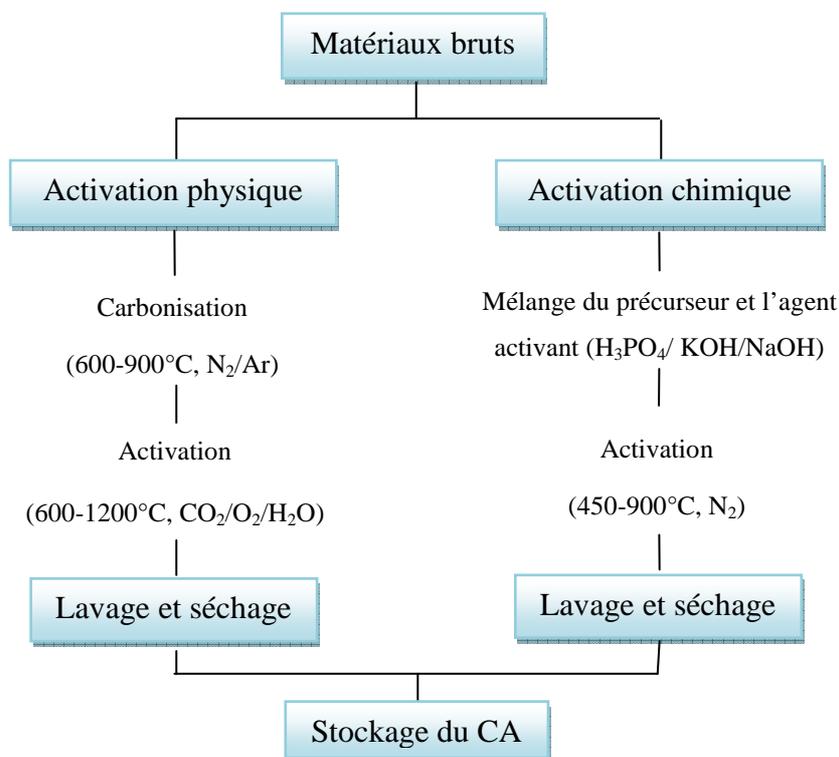


Figure I -3: diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif [4].

I.6.4. Structure interne du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (**Figure I-4**). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés *pores*, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (**Figure I-5**).

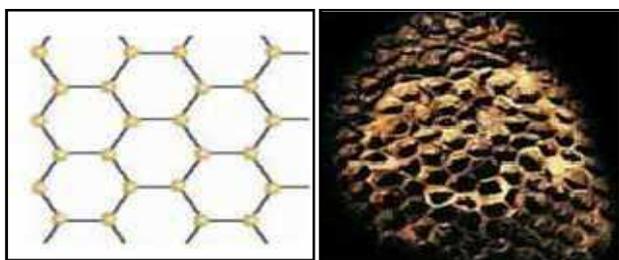


Figure I-4 : Une feuille de graphène.

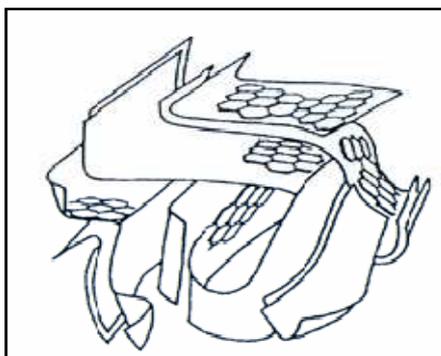


Figure I-5 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif [23].

I.6.5. Chimie de surface d'un charbon actif

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe (la surface propre), soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente (surface modifiée), ceci dépend du mode de préparation. Le matériau pourra ainsi présenter un caractère acido-basique. En effet, les CA peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus petites. Ces éléments sont

normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons pendant les processus de carbonisation.

La chimie de surface va donc jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du CA dans les processus d'adsorption. Il est donc nécessaire de caractériser les propriétés de surface des charbons, en particulier il faut connaître la nature des liaisons entre les hétéroatomes et les atomes de carbone. L'hétéroatome prédominant en bordure des plans de graphène est, le plus souvent, l'oxygène sous différentes formes (on parle de groupes fonctionnels de surface) [28]. Les premiers travaux portant sur l'identification et la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par les groupes de Boehm [29] et de Donnet [30] dans les années 60.

Dans un article plus récent, Boehm [31] a mis en évidence les fonctions acides de surface suivantes : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d) lactol, (e) hydroxyle, (f) carbonyle, (g) quinone et (h) type éther (xanthène) (Figure I-6).

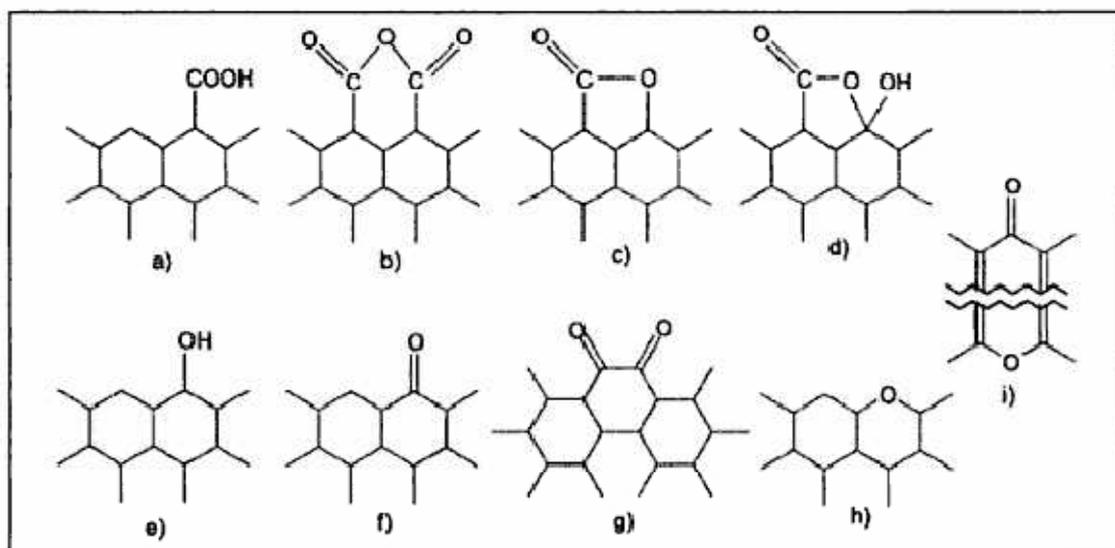


Figure I-6: structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif, d'après Boehm [31].

Les fonctions de surface, en majorité de caractère acide, sont responsables du caractère amphotère des CA, qui dépend du pH du milieu. La surface d'un charbon peut donc développer soit des charges positives soit des charges négatives, comme on peut l'observer dans la figure I-7. Ces charges sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou répulsion entre le soluté et l'adsorbant.

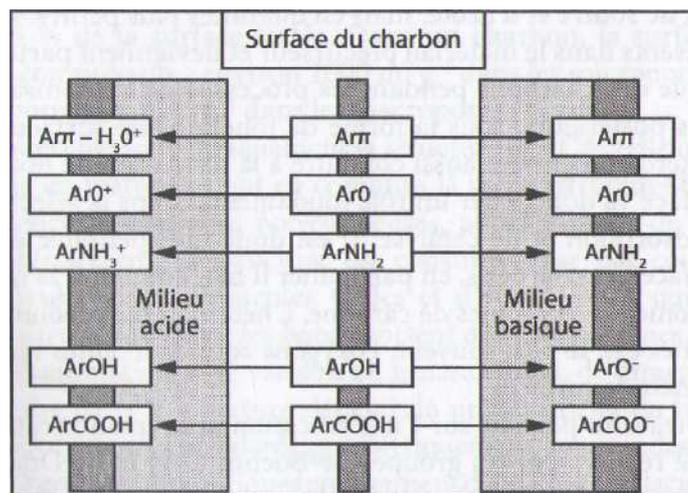


Figure I-7 : représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse, d'après Radovic et coll. [32].

La **Figure I-7** montre également les contributions des fonctions de surface et des électrons π des plans de base (Ar_π) pour la charge développée à la surface des CA en solution aqueuse.

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques ($Ar-COOH$), phénoliques ($Ar-OH$), carbonyles ($Ar-C=O$). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [33]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [34, 35, 36].

I.7. Les déchets d'origine agricole

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. En ce qui a trait à l'adsorption des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois. Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des *déchets agricoles* comme supports d'adsorption (forme naturelle / charbon actif).

Les produits agricoles sont disponibles en grandes quantités dans le monde, en conséquence des quantités énormes de ces produits sont rejetées. **Le tableau I-4** montre la production agricole (Ton/année) dans certains pays.

Tableau I-4 : La production agricole dans quelques pays (Ton/ année) [3].

produit	la Malaisie	l'Indonésie	l'Inde	le Mexique	le Nigéria	Philippines
Noix de coco	459,640	21,565,700	10,148,000	1,004,710	236,700	15,667,600
Paume à huile	84,842,000	86,000,000	-	292,499	8,500,000	516,115
Fibre de coco	23,400	-	507,400	-	-	-
Paddy De Riz	2,510,000	64,398,900	133,700,000	263,028	3,402,590	16,266,400
Canne à sucre	700,000	26,500,000	285,029,000	49,492,700	1,412,070	22,932,800

I.8. Le charbon actif et l'adsorption

Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisés pour enlever seulement les différents types de colorants [16,17,37,38,39] mais sont également employés pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les ions en métal [40,41,42], les phénols [43,44,45], les hydrocarbures chlorés [46], les substances humiques [47], les composés organiques qui causent le goût et l'odeur [48,49]...etc. Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour enlever la couleur et d'autres polluants des pertes de textile.

Il ya plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs synthétisés à partir *des résidus d'agriculture*, nous allons présenter quelques études. Parmi ces études, on cite :

El Nemr et al. [50] ont étudié l'adsorption de direct N bleu 106 sur CA synthétisé à partir de pelés d'orange, ils ont trouvé que ce CA a un avenir comme adsorbant pour l'élimination des colorants anioniques.

Dawood et Sen [51] ont étudié l'élimination de rouge gongo à partir des solutions aqueuses par pin cru et un cône de pin traité par un acide (HCl). Ils ont constaté que l'adsorption de rouge gongo sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de RG, le temps de contact, la température de système et elle diminue avec l'augmentation de pH de la solution et la quantité d'adsorbant utilisée.

Hameed et Nasuha [52] ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène sur un charbon actif préparé à partir de résidu du thé, modifié par hydroxyde de sodium (NaOH), qui évalué son efficacité dans l'élimination de BM. Ils ont trouvé bonne résultat pour l'élimination des colorants cationiques avec un adsorbant moins Cherté. Avec une maximum quantité adsorbée 242.11mg/g.

Gaspard et al. [53] ont fait une étude comparative de l'adsorption de bleu de méthylène et du phénol sur un charbon actif préparé à partir de la racine de vétiver par voie chimique ont utilisé H_3PO_4 comme agent activant. Le but été de déterminer les principales caractéristiques de charbon préparé à savoir la caractérisation de leur porosité, de leurs groupes fonctionnels à la surface et d'arriver à mieux comprendre la relation qui existe entre leur structure poreuse de l'adsorbant et les polluants,. Les résultats ont montré que le BM (masse moléculaire élevée 373.9 g/mole) s'adsorbe mieux que le phénol (94.1g/mole) sur les mésopores ou les micropores large de CA et les groupements acide tel que le groupement carboxylique favorise l'adsorption de BM et les groupement basiques favorise l'adsorption du phénol.

Abdullah et al. [54] ont étudié l'élimination des colorants cationiques sur un charbon actif préparé à partir de la bagasse de canne à sucre. L'étude a conclu que leur groupes fonctionnels à la surface et 0.026 pour la basicité et 0.381 pour l'acidité. Les colorants cationiques besoin d'acidité élevée et lorsque $pH > pH_{pzc}$ la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de pH de la solution.

Ahmed et Rahman [55] ont étudié la préparation de charbon actif à partir de résidu du café par activation physico-chimique pour l'éliminer brillant orange de remazol 3R (ROB3R) à partir des solutions aqueuse. Les résultats ont montré que l'adsorption de ROB3R est favorable à pH acide et la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ROB3R, le temps de contact et la température de solution. Les résultats aussi ont montré que les isothermes d'adsorption obtenues sont de type Langmuir.

Pérez et al. [56] ont trouvé que le charbon activé obtenu par voie chimique par carbonisation et activation des noyaux d'olives, en présence de KOH est très efficace pour l'élimination des métaux lourds et d'autres polluants des eaux. La comparaison de leurs résultats avec ceux d'autres chercheurs qui ont utilisés le charbon actif commercial a montrée que le pouvoir

d'adsorption du charbon actif préparé par les noyaux d'olives est plus élevé que le pouvoir d'adsorption des autres charbons actifs commerciaux. Les isothermes d'adsorption sont de type I.

Mohammad Asadullah et al. [57] ont trouvé que le charbon actif préparé par l'activation chimique des bâtons de jute employant de $ZnCl_2$ a une surface spécifique élevée ($2304\text{m}^2/\text{g}$) et fortement poreux, qui est plus favorable pour l'adsorption du colorant de la solution. On l'a réfléchi sur l'adsorption du vert brillant. Le facteur RL de séparation de Langmuir a été obtenu entre 0 et 1, qui est une valeur favorable pour une adsorption efficace du colorant.

Lei Yu et yong-ming Luo [17] ont préparé un charbon actif mesoporous (CAM) par une activation chimique en présence de $ZnCl_2$. Le résultat a été démontré que l'adsorbant est efficace pour l'élimination des colorants anioniques et cationiques dans le soluté. Les données d'équilibre pour les deux colorants (bleu de méthylène et méthyle orange) ont été mieux décrites par le modèle d'isotherme de Langmuir. L'énergie libre d'adsorption calculée à partir du modèle de Dubinin- Radushkevich indique que le processus d'adsorption était de nature physique. Encore d'étude thermodynamique confirmé que le processus d'adsorption des deux colorants étaient spontanément et le modèle cinétique suivi le modèle de pseudo-second-ordre.

Djilani et al. [58] ont démontré que les résidus d'agricultures, résidus du café, graines de melon et de peau orange, peut-être employés comme les matières premières pour produire les charbons actifs peu coûteux et efficaces. L'efficacité de ces matériaux a été examinée en utilisant deux polluants organiques communs: o-nitrophénol et p-nitrotoluène. L'élimination de ces composés s'est étendue de 70 à 90% pour tous les adsorbants, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est entre 75 et 135 minutes. Une analyse cinétique a prouvé que le mécanisme de l'adsorption dépend de l'adsorbant et que chacun des trois matériaux montre des capacités très semblables d'adsorption. L'adsorption d'o-nitrophénol peut être décrite par le modèle de pseudo-second-ordre. Ce modèle peut être employé pour décrire l'adsorption du p-nitrotoluène dans les solutions diluées seulement. En conclusion, sont croyé que le charbon actif obtenu à partir des résidus du café, graines de melon et de peau orange peut être employé pour purifier les eaux résiduaires continent des polluants organiques.

Reffas et al. [28] ont adsorbé le bleu de méthylène et rouge nylosan sur un charbon actif préparé à partir du résidu du café; par pyrolyse et activation avec H_3PO_4 . Pour différents

rapports d'imprégnation: 30, 60, 120 et 180 % en poids. Les résidus du café ont été comparés à un charbon actif commercial et ils ont trouvé pour le rapport 180 %, le charbon obtenu avait une surface spécifique très proche de celle du charbon actif commercial, de ce fait les quantités adsorbées sur le charbon préparé étaient comparable à celles adsorbées sur le charbon actif commercial.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [2] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [3] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 629–641.
- [4] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.
- [5] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Paris (2007).
- [6] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37 (1998) 335-356.
- [7] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [8] T. Robinson, G. Mcculian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (2001) 247-255.
- [9] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21 (2000) 1147-1155.
- [10] N.P. Cheremisinoff. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [11] S.A. Avlonitis, I. Poulis, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination* 221 (2008) 259–267.
- [12] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426.

- [13] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [14] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [15] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, *springer-Verlag, Berlin*, (1989) p. 37-90.
- [16] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 646-653.
- [17] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental chemical Engineering* 2 (2014) 220-229.
- [18] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur, -Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003), p1-8.
- [19] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [20] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1 (2007).
- [21] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.
- [22] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- [23] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. *Active Carbon*, New York, (1988).
- [24] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 (2007) 1129-1138.
- [25] N. Syna, M. Valix. Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. *Minerals Engineering*, 16 (2003) 421-427.

- [26] K.V. Tomas, T. W. Fileman, J. W. Readman, M. Waldock. Antifouling paint biocides in the UK Coastal environment and potential risks of biological effects, *Mar. Pollut. Bull.*, 42 (2001) 677 – 688.
- [27] M. Molina- Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellès. Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon*, 34 (1996) 457-462.
- [28] A. Reffas. Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir d marc du café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-constantine, 12 (2010).
- [29] H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heckk, Proc. 2nd London Carbon and Graphite, Conference (1965).
- [30] J.B. Donnet. The chemical reactivity of carbons, *Carbon*, 6 (2) (1968) 161-176.
- [31] H.P Boehm. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 32 (5) (1994) 759-769.
- [32] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions in: *Chemistry and Physics of Carbon*. Radovic, L.R, ed. Marcel Dekker New York, 27 (2000) 227.
- [33] C.A. Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon*, 30 (5) (1992) 797-811.
- [34] F. Villacanas, M.F.R. Pereira, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.*, 293 (2006) 128–136.
- [35] P.M. Alvarez, J.F. Garcia-Araya, F.J. Beltran, F.J. Masa, F. Medina. Ozonation of activated carbons: effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 283 (2005) 503–512.
- [36] A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, *Colloids Surf. A*, 214 (2003) 181–193.
- [37] F.A. DiGiano, A.S. Natter. Disperse dye-carrier interactions on activatedcarbon. *J. Water Pollut. Control Fed.* 49 (1977) 235–244.
- [38] G.M. Walker, L.R. Weatherley. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water Res.* 33 (1999) 1895–1899.
- [39] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N.A. Ahmad. Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons. *Sep. Sci. Technol.* 36 (2001) 91–102.

- [40] R.W. Kuennen, R.M. Taylor, K. Van Dyke, K. Groenevelt. Removing lead from drinking water with a point-of-use GAC fixed-bed adsorber. *J. Am. Water Works Assoc.* 84 (1992) 91–101.
- [41] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais. Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons. *Carbon* 36 (1998) 11–17.
- [42] C. Gabaldon, P. Marzal, A. Seco, J.A. Gonzalez. Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems. *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 1039–1053
- [43] J.S. Zogorski, S.D. Faust, J.H. Haas. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 55 (1976) 329–341.
- [44] J.T. Paprowicz. Activated carbons for phenols removal from wastewaters. *Environ. Technol.* 11(1990) 71–82.
- [45] P.A.M. Mourao, P.J.M. Carrott, M.M.L.Ribeiro Carrott. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon* 44 (2006) 2422–2429.
- [46] K. Urano, E. Yamamoto, M. Tonegawa, K. Fujie. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Water Res.* 25 (1991) 1459–1464.
- [47] M.C. Lee, J.C. Crittenden, V.L. Snoeyink, M. Ari. Design of carbon beds to remove humic substances. *J. Environ. Eng. ASCE* 109 (1983) 631–645.
- [48] M.E. Flentje, D.G. Hager. Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. *J. Am. Water Works Assoc.* 56 (1964) 191.
- [49] S. Lalezary, M. Pirbazari, M.J. McGuire. Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-and odor-producing organics. *J. Am. Water Works Assoc.* 78 (1986) 76–82.
- [50] K. Azza, A. El Nemer, A. EL-Sikaily, A. Ola. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *Hazardous Materials* 165(2009) 100-110.
- [51] S. Dawood, T.K. Sen. Removal of anionic dye Gongo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetic, mechanism and process design, *Water Research* 46 (2012)1933-1946.
- [52] N. Nasuha, B.H. Hameed. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea, *Chemical Engineering* 166 (2011) 783-786.

- [53] of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *Hazardous Materials* 165 (2009) 1029-1039.
- [54] M. Farahani, S. R. S. Abdullah, S. Hosseini, S. Shojaeipour, M. Kashisaz. Adsorption-based cationic dyes using the carbon active sugarcane bagasse. *Procedia Environmental Sciences* 10 (2011) 203-208.
- [55] M. A. Ahmad, N. K. Rahman. Equilibrium, kinetic and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk- based activated carbon, *Chemical Engineering* 170 (2011) 154-161.
- [56] M.L. Martinez, M.M. Torres, C.A. Gusman, D.M. Maestri, Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Ind. Crops Prod.*, 23 (2006) 23-28.
- S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J-J. Ehrhardt, S. Gaspard. Adsorption studies
- [57] M. Asadullah, M. Asaduzzaman, M.S. Kabir, M.G. Mostofa, T. Miyazawa. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 437–443.
- [58] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Engin. J.* 189-190 (2012) 203-212.

Chapitre II : synthèse et caractérisation des matériaux

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différents matériaux adsorbants synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons. Nous avons utilisé les techniques suivantes : Analyse Thermogravimétrique (ATG), la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la technique de mesure de la surface spécifique (BET). Les fonctions de surface, les taux d'humidité, les taux de cendre, les indices d'iode et les points isoélectriques ont été également déterminés.

II.1. Origine des matériaux bruts

Les matériaux bruts issus de l'agriculture que nous avons testé sont au nombre de 03. Il s'agit des noyaux d'olives (NO), de nèfles (NN) et d'abricots (NA). Les noyaux ont été récoltés dans la région de Bouandas située au nord du Sétif.

II.2. Préparation de charbons actifs

En littérature, ils existent plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique.

La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études [1,4]. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique [5].

Pour notre pays, il est très important de penser à valoriser ces résidus de l'agriculture pour préparer des charbons actifs très utiles dans le traitement des eaux.

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de déchets de la l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile. Les agents activant utilisés sont un sel ($ZnCl_2$), un acide (H_3PO_4) et une base ($NaOH$). Donc cette étude présente un intérêt double. Tout d'abord, il s'agit de préparer des charbons actifs (valoriser les résidus de

l'agriculture en les utilisant comme précurseur). En second lieu, d'utiliser ces charbons dans le traitement des eaux.

II.2.1 Purification

Les noyaux d'olives, de nèfles et d'abricots ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire. Les noyaux ont été séchés pendant 24 heures à une température de 110 °C dans une étuve. Ensuite les noyaux ont été broyés et tamisés pour obtenir une poudre, puis lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) puis séchés à 110°C pendant 24 h avant de subir une activation.

II.2.2. L'activation

Tous les noyaux ont été activés par le sel ($ZnCl_2$) avec la même procédure, même chose pour l'activation avec l'acide (H_3PO_4) et la base (NaOH).

II.2.2.1. Activation avec le chlorure de zinc

Le chlorure de zinc a été cité plusieurs fois en littérature pour l'activation des charbons [6,7, 8]. Pour l'activation avec $ZnCl_2$, 20 g de chaque échantillon brut ont été dispersés dans 250mL d'une solution de chlorure de zinc une fois molaire (1M) Le temps de contact initialement fixé à 5 heures est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 85°C. On augmente la température du mélange jusqu'à 100 °C pendant un quart d'heure. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C.

20 g de chaque échantillon activé par $ZnCl_2$ sont mis dans un four à calcination, sous flux d'azote à 600 °C pendant une heure (1 h). Le produit obtenu est lavé avec de l'eau froide plusieurs fois sous agitation pendant 15 minutes. Il est ensuite mélangé avec 250mL d'une solution d'acide chlorhydrique trois fois molaire (3 M) et mis sous agitation pendant 10 min, centrifuger, séparer du surnageant. La même opération est répétée pendant deux heures (2 h). Ce temps écoulé, le produit est lavé avec de l'eau chaude sous agitation pendant un quart d'heure (15 min), puis avec de l'eau froide et mis sous agitation 15 min également. Les produits sont ensuite séchés à 110 °C, broyés, puis tamisés et conservés à l'abri de toutes les contaminations. Les échantillons obtenus sont notés : noyaux d'olives (NOS), noyaux de nèfles (NNS) et noyaux d'abricots (NAS).

II.2.2.2. Activation avec l'acide phosphorique

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbon [3,7,9]. Pour cela, 10 g de chaque échantillon brute ont été mélangés avec 20 g de la solution de H_3PO_4 (40 % en poids) et maintenus sous agitation pendant 10 h. Les mélanges sont mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C. Les produits ont été mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température 450 °C pendant une heure (1 h). Les produits obtenus sont lavés avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le pH du surnageant devient $\approx 6,5$. Les produits sont ensuite séché à 110 °C pendant 24 h [9]. Les échantillons obtenus sont notés : noyaux d'olives (NOA), noyaux de nèfles (NNA) et noyaux d'abricots (NAA).

II.2.2.3. Activation avec l'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium a été aussi cité en littérature pour l'activation des charbons [10,11]. Cette fois la matière première a été placée dans un réacteur horizontal d'acier inoxydable chauffé dans un four sous flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 20°C/min jusqu'à 500 °C et maintenue à cette température pendant deux heure (2 h). 10 g du charbon obtenu par carbonisation ont été mélangés avec 20 g de NaOH et 100mL d'eau distillé et maintenus sous agitation pendant 2 h. Le mélange est mis à l'étuve pendant 4 h à 130 °C. Le produit est ensuite mis dans le même four à calcination, sous flux d'azote jusqu'à 700 °C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min et maintenu à cette température pendant une heure et demi (1.5 h). Le produit obtenu est lavé avec une solution d'acide chlorhydrique (0.1 M), puis avec de l'eau distillée chaude jusqu'à le pH de surnageant devient 6.5, le produit est ensuite séché à 110 °C pendant 24 h [10]. Les échantillons obtenus sont notés : noyaux d'olives (NOB), noyaux de nèfles (NNB) et noyaux d'abricots (NAB).

Dans l'organigramme, nous avons résumé les différents procédés d'activations.

II.3. Caractérisation des adsorbants

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon utilisé [12].

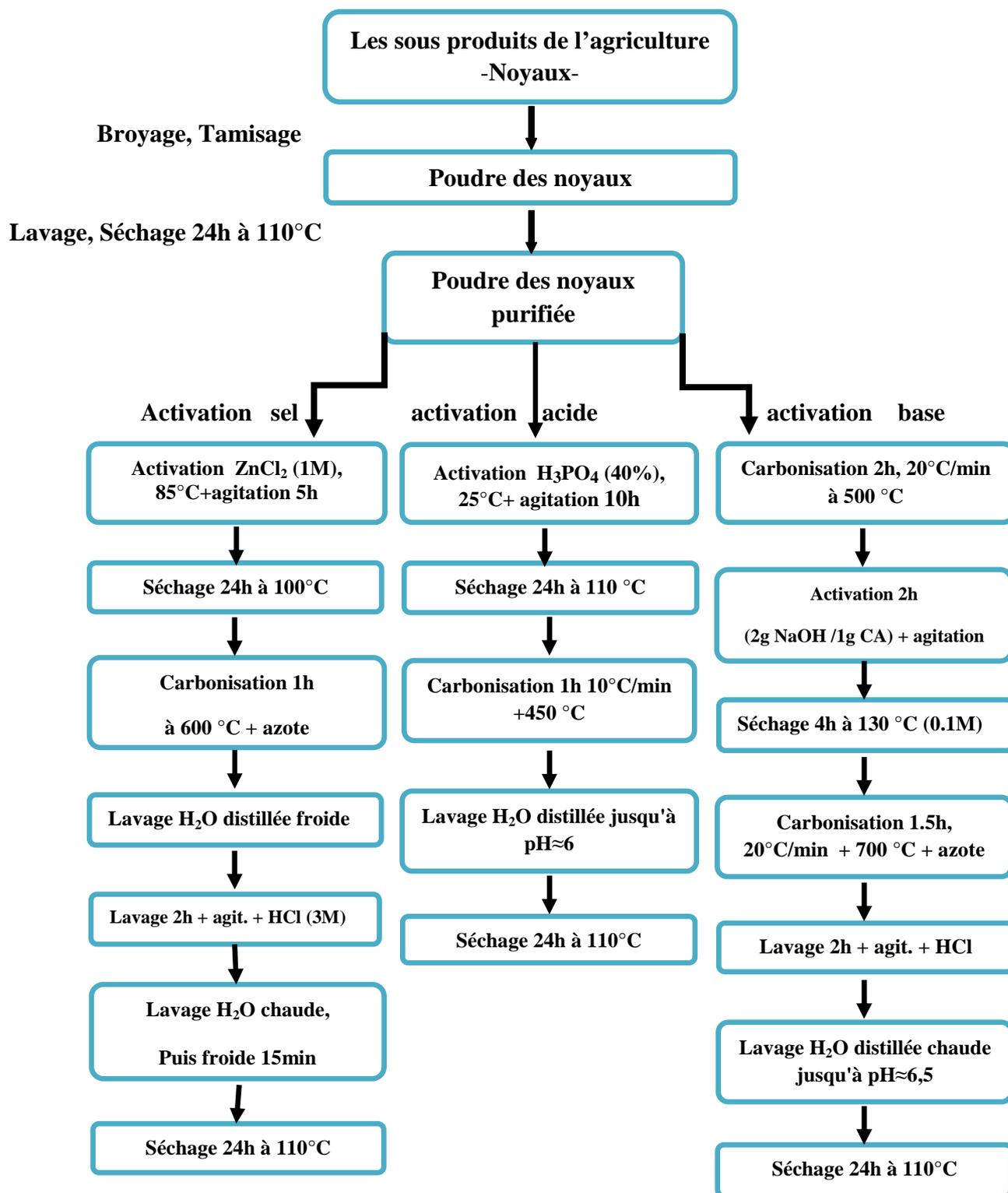


Figure II-1 : Protocoles d'activation des sous produits de l'agriculture.

II.3.1. Analyse physico-chimiques des charbons bruts et activés

II.3.1.1. La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [4]. On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese.

Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\% H = \frac{(M3 - M2)}{M1} \times 100$$

Où :

M1: la masse initiale du CA utilisée en (g).

M2: La masse du creuset rempli après séchage en (g).

M3: La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

II.3.1.2. Le taux de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature [4].

Un échantillon de 0.5g de charbon actif est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 650°C est maintenu pendant 3 heures à cette température. Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau le creuset.

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$\%C = \frac{(M3 - M2)}{M1} \times 100$$

Où :

M1: la masse initiale du CA utilisée en (g).

M2: La masse du creuset avant carbonisation en (g).

M3: La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

II.3.1.3. Indice d'iode

L'indice d'iode (iodine number) permet de mesurer le contenu des micropores d'un charbon actif. Selon cette méthode [4], on met 10 ml d'une solution d'iode 0.1N dans un erlenmeyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur. Ensuite on ajoute 0.05g du charbon actif à un erlenmeyer qui contient 15ml d'une solution d'iode 0.1N avec agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose l'iode de 10ml de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon.

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$Id = \frac{(V_b - V_s) \cdot N \cdot (126.9) \cdot (15/10)}{M}$$

Où :

($V_b - V_s$) : différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (ml de thiosulfate de sodium 0.1N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l).

126.9 : la masse atomique d'iode.

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

Les résultats d'analyses d'humidités, des taux de cendre et des indices d'iode des matériaux bruts et des charbons actifs étudiés sont indiqués dans le **tableau II-1**.

Tableau II-1 : L'humidité, le taux de cendre et l'indice d'iode des matériaux bruts et des charbons actifs étudiés.

Echantillon	Noyaux d'olives			Noyaux de nèfles			Noyaux d'abricots		
	NOBr	NOA	NOS	NNBr	NNA	NNS	NABr	NAA	NAS
Humidité %	6.9	3.7	10.6	6.4	1.8	11.1	5.1	5.9	9.2
Taux de cendre %	0.02	3.4	0.22	0.64	2.3	0.22	0.18	5.2	0.56
L'indice d'iode mg/g	190.4	571.0	456.8	304.6	723.3	685.3	266.5	533.0	418.8

A partir des résultats du **tableau II-1** on remarque que les taux de cendre des matériaux bruts et des charbons actifs préparés représentent une faible teneur en matière minérale (cendre) un

faible taux de cendre indique un bon adsorbant. Ils sont présentes également une faible teneur en humidité, ce constat met en évidence une faible conservation en teneur en eau par les charbons actifs, nos résultats corroborent les résultats publiés en littérature [5] les taux de cendre sont 0.37% et 3.71% respectivement pour la noix de coco et la coque d'arachide, pour les mêmes matériaux les teneurs en humidités trouvées sont 4.01% et 5.55%. Pour l'indice d'iode les résultats varient suivant la nature de la biomasse et la méthode d'activation employée (agent activant). Les meilleurs résultats sont obtenus pour les échantillons activés avec H_3PO_4 . D'un I_2 (mg/g) = 571.0, 723.3 et 533.0 respectivement pour NOA, NNA et NAA ces résultats restent comparables avec la littérature [5] I_2 (mg/g) = 503mg/g et 880mg/g pour la noix de coco et la coque d'arachide ces matériaux sont activés par H_3PO_4 (10%).

II.3.1.4. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour la quelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [13]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 50 mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $\Delta pH = f(pH_i)$ où $\Delta pH = (pH_f - pH_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure II-2**.

La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} et le pH_{pzc} dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels [3].

Les valeurs des points isoélectriques de différents supports sont représentées dans le **tableau II-2**. D'après les résultats on a $pH_{pzc} = 6.2, 6.8$ et 5.3 respectivement pour NOBr, NABr et NNB. Pour les matériaux qui imprégnés par l'acide phosphorique (NOA, NNA et NAA) les pH_{pzc} sont très proches

autour de 2.2. Les valeurs de pH_{PZC} de NOS, NNS et de NAS sont égales à 3.80, 3.2 et à 3.0 respectivement donc tous les charbons préparés dans cette étude ont un caractère acide. Les résultats sont similaires à ceux rapportés en bibliographie, ainsi pour des charbons de bombo, les pH_{pzc} sont proches de 3.5 pour des matériaux activés à $600^{\circ}C / N_2$ le point isoélectrique a été mesuré à 0.01 M de NaCl [14].

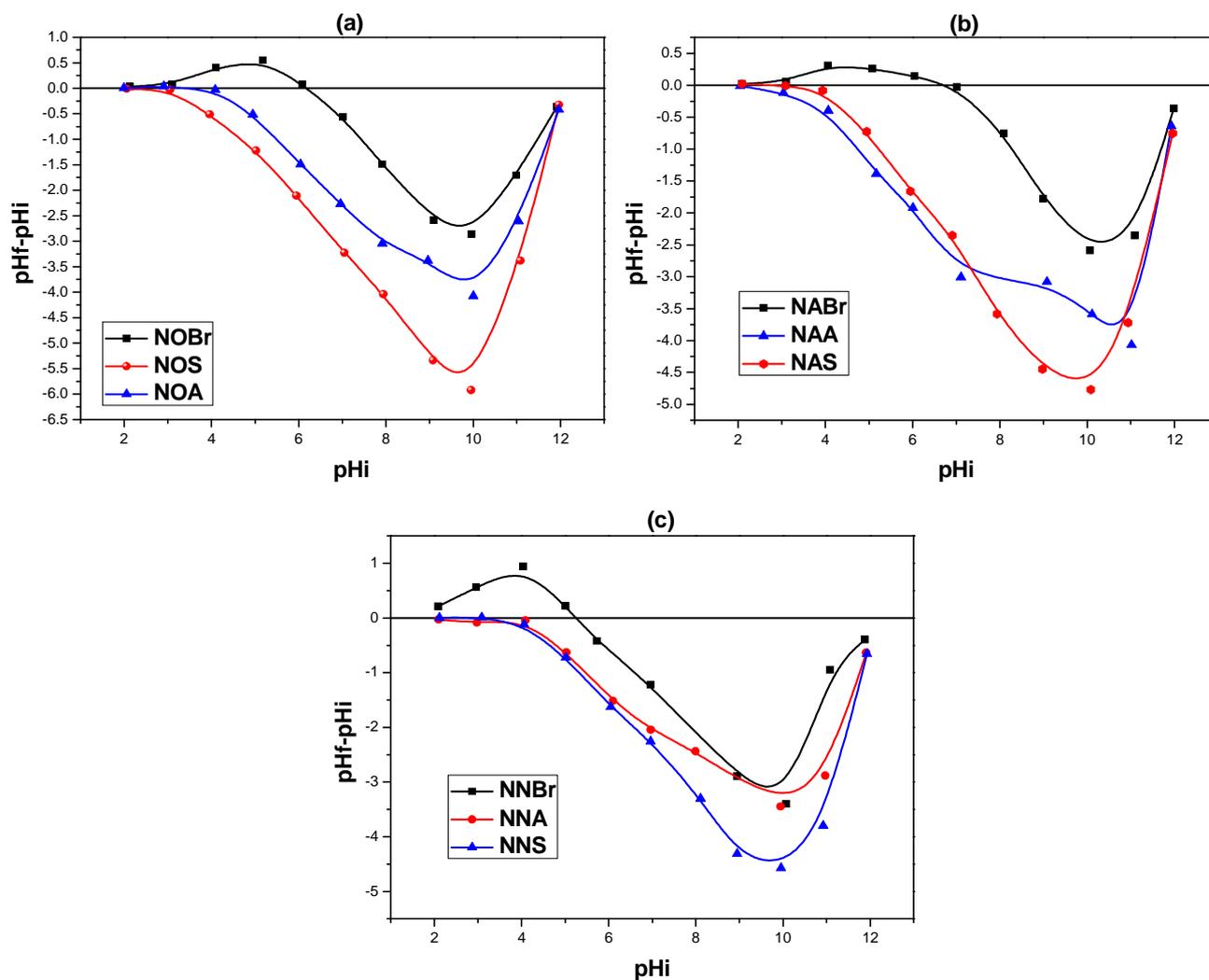


Figure II-2 : points isoélectriques des adsorbants avant et après activation.

($m=50mg$, $V=50ml$, $vit=250tr/min$ et $t=24h$).

Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, $Ad \xrightarrow{pH < pH_{pzc}} Ad^+$, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution $Ad \xrightarrow{pH > pH_{pzc}} Ad^-$ donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant) [15].

II.3.1.5. Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Des échantillons de matériau (0,1 g) ont été mis en contact avec 50 ml de solution basique NaOH, de concentration 0,1 M et de HCl, respectivement pour la détermination des fonctions acides et basiques de surface. La solution est agitée pendant 4 jours à une vitesse constante 200 tr/min à la température ambiante et puis centrifugé. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10 ml de filtrat au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0,1 M [16], en présence de deux gouttes de phénolphtaléine comme indicateur de couleur [17]. Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Les résultats sont exprimés en $mmol.g^{-1}$ de matériau. Le **tableau II-2** mentionné ci-dessous montre l'ensemble des résultats expérimentaux de pH_{pzc} et des fonctions de surface.

Tableau II-2: les points isoélectriques et les fonctions de surface.

Echantillon	NOBr	NNBr	NABr	NOA	NNH	NAH	NOS	NNS	NAS	Vet1 :1[18]
pH_{pzc}	6.2	5.3	6.8	2.2	2.2	2.2	3.8	3.2	3.0	3.75
L'acidité mmol/g	-	-	-	2.50	2.4	2.5	2.1	2.4	2.6	2.02
Basicité mmol/g	-	-	-	0.14	0.20	0.14	0.28	0.28	-	0.125

Les résultats de titrage de Boehm (**Tableau II-2**) montrent une basicité faible inférieure à 0.3 mmol/g pour l'ensemble des matériaux et une acidité relativement forte supérieure à 2 mmol/g pour tous les matériaux donc la majorité des groupements fonctionnels de la surface des adsorbants sont acides. Plus de sites acides indiquent plus de groupements oxygénés qui permettent une grande adsorption des colorants cationiques, les résultats sont similaires à ceux trouvés en bibliographié [18]. Donc la charge électrique de la surface a un grand effet sur l'adsorption des espèces ioniques [17] tel que le bleu de méthylène et le vert brillant.

II.3.2.1. La thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG/DTG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température [19]. Pour comprendre le comportement d'un adsorbant et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres. L'appareil utilisé est une thermobalance (Instrument GA) Q5000. L'élévation thermique des matériaux bruts NOB, NNB et NAB est effectué de la température ambiante jusqu'à 1000°C suivant une rampe de 20°C/min. Les résultats d'analyse thermique des trois matériaux bruts NOBr, NNBr et NABr sont représentés sur la figure II-3.

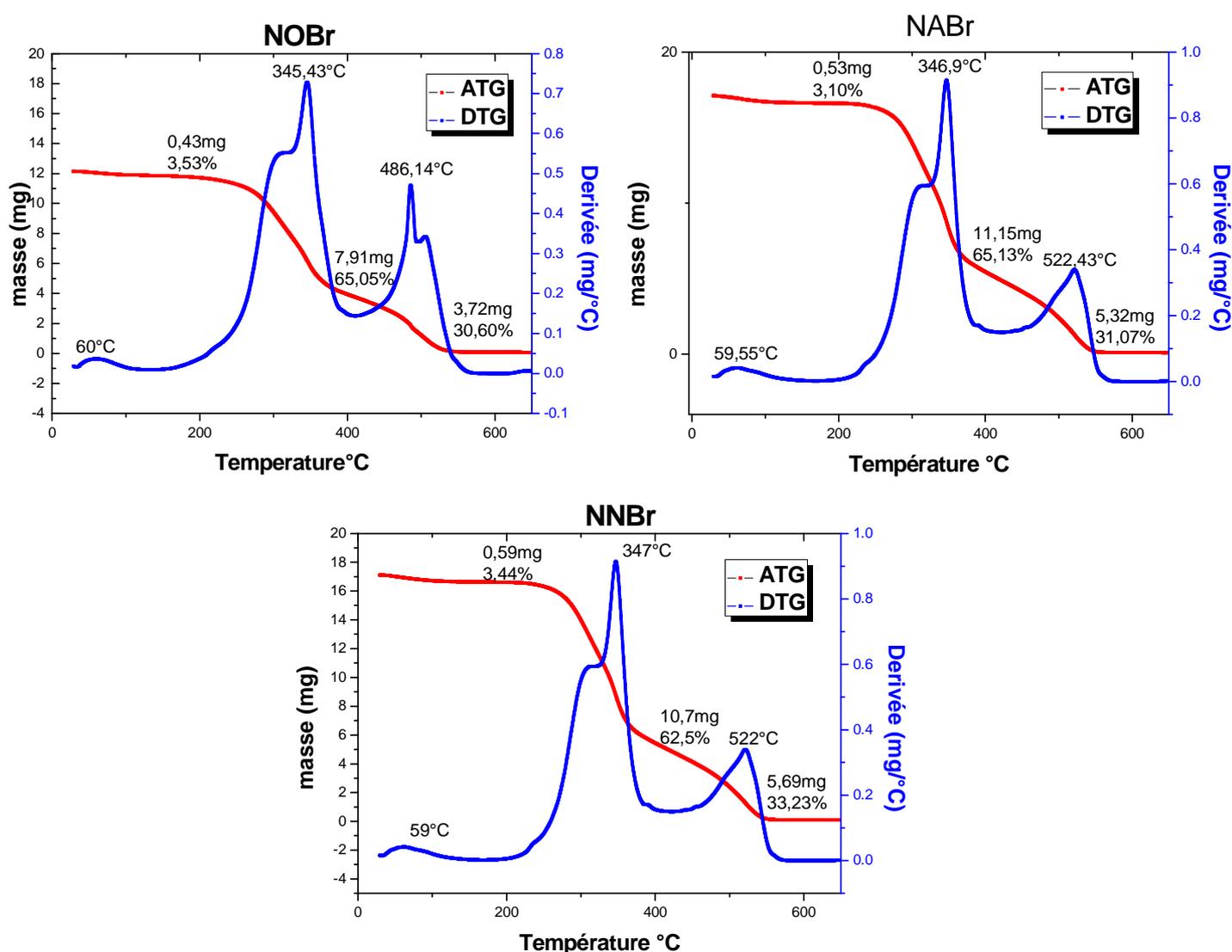


Figure II-3: l'analyse thermique (ATG/DTG) sous air pour les NOBr, NNBr et NABr.

L'évolution de la perte en masse des NOBr, NNBr et NABr durant le traitement thermique peut être divisée en trois étapes [19].

La première perte de masse des NOBr est de 3.5% due à la libération de l'eau adsorbé. Les deux autres étapes de la réaction de décompositions sont correspondent à une perte de masse de 65.0% (maximum valeur à 345.43°C) et 30.60% (maximum valeur à 486.14°C).

Pour NNBr la première perte de masse est de 3.44% au dessous de 200°C due à la disparition de l'eau physisorbé. Après 200°C le processus de décompositions a deux valeurs maximale à 347°C et 522°C correspondent à une perte de masse de 62.5% et 33.23% respectivement.

L'analyse thermique des NAB présente une perte de masse de 3.10% de la première étape, les deux autres pics à 346.9°C et 522.43°C correspondent à une perte de masse de 65.13% et de 31.07% (la valeur maximale de désorption est à 346.9°C).

Le mécanisme de la décomposition thermique des charbons actifs repose sur la division de la température en intervalles. Premièrement la pectine se décompose entre (210-230°C), ensuite l'hémicellulose entre (200-270°C), la cellulose entre (240-350°C) et en la fin lignine entre (280-500°C). La température de décompositions dépend du matériau utilisé et du mode de traitement chimique employé [19].

Donc les NOBr, NNBr et NABr peuvent contenir de la cellulose et de la lignine. Cependant c'est difficile d'identifier la décomposition des particules.

II.3.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [20]: $\lambda = 2d \sin \theta$

Où :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

d: La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10 et 80°.

Les résultats de diffraction des rayons X des trois matériaux bruts et des différents charbons actifs obtenus par l'activation avec H_3PO_4 , $ZnCl_2$ et $NaOH$ sont représentés sur la **Figure II-4**.

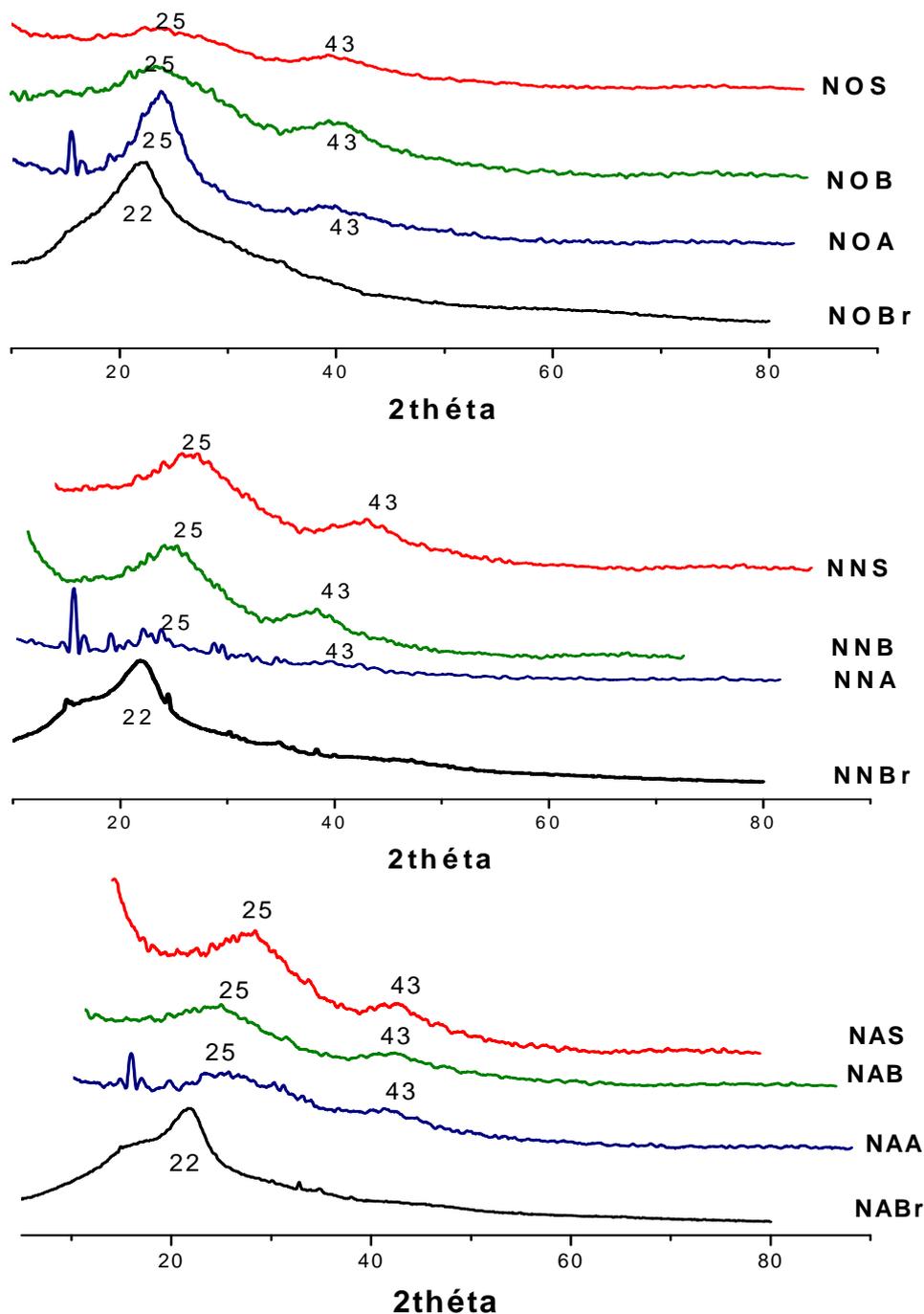


Figure II-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux bruts et de différents charbons actifs préparés.

La **figure II-4** montre en générale une structure amorphe de tous les matériaux et une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 10 à 43°.

Pour les matériaux bruts, les diagrammes de diffraction présentent un pic à 22° qui est attribué à la présence de la cellulose native.

Les diagrammes de diffraction de différents charbons actifs NOA, NOS, NOB, NNA, NNS, NNB, NAA, NAS et NNB montrent presque la même allure et présentent les mêmes pics de diffraction à 25 et 43 ° qui sont attribués respectivement à la présence du carbone / graphite et l'hémicellulose déshydratée [19].

D'autre part nous constatons qu'après activation des matériaux bruts, le pic principal se déplace de 22 à 25° et l'apparition d'un pic à 43°, qui montre que le processus d'activation a été bien réalisé.

II.3.2.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire de Génie des polymères de l'Université de Sétif, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR 8400S Shimadzu utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm^{-1} .

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [15]. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

Les spectres d'analyse par infra rouges des différents adsorbants des matériaux bruts et des charbons actifs préparés sont représentés sur la **Figure II-5**. Les bandes les plus intenses sont reportées dans le **Tableau II-3**. La large bande d'absorption comprise entre 3400–3200 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée [7]. Elle correspond aussi vibration d'élongation de O-H de cellulose, pectine et lignine [19].

Les spectres d'IRTF montrent des bandes d'absorption comprises entre 2930 et 2850 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation de C–H des molécules aliphatiques.

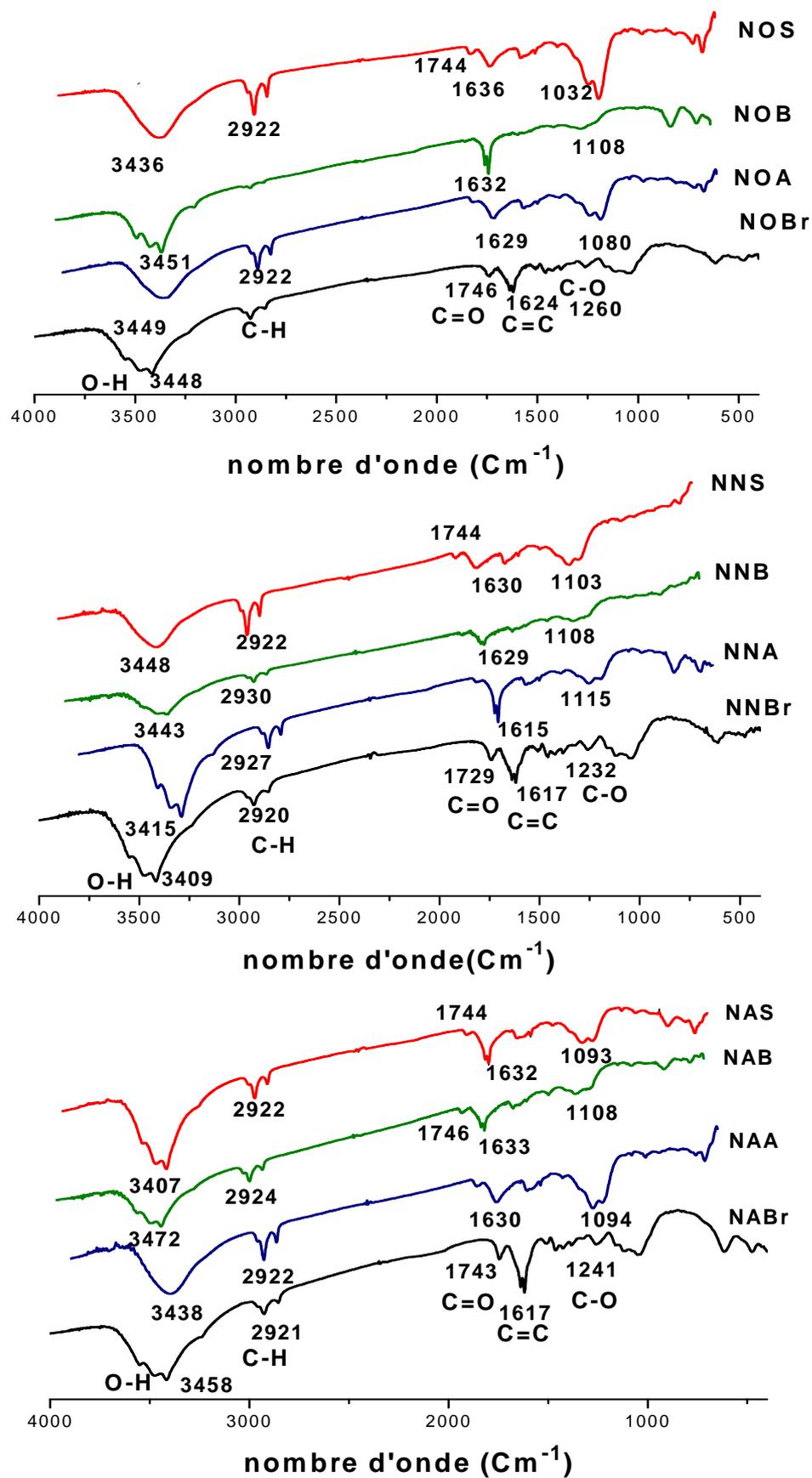


Figure II-5: spectres IR des matériaux bruts et des charbons actifs étudiés.

Les bandes (C–H) à 2930 et 2850 cm^{-1} sont beaucoup plus faibles pour NNB et NAB, presque indétectables pour les NOB.

La petite bande vers 1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes C=O (des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques), les spectres montrent également une bande à 1650–1600 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C de la structure oléfinique, les bandes comprises entre 1000 et 1350 cm^{-1} sont assignées aux vibrations des liaisons C-O [7].

On observe une petite diminution de l'intensité des pics ($\approx 1740 \text{ cm}^{-1}$) des matériaux synthétisés et disparition des autres à $\approx 2920 \text{ cm}^{-1}$ pour NNB due à la carbonisation.

Tableau II-3 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF des différents matériaux.

adsorbants	Nombres d'ondes (cm^{-1})				
	O-H	C-H	C=O	C=C	C-O
NOBr	3448	2923	1746	1624	1260
NOA	3449	2922	1744	1629	1080
NOS	3436	2922	1744	1636	1032
NOB	3451	-	-	1632	1108
NNBr	3409	2920	1729	1617	1232
NNA	3415	2927	1742	1615	1115
NNS	3448	2922	1744	1630	1103
NNB	3443	2930	1746	1629	1108
NABr	3458	2921	1743	1617	1241
NAA	3438	2922	1734	1630	1094
NAS	3407	2922	1744	1632	1093
NAB	3472	2924	1746	1633	1108

II.3.3. Mesures texturales

II.3.3.1. Procédures expérimentales

Les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons de charbons actifs ont été réalisées dans un appareil BET de type 121113.SMP.

L'isotherme d'adsorption d'équation $V_{ads}=f(P/P^0)$ est obtenu en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé (V_{ads}) pour les valeurs croissantes de la pression relative représenté par P/P^0 . P étant la pression d'équilibre et P^0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote, et les mesures sont effectuées à 77K.

Il existe de nombreuses théories de l'adsorption mais nous ne donnons ici que les théories directement utilisables pour la caractérisation de la texture des matériaux pulvérulents ou poreux.

II.3.3.2. types d'isotherme

La **Figure II-6** montre les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des charbons actifs NOA, NOS, NOB, NNA, NNS et NNB. Dans le cas des noyaux activés en sel (NOS, NNS) les isothermes sont typiques des matériaux microporeux (type I) selon la classification de l'IUPAC où le remplissage des micropores peut se produire par le remplissage primaire à P/P^0 très faible [21]. Pour NOA et NNA, Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 sont de type IV. La caractéristique des isothermes IV est la présence simultanée des micropores et des mésopores. On remarque une adsorption importante à faible P/P^0 , et une boucle d'hystérésis de type H4, indiquant la présence simultanée de micro et mésopores. La boucle d'hystérésis pour les NOB et NNB est un peu moins prononcée que pour les NOA et NNA ce qui signifie que le volume mésoporeux de des NOB et NNB est plus petit par rapport NOA et NNA, l'isotherme de type IV est indiqué par plusieurs adsorbants industrielles mésoporeux [9]. Ces résultats sont comparables à celles d'autres charbons produits activés avec H_3PO_4 [7].

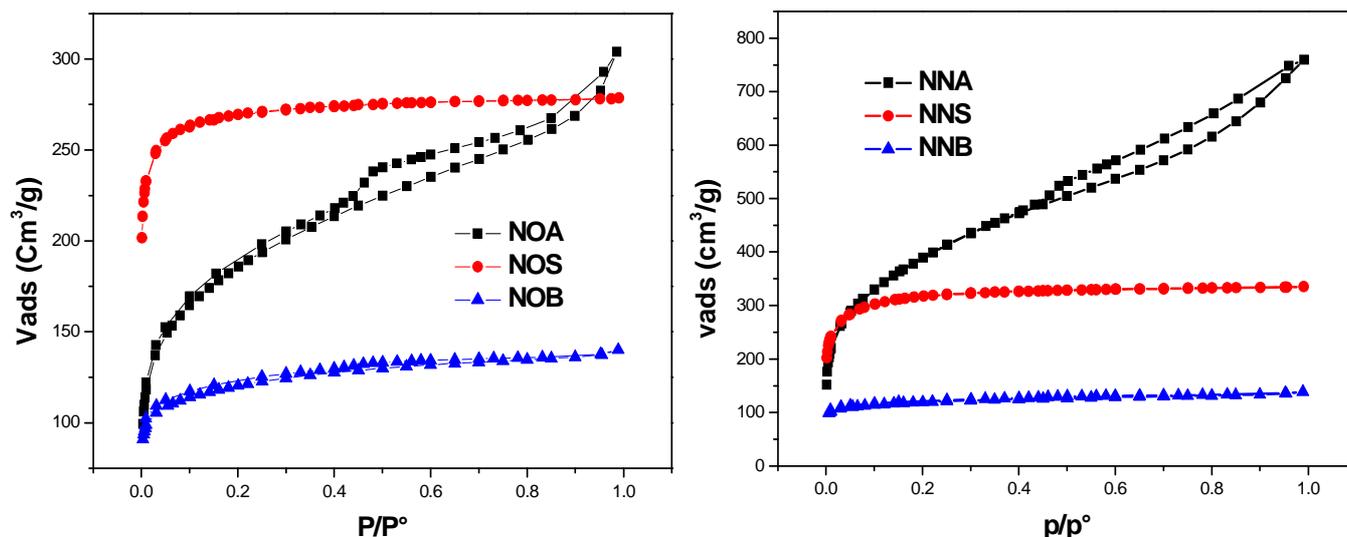


Figure II-6 : les isothermes d'adsorptions-désorptions de N₂ sur les NOA, NOS, NOB, NNA, NNS et NNB.

II.3.3.2.1. Application de la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller)

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondants aux hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

On utilise en pratique l'expression linéaire de formation de la monocouche dont le domaine de validité est : $0.05 < P/P^0 < 0.35$ [22].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C - 1}{C V_m} \times \frac{P}{P^0}$$

Où :

V (cm³/g) : Représente le volume adsorbé à la pression relative

V_m (cm³/g) : Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire.

C : La constante BET qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C = \exp \frac{(E_1 - E_L)}{R \times T}$$

E_1 : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide.

E_L : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.

R : constante des gaz parfaits; T : température absolue.

$C \gg 1$ affinité plus importante de l'adsorbat pour la surface.

$C \ll 1$ affinité plus importante de l'adsorbat pour lui même.

La surface S_{BET} et le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption, en traçant

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = f\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

A partir de la pente 'P' et l'ordonnée à l'origine 'O' de la droite BET on peut alors calculer C et V_m par les relations :

$$C = \frac{O+P}{O}; \quad V_m = \frac{1}{O+P}$$

La surface BET est calculée à partir de V_m par l'équation

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_M}$$

Où :

S_{BET} : La surface spécifique en (m^2/g).

N_A : Constante (nombre d'Avogadro = 6.023×10^{23}).

a_m : La surface occupée par la molécule de N_2 ($0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$).

m : La masse de l'échantillon (g) et V_M : Le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

II.3.3.1.2. Estimation des surfaces externes (t plot de De Boer)

Méthode t-plot (« t » de De Boer)

La méthode t-plot consiste à porter graphiquement la quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat fixée par un corps de même nature mais non poreux.

Si l'adsorbant utilisé ne comporte pas de micropores, cette représentation graphique, qui par principe doit être linéaire, passera par l'origine, si par contre le solide étudié est microporeux, la droite coupera l'axe des ordonnées à une valeur du volume adsorbé qui sera directement liée au volume microporeux, alors l'intersection avec l'axe des ordonnées nous permet de déduire la valeur du volume microporeux.

De plus, la pente de cette droite (notée $s(t)$) permettra d'avoir accès directement à la surface externe développée $[a(t)]$ c'est-à-dire à une surface externe équivalente à un adsorbant non microporeux par la relation :

$$s(t) = \frac{a(t)}{(M/\rho)}$$

Dans le cas du diazote adsorbé à 77 K, $M=28$ g/mol et $\rho = 0,809$ g/cm³. La surface externe se calcule donc, à partir de la pente de la droite observée, par la relation :

$$a(t) = 0,0346[s(t) / \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{nm}^{-1}]$$

Alors par la méthode t-plot, et à partir des graphes représentant la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat, on peut calculer le volume microporeux et la surface externe.

Si on a $S_{\text{BET}} - a(t) \neq 0$, la différence des deux valeurs d'aire spécifique peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

Les valeurs de l'épaisseur 't' peuvent être obtenues, pour chaque pression relative d'équilibre $\frac{p}{p^0}$, à l'aide des équations suivantes [23].

- L'équation de **Harkins et Jura** :

$$t(nm) = \left[\frac{0.1399}{0.034 - \log \left(\frac{p}{p^0} \right)} \right]^{0.5}$$

- L'équation de **Halsey**, appelée aussi de **Frenkel, Halsey et Hill (FHH)**.

$$t(nm) = 0.354 \left[\frac{-5}{\ln \left(\frac{p}{p^0} \right)} \right]^{0.333}$$

II.3.3.1.3. Volume poreux total (règle de Gurvitch)

On considère la quantité adsorbée entre la pression relative P/P^0 , où se termine la courbe d'adsorption et la valeur de $P/P^0=0.99$.

Comme l'état adsorbé est liquide, le volume poreux est égale à :

$$v_p = \frac{a_{max}(g/g)}{\rho(g/cm^3)} \quad (\text{Règle de Gurvitch})$$

v_p : volume total des pores; ρ = masse volumique du liquide ($\rho = 0.809\text{cm}^3$).

Souvent on prend a_{max} pour $P/P^0 = 0.95$.

Elle suppose que le solide est très poreux, de telle façon que la quantité adsorbée sur la surface externe est négligeable, seule la quantité adsorbée dans les pores est considérée.

II-3.3.1.4. Distribution de rayon des pores

Le calcul a été effectué automatiquement à partir des isothermes, il existe différentes méthodes; parmi ces méthodes, la méthode BJH a été appliquée dans ce travail. On utilise les courbes de désorption (pores en lamelles).

Le tracé de $\frac{dv}{dw} = f(d)$ donne la courbe de distribution poreuse.

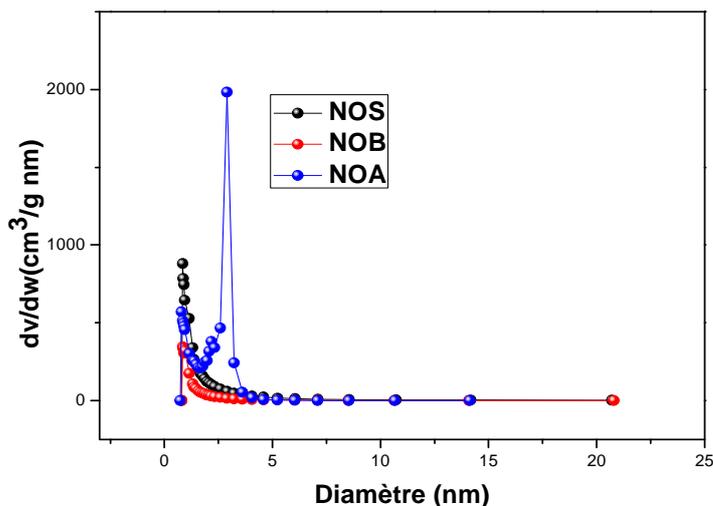


Figure II-7 : Distribution de la taille des pores des noyaux d'olives activés.

II.4. Résultats et discussions

Les résultats des isothermes d'adsorption-désorption des charbons actifs sont consignés dans le **tableau II-4** dans ce tableau, nous avons consigné les paramètres de texture des charbons actifs : la nature des échantillons, la surface BET (S_{BET} m²/g), la surface externe (S_{ext} m²/g), le volume totale des pores (V_{PT} cm³/g), le volume microporeux (V_{mic} cm³/g), le volume mésoporeux ($V_{més}$ cm³/g) et le diamètre moyen de pore.

Tableau II-4 : propriétés texturales obtenues par des études d'adsorption/désorption de N₂ sur les charbons actifs.

Type	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	S_{mic} (m ² /g)	V_{PT} (m ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	% V_{mic}	$V_{més}$ (cm ³ /g)	% $V_{més}$	Diamètre Moyen (4V/A) Å°
NOBr	0.83	-	-	-	-	-	-	-	-
NOA	658	79	579	0.470	0.312	66.38	0.158	33.62	28.6
NOS	915	3	912	0.430	0.426	99.06	0.004	0.94	18.8
NOB	410	10	400	0.217	0.198	91.24	0.019	8.76	21.2
NNBr	0.39	-	-	-	-	-	-	-	-
NNA	1409	204	1205	1.174	0.786	66.95	0.388	33.05	33.3
NNS	1093	8	1085	0.518	0.506	99.52	0.012	0.48	18.9
NNB	408	11	397	0.215	0.192	89.30	0.023	10.7	21.1

D'après ces résultats on observe que les surfaces BET des charbons actifs sont plus élevées que celles des matériaux brutes. Ceci est dû au traitement chimique qui a un grand effet sur

les propriétés texturales des adsorbants, et les propriétés d'adsorption des charbons dépendent premièrement à leurs chimies de surface [13].

Après l'activation des noyaux d'olives et de nêfles par H_3PO_4 ou $ZnCl_2$, les surfaces augmentent d'une façon importante. Elles passent de $0.83 \text{ m}^2/\text{g}$ pour NOBr à $658 \text{ m}^2/\text{g}$ et $915 \text{ m}^2/\text{g}$ pour NOA et NOS, et de $0.39 \text{ m}^2/\text{g}$ pour NNBr à $1093 \text{ m}^2/\text{g}$ et $1409 \text{ m}^2/\text{g}$ pour NOA et NNS respectivement, sont des surfaces importantes pour les procédés d'adsorption.

Pour les charbons activés par NaOH (NOB et NNB) les surfaces BET obtenus sont respectivement de $410 \text{ m}^2/\text{g}$ et $408 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tous les charbons actifs étudiés sont plus ou moins microporeux, le volume microporeux des charbons actifs issus de l'activation par $ZnCl_2$ est le plus grand (99 %) qui indique que NOS et NNS sont des adsorbants microporeux avec un diamètre des pores de 18.8 \AA et 18.9 \AA respectivement, le volume mésoporeux représente 33 % du volume total des pores pour les charbons préparés par activation acide avec un diamètre des pores de 28.6 \AA et 33.3 \AA respectivement pour NOA et NNA ce ci indique que ces matériaux ont une structure mésoporeuse. Exemple d'un résidu d'olive activé avec H_3PO_4 de 60% le volume mésoporeux trouvé est de 83% et une surface spécifique de $793 \text{ m}^2/\text{g}$ [3]. Jagtoyen et al. [24] ont tenté de donner une explication au processus d'activation avec H_3PO_4 , en proposant que H_3PO_4 réagit à l'intérieur de la structure interne de la cellulose pour produire une dépolymérisation conduisant à une augmentation du volume de pore (volume poreux) et donc à une expansion du volume global.

La **Figure II-7**, illustrant les distributions de la taille des pores BJH (Pore Size Distribution), comme un exemple on prend les noyaux d'olive activés, cette figure montre un pic au diamètre de 0.85 nm pour les NOS et de 0.88 nm pour les NOB, tandis que la distribution décalée vers les plus grandes tailles des pores avec un pic à 2.89 nm pour NOA. La distribution de taille des pores montre que les surfaces des charbons actifs activés avec H_3PO_4 sont majoritairement mésoporeuses et ils peuvent être d'excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille.

II.5. Conclusion

Les matériaux que nous avons synthétisés par l'activation chimique ont montré des propriétés excellentes pour les phénomènes d'adsorption.

Du point de vue de la chimie de surface et de la texture, différentes méthodes ont été utilisées. Pour caractériser la chimie de surface : les pH_{PZC} , les titrages de « Boehm », les indices

d'iode, les taux de cendre et les taux d'humidité ont été déterminés. Ces méthodes ont permis de déterminer des variations de comportement des charbons activés obtenus par l'utilisation de différents agents activant. Nous avons observé que tous les matériaux activés avec H_3PO_4 et $ZnCl_2$ ont des $pH_{pzc} < 4$ donc ont un caractère acide qui est confirmé par les titrages de « Boehm » ceci montre une bonne adsorption des colorants cationiques, les faibles taux de cendre et teneurs en humidité trouvés dans les essais représentent que les charbons actifs préparés sont des bons adsorbants.

L'ATG des NOBr, NNBr et NABr montre que ces noyaux contiennent de la cellulose et de la lignine. La DRX des matériaux bruts et des différents charbons actifs montre en générale une structure amorphe et une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 10° à 43° . La caractérisation par spectroscopie infrarouge a également identifié les différents groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant, ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat, ils comportent des bandes de vibration de valence des groupes suivants : OH, C-H, C=O, C=C et C-O

La caractérisation texturale des matériaux adsorbants a permis de déterminer l'effet des agents activant sur la structure poreuse du matériau adsorbant. Il a été déterminé à ce niveau que les surfaces BET des charbons actifs sont plus élevées que celles des matériaux brutes. Ceci est dû à l'activation chimique qui a un grand effet sur les propriétés texturales des adsorbants, donc les processus d'activation et de modification des résidus de l'agriculture ont été bien réalisés. La distribution de taille des pores montre que les surfaces des charbons actifs activés avec H_3PO_4 sont majoritairement mésoporeuses et ils peuvent être d'excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] N. El Hannafi, M.A. Boumakhla, T. Berrama, Z. B. Endjama. Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modeling and optimization. *Desalination* 223 (2008) 264-268.
- [2] V. Fierro, G. Muniz, A.H. Basta, H. El-Saied, A. Celzard. Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid. *J. of Hazard. Mater.* 181 (2010) 27-34.
- [3] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211 (2012) 310-317.
- [4] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria.* 317 (2012) 9-14.
- [5] M. Gueye, J. Blin, C. Brunschwing. Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H_3PO_4 . Journées Scientifiques du 2iE. Campus 2iE Ouagadougou, 6^{ème} édition 4-8 avril 2011.
- [6] V. Boonamnuyvitaya, S. Sae-ung, W. Tanthapanichakoon. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and Purification Technology* 42 (2005) 159-168.
- [7] Tzong-Horng Liou. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 129-142.
- [8] Lei Yu, Yong-ming Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Envi. Chem. Eng.* 2 (2014) 220-229.
- [9] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, L. Huang, X. Xu, Q. Li. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 790-797.
- [10] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita, M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.

- [11] N. Nasuha, B. H. Hameed. Adsorption of methylen blue from aqueous solution onto NaOH -modified rejected tea. *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 783-786.
- [12] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi. Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes- *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen* (2007) 187-192.
- [13] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 237-242.
- [14] M. Kosmulski. The pH-dependent surface charging and points of zero charge. *J. of colloid and interface science* 353 (2011) 1-15.
- [15] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011) xxx, xxx-xxx.
- [16] M. Farahani, S. R. S. Abdullah, S. Hosseini, S. Shojaeipour, M. Kashisaz. Adsorption-based cationic dyes using the carbon active sugarcane bagasse. *Procedia Environmental Sciences* 10 (2011) 203-208.
- [17] M. A. Al-Ghouti, Y. S. Al-Degs, New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants. *Chemical Engineering* 173 (2011) 115-128.
- [18] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, S. Gaspard. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J. of Hazard. Mater.* 165 (2009) 1029-1039.
- [19] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Engin. J.* 189-190 (2012) 203-212.
- [20] M.J. Binette, Nouveaux matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates Lamellaires; Thèse de doctorat, Université d'Ottawa, (1999).
- [21] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, (1999).
- [22] Ch.chitour. *Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide, volume 2* (1992).

[23] F. Rouquerol, L. Luciana, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'ingénieur, traite analyse et caractérisation P1050.

[24] M. Jagtoyen, F. Derbyshire. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation, Carbon, 36 (1998) 1085-1097.

Adsorption des colorants (bleu de méthylène et vert brillant) sur les charbons actifs.

III.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité des charbons actifs synthétisés à base des résidus de l'agriculture pour épurer des solutions aqueuses contenant des colorants (bleu de méthylène 'BM' et vert brillant 'VB'). Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption: le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, et la température. Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre, d'Elovich et le modèle de la diffusion intraparticulaire pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des colorants. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés.

III.2. Caractéristiques des colorants

a- Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants communs des effluents colorés [1]. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [1,2,3,4].

b-Vert brillant

Le vert brillant est un colorant cationique inodore employé pour différents buts, par exemple : tache biologique, agent dermatologique, il est également intensivement employé en textile. Le vert brillant cause plusieurs effets pour les êtres humains comprenant une irritation gastro-intestinale, une nausée, un vomissement et une irritation de la peau...[5]. Plusieurs études ont été aussi faites sur l'élimination du vert brillant [5,6,7].

Ses structures chimiques sont représentées sur la **Figure III-1** et ses caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau III-1**.

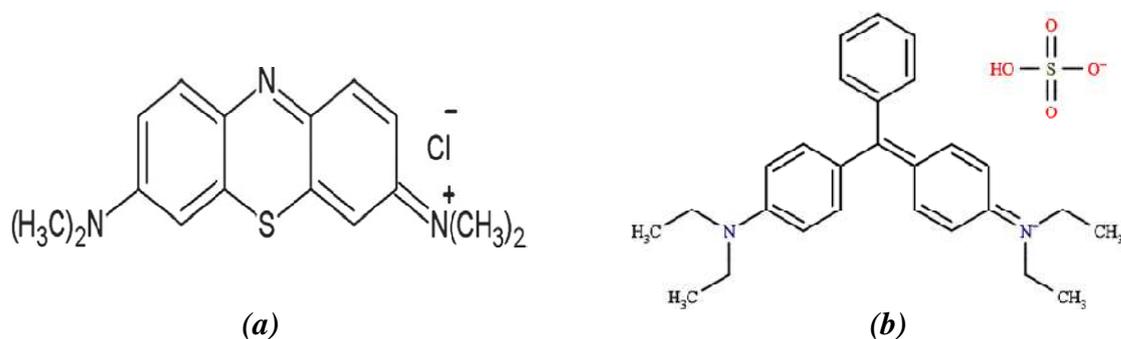


Figure III-1 : Structures chimiques (a) bleu de méthylène [1], (b) vert brillant [6].

Tableau III-1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène et du Vert Brillant.

Nom Usuel	Bleu de méthylène	Vert brillant
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$
Masse moléculaire	$319.86 \text{ g.mol}^{-1}$	$482.63 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	Elevée	Elevée
λ_{max} (nm)	663	624
PK_a	3.8	2.62 - 4.93 [8]
I.C.	52015	42040 [9]

III.2.1. Spectres d'absorption en UV-visible

Les spectres d'absorption en UV-visible (**Figure III-2**) du BM et du VB ont été obtenus par un balayage spectral, entre 450 et 800 nm, d'une solution de colorant à 100 mg.L^{-1} . Ces spectres montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM (663nm) et du VB (624 nm).

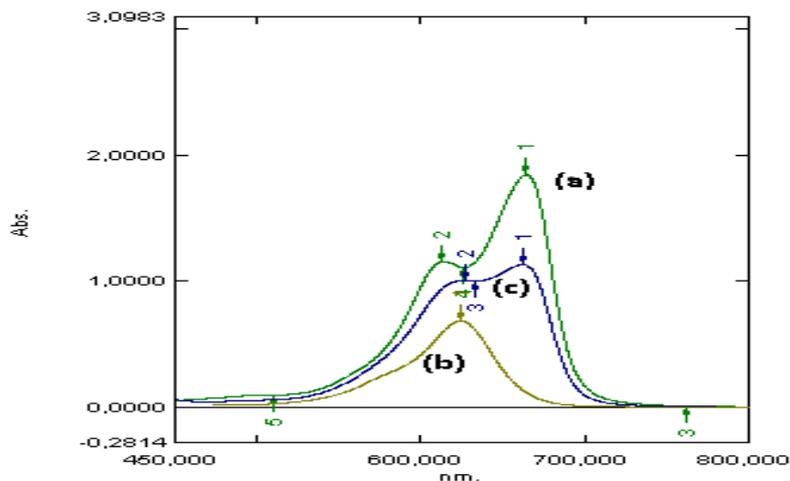


Figure III-2 : Spectres d'absorption en UV-visible des (a) BM, (b) VB et (c) mélange.

III.2.2. Préparation des solutions de colorants BM et VB

Des solutions mères du BM et du VB avec une concentration de 1000 mg/l ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de BM ou VB avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène (Fluka) et du vert brillant (Sigma-Aldrich, teneur en colorant $\geq 90\%$), ont été étudiées sur les matériaux qui présentent une grande surface spécifique.

III.3. Courbes de calibration

En adsorption on n'a qu'un composé à doser, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [10].

Pour calculer la concentration du BM ou du VB restante après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance (DO) = $f(C)$) à partir de solution de concentrations connues du composé à doser, pour des pH de 3 à 10.

Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration.

Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

III.4. Etude de l'élimination des colorants

III.4.1. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants, cinétique en fonction de la concentration initiale

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués [11].

L'adsorption des colorants cationiques du BM et du VB sur les différents adsorbants étudiés (NOBr, NOA, NOS, NNBr, NNA et NNS) ont été effectuées en « batch ». 50 mg des échantillons des différents charbons actifs sont mis en suspension dans des solutions de 50 mL du BM ou du VB de concentration initiale C_0 (50, 110 et 200mg.L⁻¹). Le pH des solutions a été ajusté (pH= 6 pour BM et de pH=4 pour VB), en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique (0.1mol.L⁻¹) ou d'hydroxyde de sodium (0.1mol.L⁻¹). La série des erlenmeyers fermés est disposée sur une plaque d'agitation multipostes (15 postes) à température ambiante. Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 250 t/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés par centrifugation. L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = f(t)$.

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit [11]:

$$q_{ads} = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{M}$$

Où :

q_{ads} : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (ml).

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l).

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

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R.

Le rendement d'élimination des colorants est défini par:

$$R\% = \frac{c_0 - c_t}{c_0} * 100$$

R : est le pourcentage de la quantité du BM ou du VB fixé.

Pour comparer entre les différents adsorbants, nous avons représenté sur la **figure III-3** les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du BM et du VB sur les échantillons NOBr, NNBr, NOA, NNA, NOS et NNS. Nous remarquons d'après ces expériences que les échantillons qui ont été activés par l'acide phosphorique H_3PO_4 présentent des cinétiques d'adsorption beaucoup plus rapide que les échantillons bruts et traités par le sel $ZnCl_2$.

Les temps d'équilibre sont rapidement atteints. Les quantités adsorbées obtenues sont proches respectivement de 103.8mg/g et 92.4mg/g dans le cas du BM et 101.5mg/g et 117.0mg/g dans le cas du VB pour les échantillons NOA et NNA.

Pour les matériaux bruts et activés par $ZnCl_2$, les cinétiques d'adsorption sont lentes, les équilibres d'adsorption sont difficilement obtenus et les quantités adsorbées sont 33.1mg/g, 33.9mg/g (cas du BM) et 11.6mg/g, 8,9mg/g (cas du VB) NO et NN bruts. Pour les mêmes échantillons activés par $ZnCl_2$, les quantités adsorbées sont 48.7mg/g, 69.9mg/g (BM) et 30.6, 53.5mg/g pour le VB. Il est à noter que ces variations sont dues au mode de conditionnement des matériaux. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

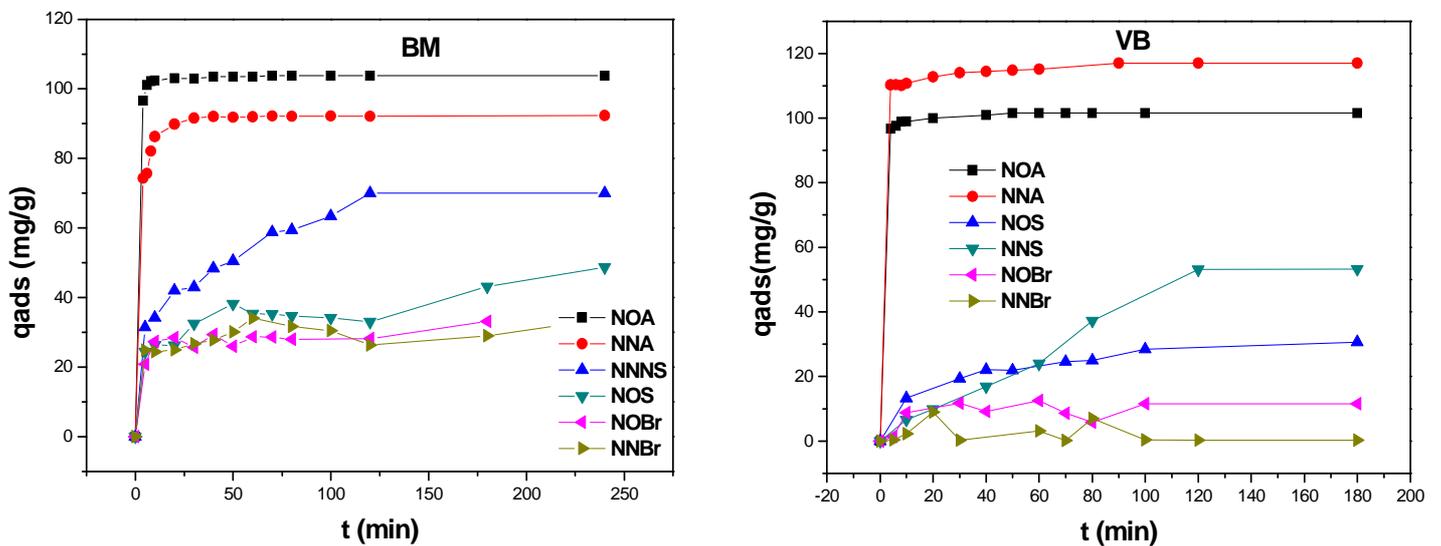


Figure III-3 : Cinétique d'adsorption du BM et du VB en fonction de la nature de l'adsorbant pour même concentration en BM et VB.

($m=50\text{mg}$, $V=50\text{ml}$, $\text{pH}_{\text{BM}}=6$, $\text{pH}_{\text{VB}}=4$, $C=110\text{mg/l}$ et $\text{vit}=250\text{tr/min}$)

Comme les échantillons activés avec l'acide phosphorique montrent les meilleures efficacités et les meilleures quantités adsorbées dans les mêmes conditions expérimentales, nous présentons ci-dessous (**figure III-4**) l'effet de la concentration des colorants azoïques sur les noyaux d'olives et de nêfles activés par H_3PO_4 .

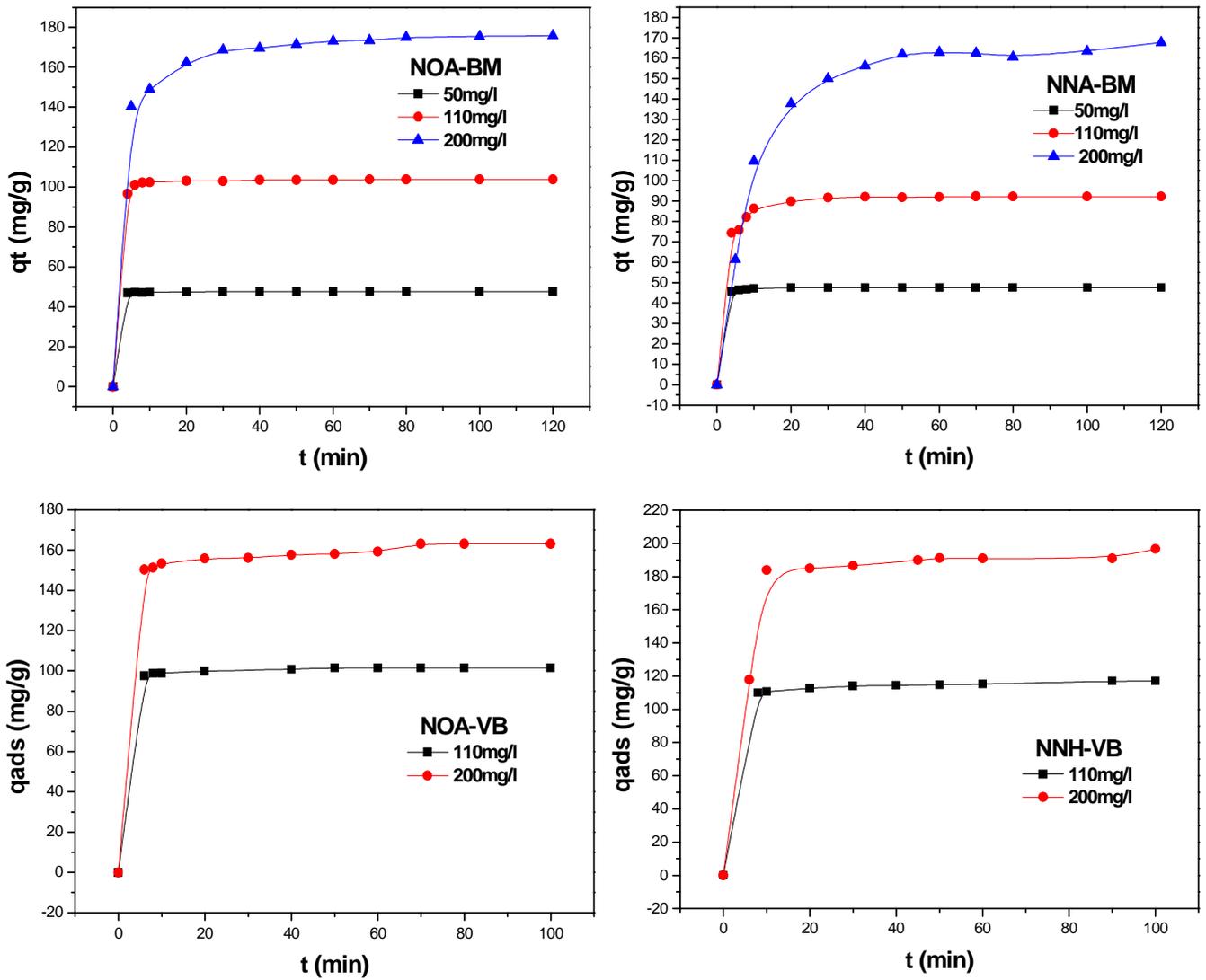


Figure III-4 : la cinétique en fonction de la concentration initiale du BM et du VB sur NOA et NNA ($m=50\text{mg}$, $V=50\text{ml}$, $pH_{BM}=6$, $pH_{VB}=4$, $T=24^\circ\text{C}$ et $vit=250\text{tr/min}$).

L'étude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale qui est présentée sur la figure III-4 montre que la quantité adsorbée des deux colorants est meilleure pour la forte concentration (200 mg/g). Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation dans l'adsorption des colorants, même observation par des autres recherches [1].

Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout 10 min pour les concentrations faibles et de 40 min pour la concentration initiale plus élevée (200mg/l) pour les deux matériaux NOA et NNA, dans le cas du BM. Pour les mêmes échantillons l'équilibre est atteint au bout 10 min pour les deux concentrations (110mg/l et 200mg/l) dans le cas du VB, ceci indique que la vitesse d'adsorption est très rapide. Les quantités maximum adsorbées à l'équilibre pour le BM sont 47.3mg/g, 102.4mg/g et 169,7mg/g pour NOA et 46.4mg/g, 91.6mg/g et 162mg/g pour NNA respectivement pour les concentrations 50mg/l, 110mg/l et 200mg/l. Pour le VB, les quantités maximum adsorbées à l'équilibre sont 101.5mg/g et 163mg/g pour NOA, 110mg/g et 190mg/g pour NNA respectivement pour les concentrations 110mg/g et 200mg/g. Le pourcentage d'élimination des deux colorants est supérieur à 90% par les deux charbons actifs synthétisés.

L'adsorption est rapide pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps [12]. Pour les temps de contact élevés la molécule elle a besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant [10], pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés).

II.4.2. Influence du pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [6], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer : 1) la charge de la surface de l'adsorbant, 2) le degré d'ionisation de l'adsorbant et 3) le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [13].

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du BM et du VB par les NOA et NNA en utilisant 50ml de chaque colorant de concentration 100mg/l pour des pH différents, une température 24°C et un temps de contact de 120 min, la quantité de charbon actif utilisée est 50 mg. Les résultats sont représentés sur la **figure III-5**.

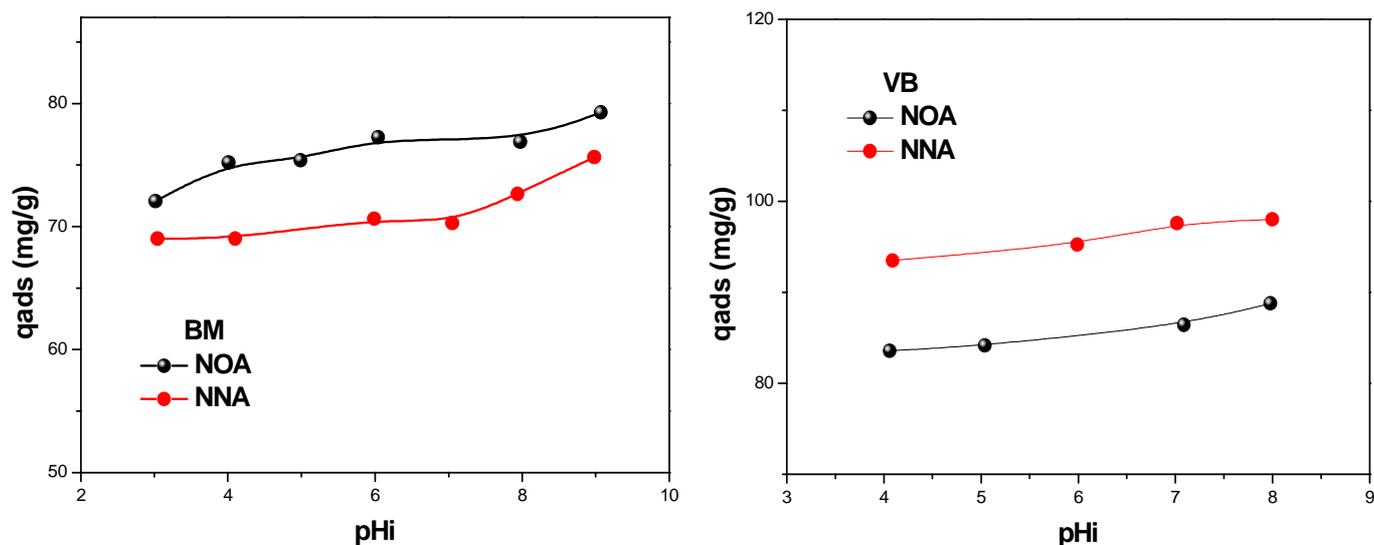


Figure III-5 : effet du pH sur l'adsorption du BM et du VB par les NOA et NNA.

($m=50\text{mg}$, $V=50\text{ml}$, $T=24^\circ\text{C}$, $C=100\text{mg/l}$ et $\text{vit}=250\text{ tr/min}$)

A partir de la **figure III-5** on observe une légère augmentation de la quantité adsorbée du BM et du VB lorsque le pH de la solution augmente pour les deux charbons actifs NOA et NNA. La petite évolution de la quantité adsorbée dans le domaine des pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est supérieure au pH_{pzc} des NOA et NNA ($\text{pH}_{\text{pzc}}=2.2$), la surface de charbon actif est chargée négativement et les molécules des colorants cationiques (BM et VB) en solution sont chargées positivement [14]. L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes des charbons actifs et des colorants. Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente car la surface de charbon devient plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique.

III.4.3. Influence de la masse

L'effet de la masse des Charbons actifs NOA et NNA sur l'adsorption du BM et du VB est représenté sur la **figure III-6**, on fait varier la masse des CAs de 5mg à 300mg, la concentration des deux colorants est 100mg/l à un pH=6 pour le BM et à un pH=4 pour le VB, à température 24 °C, le temps de contact est 60 min.

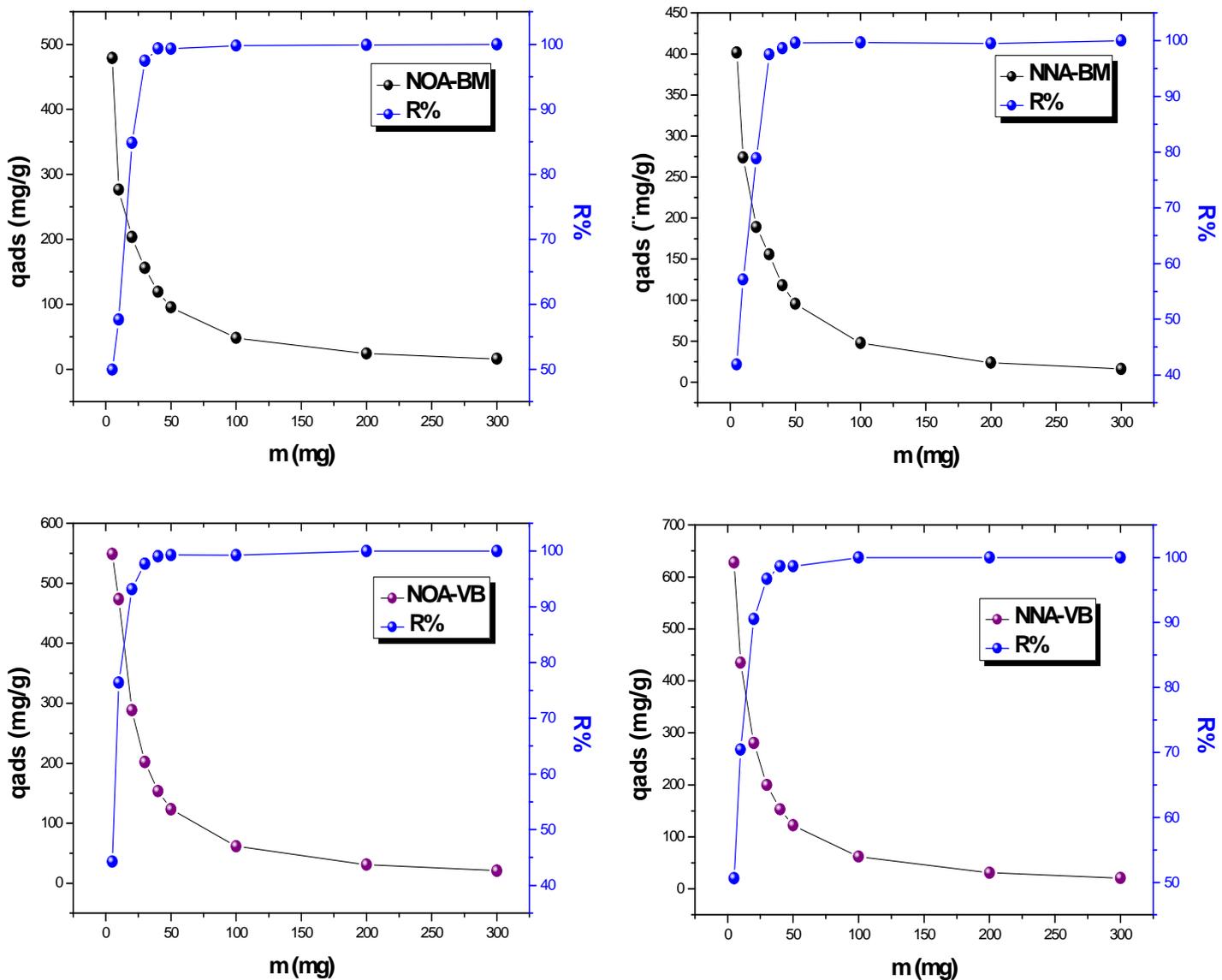


Figure III-6 : effet de la masse des NOA et NNA sur l'adsorption du BM et du VB.

($pH_{BM}= 6$, $pH_{VB}=4$, $C=100mg/l$, $T=24C^{\circ}$, $V=50ml$ et $Vit=250tr/min$)

La **Figure III-6** nous donne la quantité du BM et du VB adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption [15] pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption

augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption [16].

Les courbes de la **Figure III-6** montrent que le pourcentage d'élimination des deux colorants (BM et VB) est pratiquement total (100 %) pour les deux charbons actifs NOA et NNA.

III.4.4. Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions des colorants (50ml) à un pH=6 pour BM et à un pH=4 pour VB, plongées dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante, les valeurs des températures étudiées étaient (25,35,45 et 55). Le temps de contact est de 60 min.

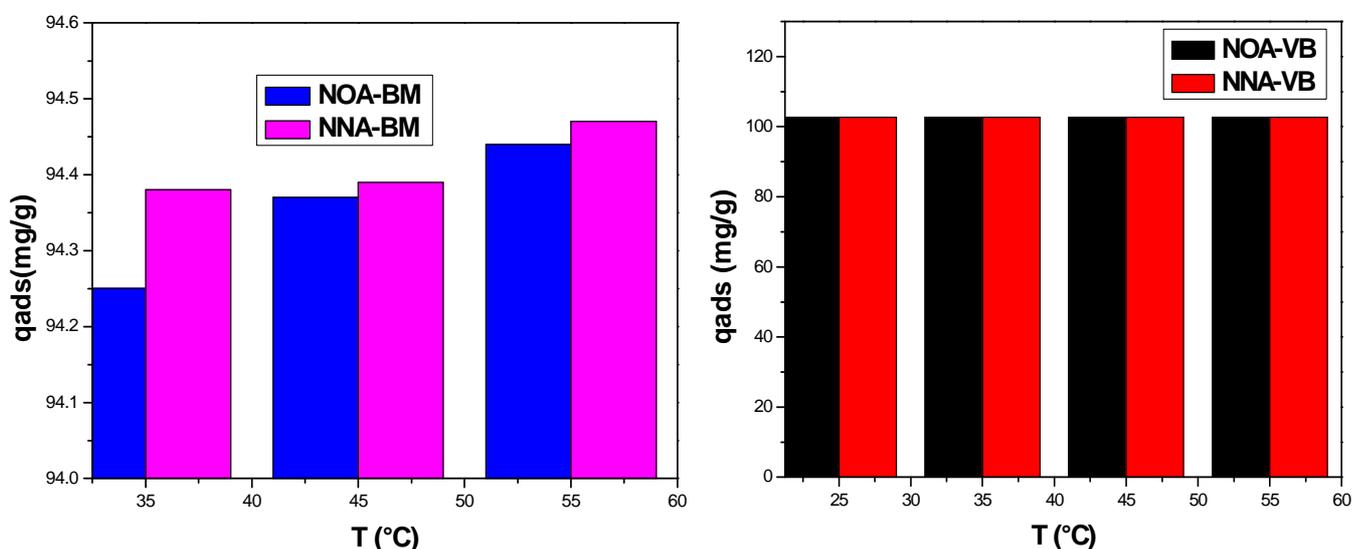


Figure III-7 : effet de la température sur l'adsorption du BM et du VB par NOA et NNA.

(pH_{BM}= 6, pH_{VB}= 4, C_{BM}= 90mg/l, C_{VB}=110mg/l, m=50mg, V=50ml et Vit=250tr/min).

L'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution [17].

La **figure III-7** traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du Bleu de méthylène et du vert brillant. La figure indique que la température n'a pratiquement pas d'effet sur l'adsorption du VB, par contre dans une autre étude le processus d'adsorption du VB est endothermique [10]. Alors que l'augmentation de la température favorise une petite augmentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène, celle-ci montre que

l'augmentation de la température n'influe pas beaucoup sur l'adsorption du BM sur les deux charbons. Néanmoins, le processus est endothermique, l'augmentation de la température permet d'augmenter la mobilité de la molécule du BM [18]. Des mêmes résultats sont trouvés pour l'adsorption du BM à différents températures sur les grains de paume [19] et l'adsorption du BM sur un charbon actif mésoporeux synthétisé à partir des Tiges de Topinambour [2].

III.4.5. Les paramètres thermodynamiques

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG° , enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivants [14] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\text{Log} \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} + \frac{-\Delta H}{2.303RT}$$

Où :

ΔH° : l'enthalpie (kJ/mol), ΔS° : l'entropie en (J/mol. K), T: la température en kelvin

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol K), q_e : la quantité adsorbée (mg/g) et C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l).

A partir du graphe $\log (q_e/c_e)=f (1/T)$, on trouve une droite de pente $-\Delta H^\circ /2.303R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/2.303R$.

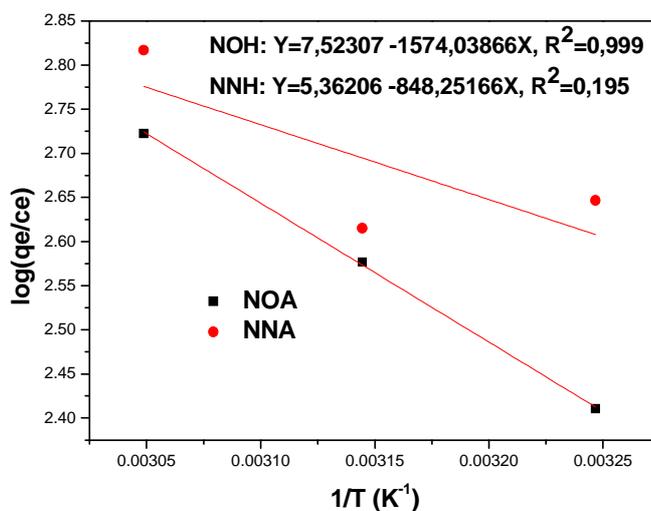


Figure III-8: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le BM sur NOA et NNA.

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le **tableau III-2**. D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption du BM sur les NOA et NNA est spontanée [2,3] quelque soit la température, le processus d'adsorption du BM sur les NOA et NNA est physisorbé puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 20 KJ/mol [20,21].

L'enthalpie libre est positive, ce qui implique que le processus de l'adsorption est endothermique ainsi qu'une température plus élevée facilite l'adsorption, ΔS° est positive, cela veut dire que les molécules du BM restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution au cours du processus d'adsorption [14, 22].

Tableau III-2 : les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BM sur les NOA et NNA.

	T(C°)	ΔG° (KJ. mole ⁻¹)	ΔH° (KJ. mole ⁻¹)	ΔS° (J. mole ⁻¹ K ⁻¹)
NOA	35	-0.44	30.19	144.04
	45	-0.45		
	55	-0.47		
NNA	35	-0.31	16.24	102.66
	45	-0.32		
	55	-0.33		

III.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces charbons actifs dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté quatre modèles de cinétique :

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO), Elovich et la diffusion intraparticule.

a- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren [23] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Où :

k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM ou du VB sur les CAs en (min^{-1}).

q_e : quantité du BM ou du VB adsorbée à l'équilibre en (mg/g). q_t : quantité du BM ou du VB adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [24].

b- Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [25]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Où :

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du BM ou du VB sur les CAs en (g/mg/min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g), q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$q_t = \left(\frac{k_2 q_e^2 t}{k_2 q_e t + 1} \right)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

$h = k_2 q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min).

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [24].

c-Modèle d'Elovich

Elle peut être exprimée par [26]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$$

Où:

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min) et β : la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que $\alpha \beta t \gg 1$ et que $q_t=0$ à $t=0$, donc on obtient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

On trace $q_t = f(\ln t)$ on peut déterminer les valeurs de α et β .

d-Le modèle de diffusion intraparticule

Les molécules du BM et du VB sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intraparticulaire à cause de la porosité des charbons actifs. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux : i) transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe), ii) pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intraparticule, dans les pores), iii) adsorption de la molécule sur la surface interne de pore [27].

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des deux colorants on utilise l'équation de Weber et Morris [28]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + c$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g), c : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante [10,29], K_i : la constante de diffusion intraparticulaire (mg/g min^{1/2}).

Si on trace q_t en fonction de $t^{1/2}$ on peut déterminer la constant k_i et l'épaisseur de la couche limite C .

Les résultats obtenus sont représentés sur les **Figures III-9 à III-11** et les constantes obtenues à partir des différents modèles sont rassemblés dans les **Tableaux III-3 et III-4**.

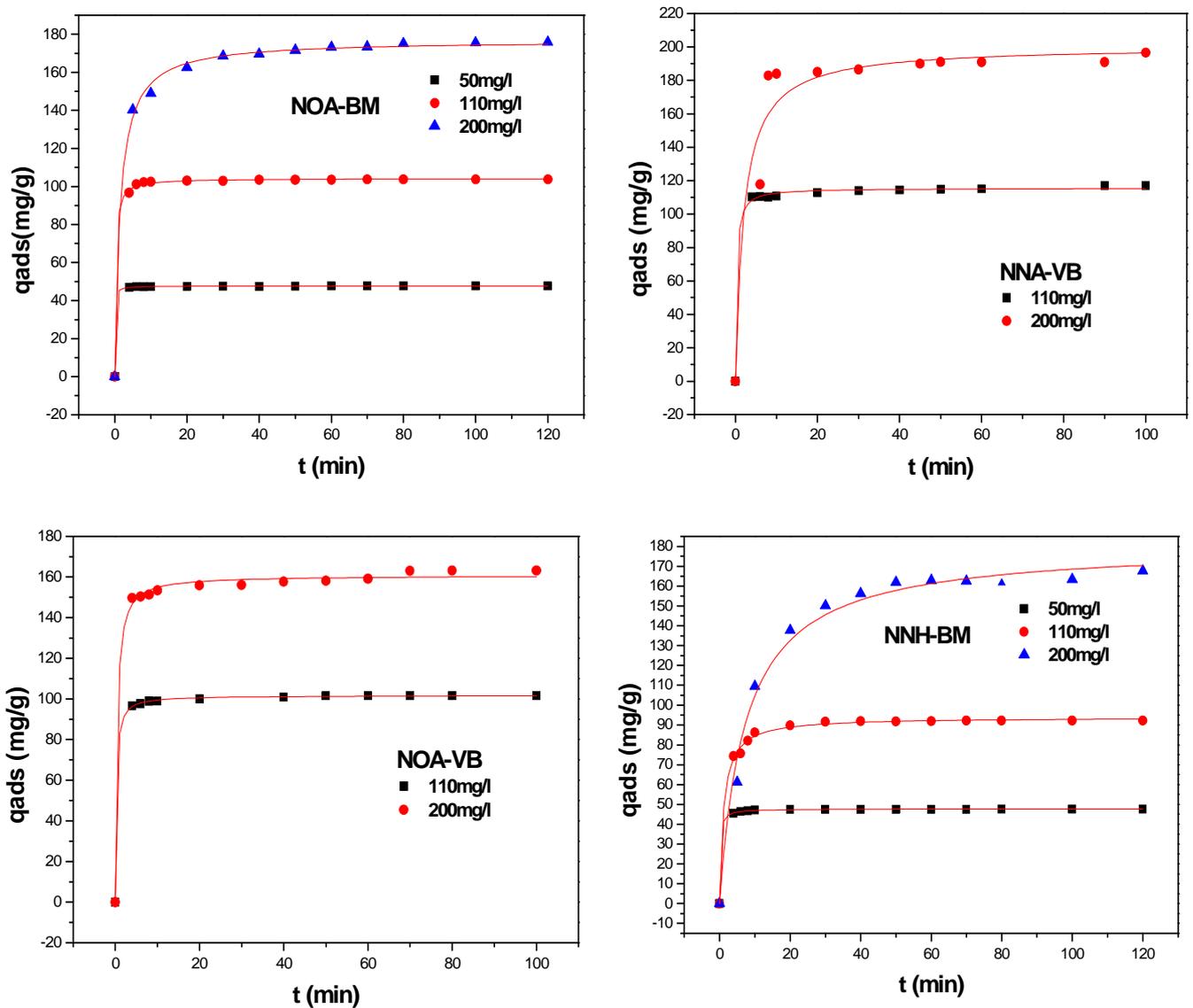


Figure III-9: représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du VB en fonction de la concentration pour NOA et NNA, le modèle de pseudo-second-ordre- fit non linéaire.

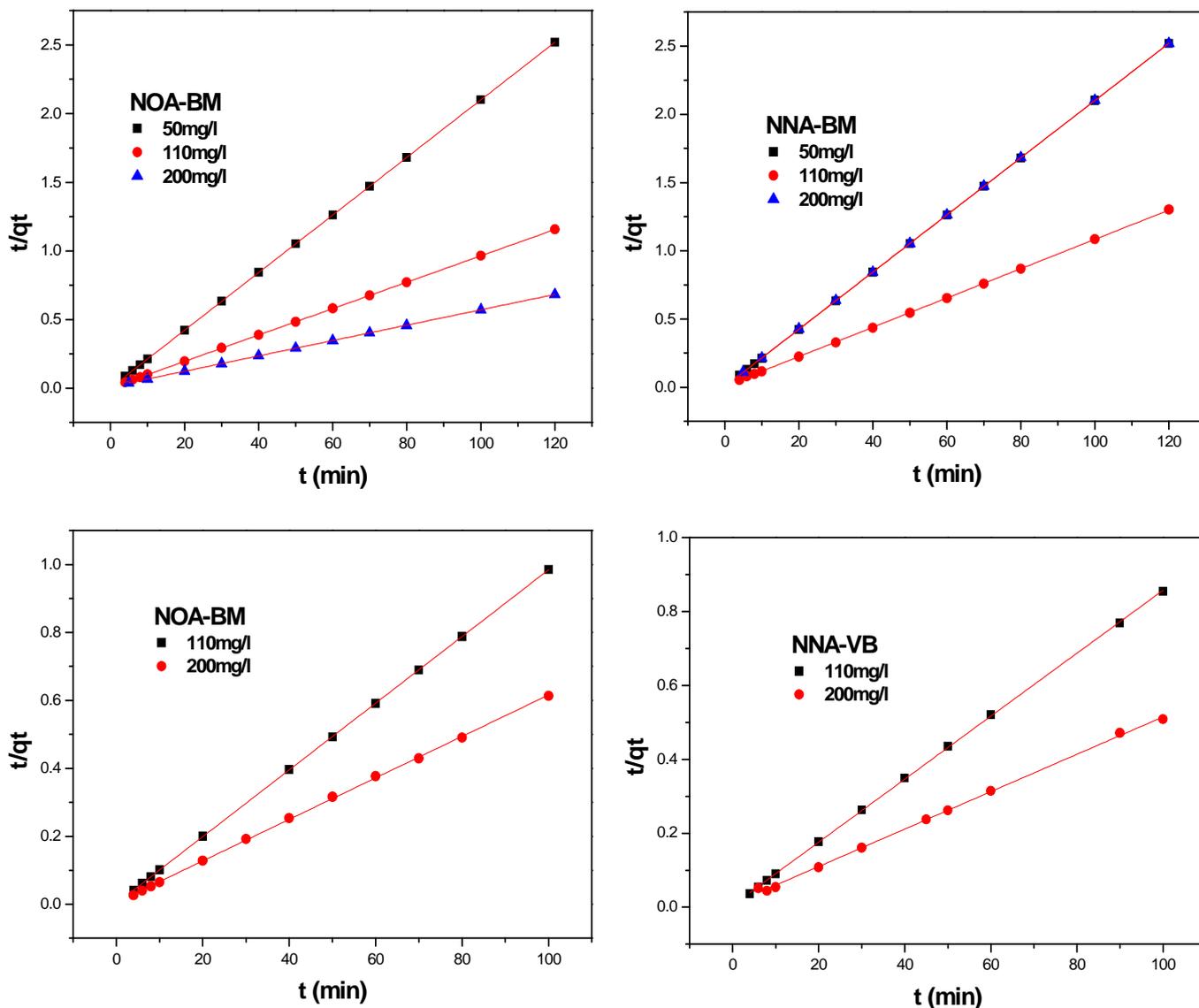


Figure III-10: représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du VB en fonction de la concentration pour NOA et NNA, le modèle de pseudo-second-ordre fit linéaire.

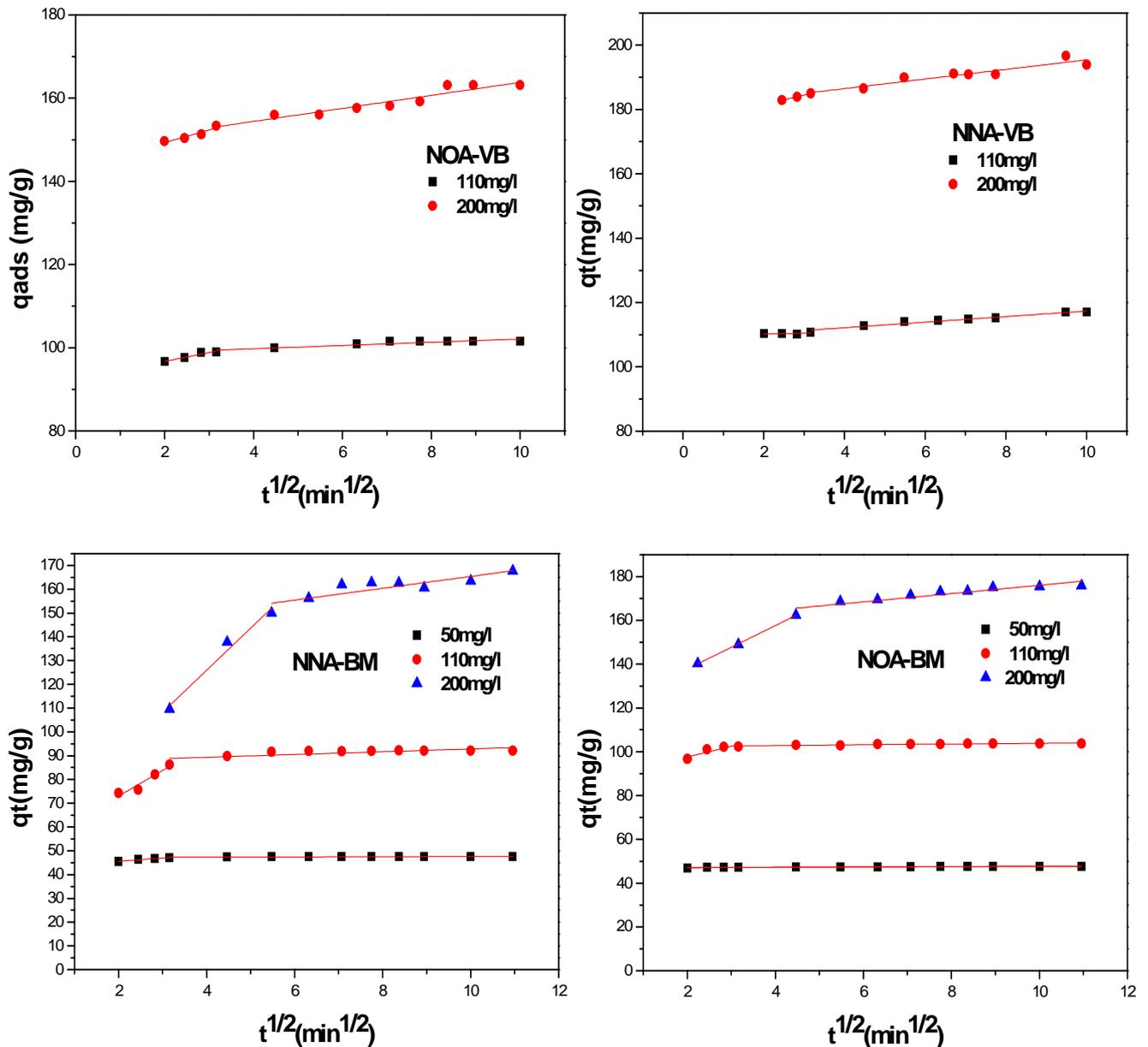


Figure III-11 : représentation graphique de la modélisation de la cinétique du BM et du VB en fonction de la concentration pour NOA et NNA, le modèle de diffusion intraparticule.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [30].

A partir des résultats des **tableaux III-3** et **III-4**, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de *pseudo-second-ordre* avec un facteur $R^2 \approx 0.998$ pour toutes les concentrations, on peut en déduire donc que le modèle de

pseudo-second-order est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur les charbons actifs (NOA et NNA). L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second-order permet de simuler avec un bon accord l'adsorption du BM et du VB [2,3, 14, 31]. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches à des quantités adsorbées expérimentalement. Les vitesses d'adsorption (k_2) diminuent lorsque la concentration de colorant augmente ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations [32].

D'après la **Figure III-11**, on remarque qu'il y a deux étapes différentes. La première partie de la courbe et qui est la première étape représente la diffusion des molécules dans le solide. Généralement, c'est l'étape la plus longue. La deuxième étape représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction.

Si la diffusion intraparticulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. Ce n'est pas ce cas là que nous observons sur la **Figure III-11**, alors on peut dire que la diffusion intraparticulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption du BM et du VB sur les différents charbons, elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion. L'intersection de la droite correspondant à la diffusion intraparticulaire est proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite, mêmes résultats trouvés dans l'adsorption du BM par un charbon actif préparé à partir de la coquille de noix de coco activé avec NaOH.

Tableau III-3 : résultats des modèles de PPO et PSO non linéaire et linéaire de cinétique de l'adsorption du BM et du VB en fonction de la concentration initiale.

Bleu de méthylène															
			Pseudo-premier-ordre						Pseudo-second-ordre						
			Fit non linéaire			Fit linéaire			Fit non linéaire			Fit linéaire			
	$q_e(\text{mg/g})$	C(mg/l)	$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	R^2	$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	R^2	$K_2(\text{g/mg.min})$	$q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	R^2	$K_2(\text{g/mg.min})$	$q_{e,\text{cal}}(\text{mg/g})$	h(g/mg.min)	R^2
NOA	47.62	50	1.084	47.48	0.999	0.071	1.71	0.379	0.350	47.61	0.999	0.24	47.66	545.15	1
	103.66	110	0.674	103.33	0.999	0.069	7.13	0.585	0.039	104.20	0.999	0.04	103.95	432.22	1
	175.86	200	0.307	170.81	0.984	0.051	57.03	0.922	0.004	176.84	0.998	0.003	178.57	95.66	0.999
NNA	47.62	50	0.771	47.41	0.999	0.060	2.18	0.534	0.115	47.74	0.999	0.14	47.68	318.27	1
	92.15	110	0.349	91.22	0.989	0.073	15.38	0.869	0.009	93.91	0.997	0.01	93.02	86.52	0.999
	167.73	200	0.100	162.37	0.995	0.001	130.67	0.109	$7.6 \cdot 10^{-4}$	180.77	0.988	0.001	176.05	30.99	0.998
Vert brillant															
NOA	101.54	110	0.761	100.61	0.998	0.086	11.55	0.461	0.043	101.67	0.999	0.04	101.83	414.77	0.999
	163.13	200	0.665	158.00	0.991	0.064	36.19	0.577	0.002	160.74	0.997	0.006	163.93	161.23	0.999
NNA	117.01	110	0.793	113.87	0.994	0.040	14.21	0.476	0.032	115.53	0.998	0.01	117.37	137.57	0.999
	193.91	200	0.228	191.869	0.957	0.038	33.82	0.541	0.002	200.41	0.939	0.004	196.85	154.99	0.999

Tableau III-4 : résultats des modèles d'Elovich et la diffusion intraparticule de cinétique de l'adsorption du BM et du VB en fonction de la concentration initiale.

Bleu de méthylène								
		Elovich				Diffusion intraparticule		
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	C(mg/l)	α	β (g/mg)	R^2	K_i (mg/gmin ^{1/2})	c	R^2
NOA	47.62	50	-	5.45	0.892	0.06	47.03	0.776
	103.66	110	$6.10 \cdot 10^{30}$	0.72	0.609	0.17	102.16	0.790
	175.86	200	$8.2 \cdot 10^6$	0.10	0.772	1.89	157.06	0.843
NNA	47.62	50	$4.6 \cdot 10^{40}$	2.07	0.719	0.04	47.18	0.667
	92.15	110	$3.5 \cdot 10^6$	0.19	0.800	0.58	86.98	0.532
	167.73	200	$6.98 \cdot 10^2$	0.05	0.855	2.43	140.44	0.702
Vert brillant								
NOA	101.54	110	$2.9 \cdot 10^{27}$	0.66	0.944	0.39	98.21	0.816
	163.13	200	$7.92 \cdot 10^{14}$	0.23	0.938	1.50	148.14	0.906
NNA	117.01	110	$1.45 \cdot 10^{20}$	0.43	0.958	0.87	108.67	0.956
	193.91	200	$1.41 \cdot 10^{17}$	0.22	0.853	1.49	180.54	0.878

III.6. Isothermes d'adsorption du BM et du VB par les charbons actifs étudiés

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [33]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [34] L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du BM et du VB sur la quantité adsorbée (mg/g) par le NOBr, NOA, NNBr et le NNA, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (10–300 mg/l) pour le BM et (10-800mg/l) pour le VB. Les isothermes d'adsorption mesurées à température ambiante de 24 ± 1 °C sont représentées sur la **Figure III-12**. Les isothermes d'adsorption de NOA et NNA montrent une forme-L selon la classification de Giles, indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant. Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre sont 170.8mg/g et 281.3 mg/g

respectivement pour le NOA et le NNA dans le cas du BM, 748mg/g et 690 mg/g respectivement pour les mêmes adsorbants dans le cas du VB.

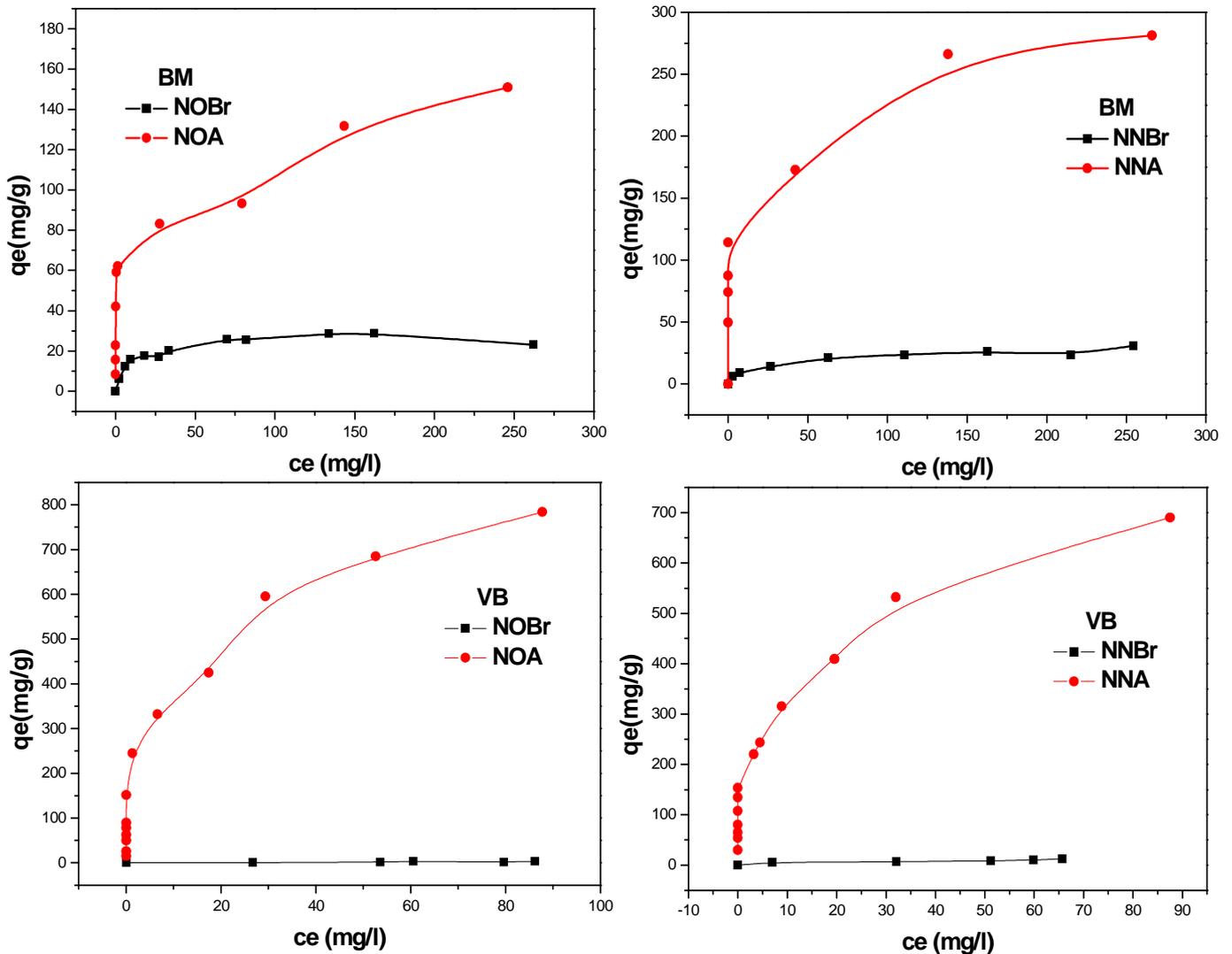


Figure III-12: représentation graphique des isothermes de l’adsorption du BM et du VB sur les noyaux d’olive et de nêfle avant et après activation
 ($pH_{BM}= 6$, $pH_{VB}= 4$, $m=50mg/l$, $V=50ml$, $Vit=250tr/min$, $10mg/l \leq C_{BM} \leq 300mg/l$ et $10mgL \leq C_{VB} \leq 800mg/l$).

En se référant toujours à **la figure III-12**, on remarque que l’affinité de charbons actifs et les deux colorants est très grande dès les premières concentrations, par contre elle est moins pour les matériaux bruts.

Il est clair que les charbons actifs préparés à partir des résidus de l’agriculture par l’activation chimique avec H_3PO_4 sont plus performants que les noyaux naturels, alors on peut dire que

l'activation à un grand effet sur la capacité d'adsorption, aussi sur la surface spécifique de l'adsorbant. On peut dire que les charbons actifs préparés au laboratoire sont des meilleurs adsorbants.

III.6.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à trois paramètres. Nous avons plusieurs modèles tels que le modèle de Redlich-Peterson et le modèle de Langmuir-Freundlich. Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas suivant que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient R^2 ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

a-Modèle de Langmuir [34].

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

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

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} k_l c_e}{1 + k_l c_e}$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l), q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g), q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} c_e + \frac{1}{q_{max}k_l}$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{max}k_l}$

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L défini par [35].

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_l c_0)}$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat.

Si $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible ; si $(0 < R_L < 1)$ alors elle est favorable, si $(R_L = 1)$ elle est linéaire et si $(R_L > 1)$ elle est défavorable.

b- Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich [36] est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes

$$q_e = k_f C_e^{1/n_f}$$

Où :

q_e , C_e : ont les mêmes définitions que ci-dessus.

K_f , n : des constantes de Freundlich, K_f : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, n : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique est favorable [32].

Les paramètres K_f et n_f sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + \frac{1}{n_f} \text{Log } C_e$$

c-Modèle de Langmuir-Freundlich [37].

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et de Freundlich en même temps. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = \frac{q_{mlf} (K_{lf} C_e)^{m_{lf}}}{1 + (K_{lf} C_e)^{m_{lf}}}$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L), q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g), q_{mlf} : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g), K_{lf} : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

m_{lf} : paramètre d'hétérogénéité, varie entre 0 et 1.

d-Modèle de Redlich-Peterson [38].

L'isotherme de Redlich -Peterson contient trois constantes A, B et g et implique une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich. Il peut être décrit par l'équation non linéaire suivante:

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g}$$

Où :

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

C_e : la concentration à l'équilibre en (mg/l).

A, B et g sont les constants de Redlich-Peterson, g doit fluctuer entre zéro et un, il peut caractériser l'isotherme comme suit:

Si $g = 1$ l'isotherme est de Langmuir, si $g = 0$ l'isotherme est de Freundlich. Les trois constantes A, B et g peuvent être évaluées à partir de l'équation non linéaire.

Les modèles linéaires de Langmuir et Freundlich sont représentés sur les **Figures III-13 et III-14** et les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées à partir de modélisation linéaire et non linéaire des modèles utilisés sont donnés dans le **Tableau III-5**.

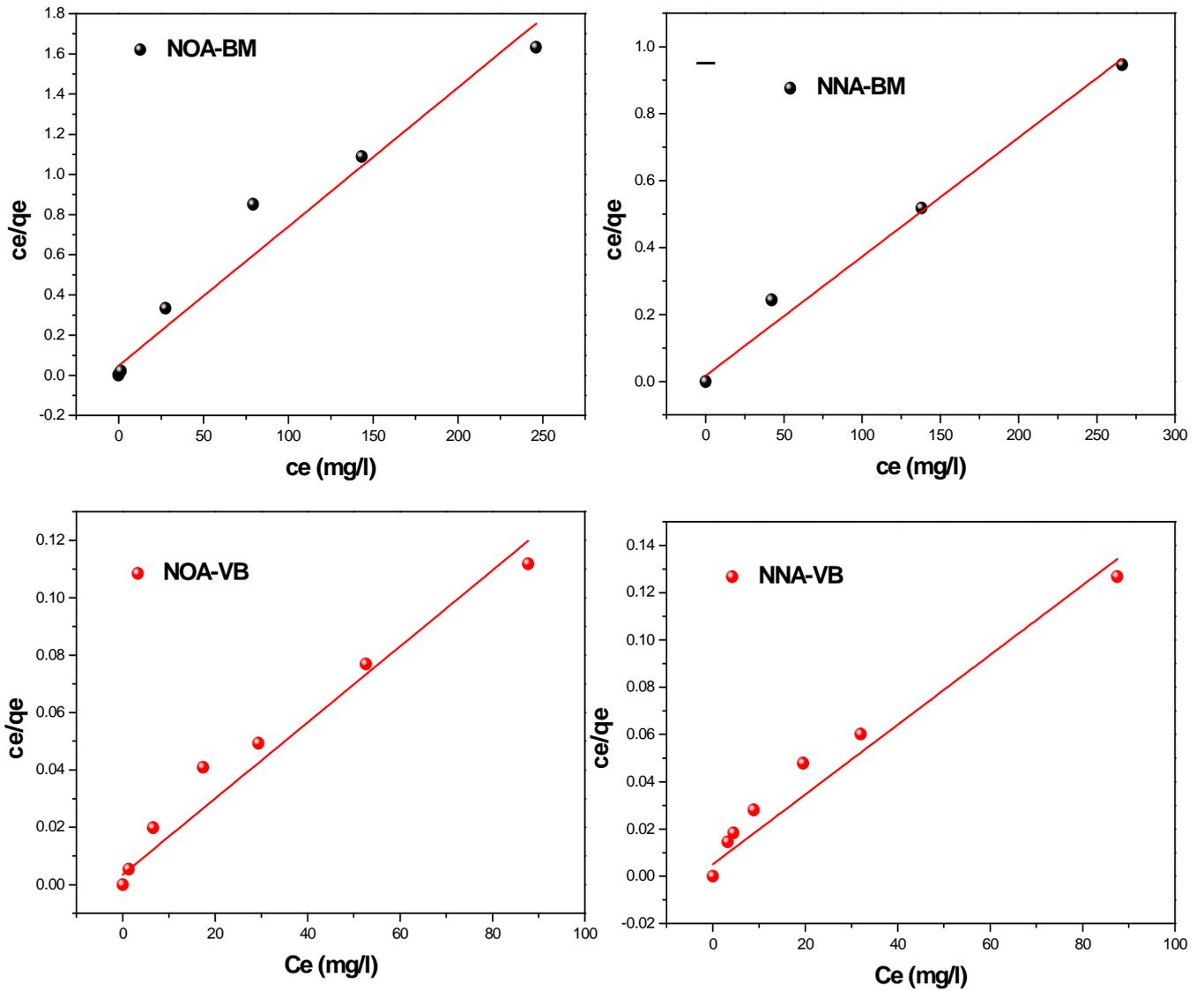


Figure III-13 : modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du BM et du VB sur NOA et NNA.

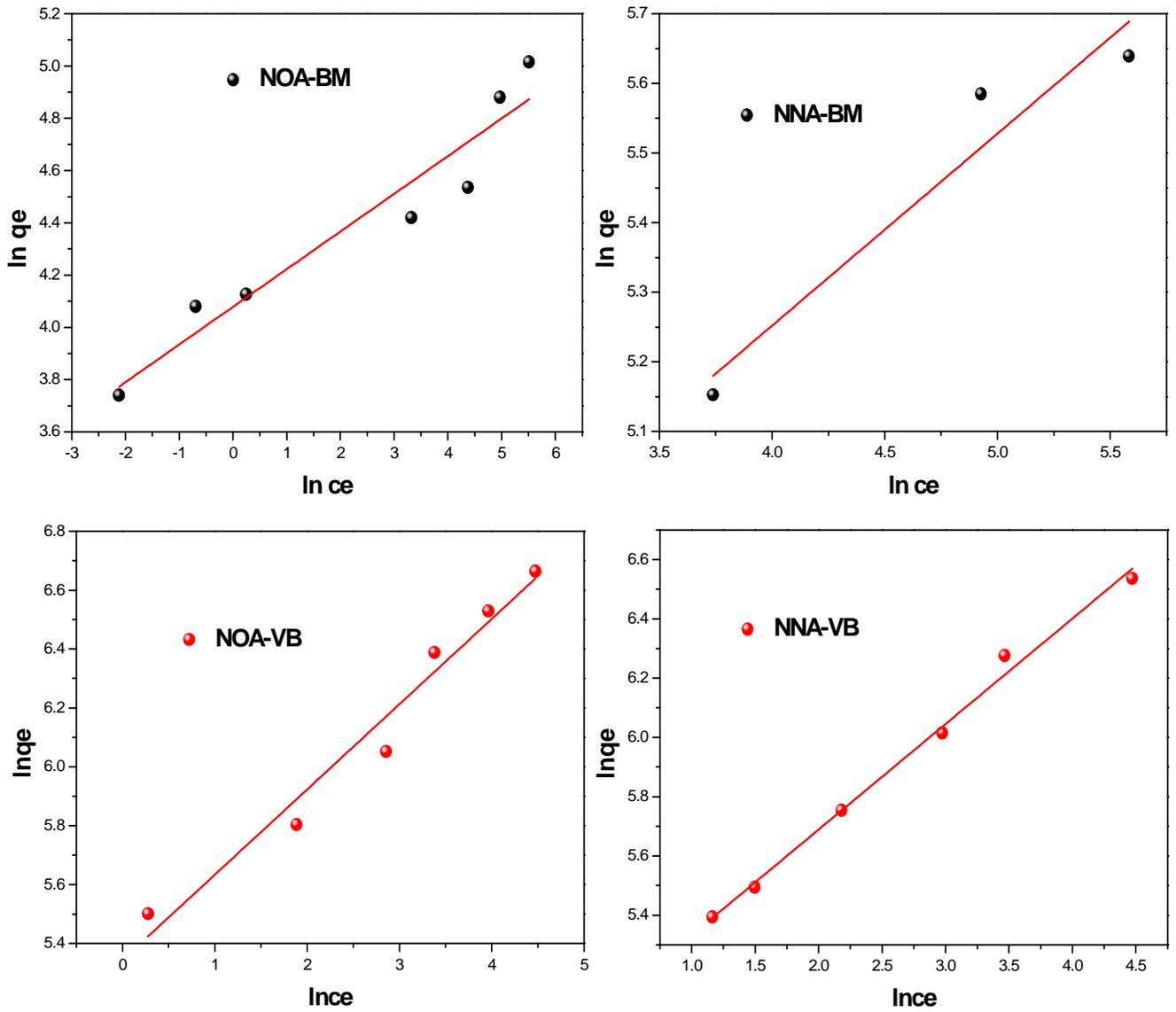


Figure III-14 : modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du BM et du VB sur NOA et NNA.

Tableau III-5 : les résultats de la modélisation des isothermes des NOA et NNA.

Les modèles linéaires				
	Bleu de méthylène		Vert brillant	
	NOA	NNA	NOA	NNA
Langmuir				
q_{\max} (mg/g)	144.93	280.90	750.2	700.3
k_l (l/mg)	0.14	0.20	0.37	0.28
R^2	0.964	0.989	0.967	0.957
Freundlich				
n_f	6.9	3.6	3.5	2.8
k_f (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	59.0	63.3	209.4	145.0
R^2	0.915	0.872	0.958	0.992
Les modèles non linéaires				
	Bleu de méthylène		Vert brillant	
	NOA	NNA	NOA	NNA
Langmuir				
q_{\max} (mg/g)	114.1	325.2	825.4	734.2
k_l (l/mg)	1.84	0.028	0.09	0.09
R^2	0.754	0.533	0.902	0.829
Freundlich				
n_f	6.3	3.9	3.2	2.9
k_f	55.80	70.16	193.75	149.96
R^2	0.905	0.525	0.938	0.847
Redlich-Peterson				
A	2.5	6.5	6.1	300.6
B	445631.4	0.0069	31691.7	1.55
g	0.84	1.18	0.69	0.71
R^2	0.892	0.442	0.932	0.832
Langmuir-Freundlich				
q_{mif} (mg/g)	6019.8	288.9	35.00	1693.9
k_{if}	0.51	0.03	$8.15 \cdot 10^{-8}$	0.005
m_{if}	0.16	1.74	0.32	0.48
R^2	0.891	0.441	0.932	0.833

A partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans le **Tableau III-5** on observe que les modèles linéaires représentent bien les isothermes d'adsorption du BM et du VB sur les NOA et NNA avec un coefficient de corrélation $0.872 \leq R^2 \leq 0.992$ que les modèles non linéaire.

Dans l'ensemble nous constatons que le modèle linéaire de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec des $q_{\max} = 144.9 \text{ mg/g}$, 280.90 mg/g et $R^2 = 0.964$, 0.989 respectivement pour NOA et NNA dans le cas d'adsorption du BM et $q_{\max} = 750.2 \text{ mg/g}$, 700.3 mg/g et $R^2 = 0.967$, 0.957 respectivement pour NOA et NNA dans le cas d'adsorption du VB.

Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et une adsorption monomoléculaire [2] du BM ou du VB sur nos CAs (NOA et NNA), même résultat observé dans l'adsorption du BM sur un Charbon actif mésoporeuse basé sur les tiges de topinambour.

Les valeurs de n_f de modèle de Freundlich sont supérieures de 1 ($n_f > 2.8$) dans tous les cas montrent que l'adsorption est favorable [32] et physique [32, 39]. Pour les valeurs de g de modèle de Redlich-Peterson sont proche de 1 confirment que le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes d'adsorption du BM et du VB sur NOA et NNA que le modèle de Freundlich [39] ces résultats sont trouvés aussi dans l'adsorption du BM par un charbon actif préparé à partir de la coquille de noix de coco activé avec NaOH.

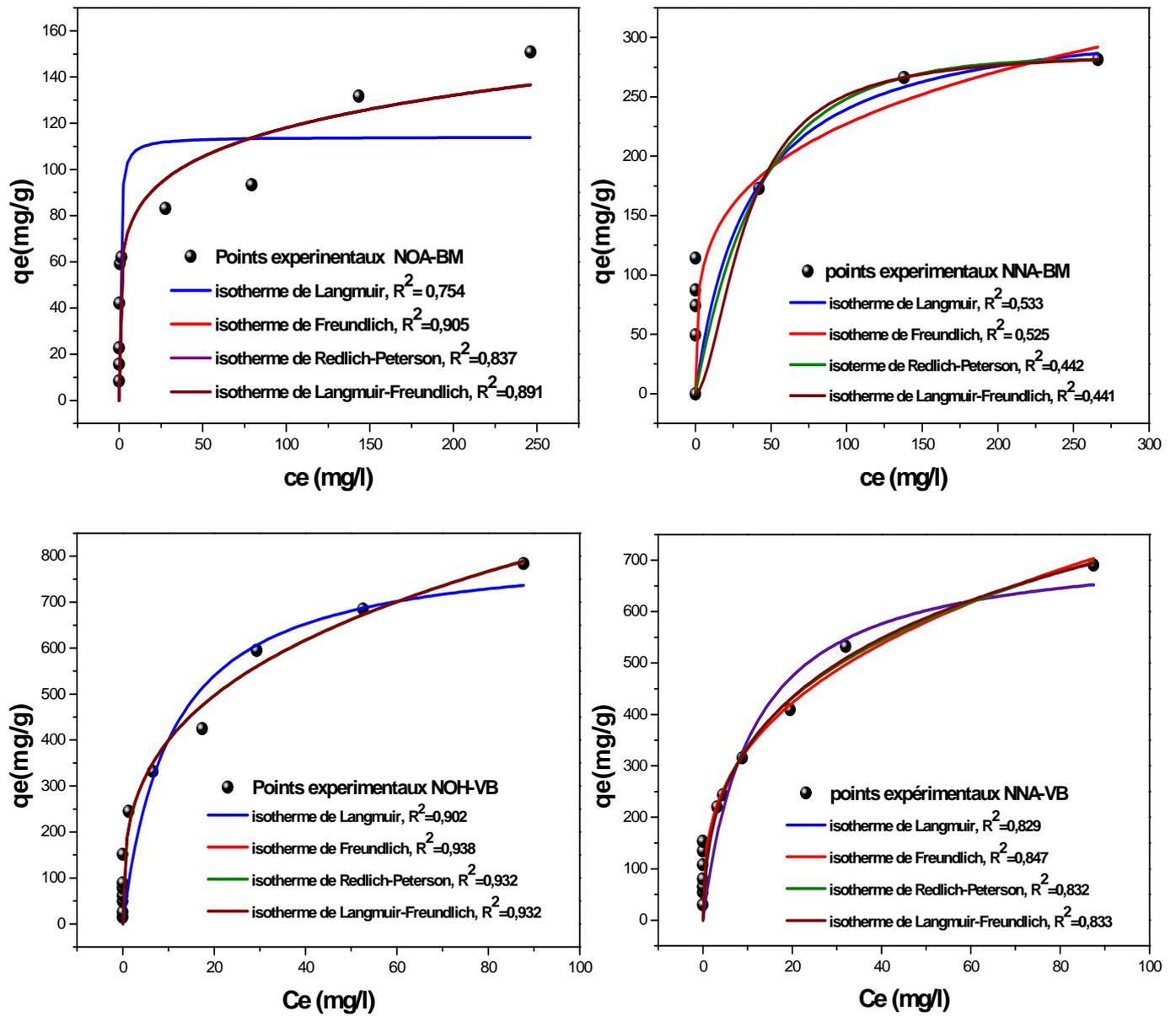


Figure III-15 : modélisation non linéaire de l'isotherme du BM et du VB sur NOA et NNA.

Pour finir et situer nos matériaux on donne dans le **tableau III-6** quelques valeurs de quantités maximums trouvées dans l'adsorption du BM et du VB sur quelques formes modifiées des résidus de l'agriculture.

D'après le tableau III-6, on voit que nos matériaux sont des très bons adsorbants du BM ou du VB puisque nos matériaux tiens une excellente place parmi les adsorbants.

Tableau III-6: quelques formes modifiées des résidus de l'agriculture et ses capacités d'adsorption du BM et du VB.

adsorbant	Colorant	Capacité d'adsorption mg/g	Référence
NOA	Bleu de méthylène	170.78	Cette étude
NNA	Bleu de méthylène	281.31	Cette étude
déchet d'Abricot	Bleu de méthylène	102	[40]
Coquille de cacao	Bleu de méthylène	212.72	[41]
Cosse d'arachide	Bleu de méthylène	72.13	[42]
NOA	Vert brillant	748	Cette étude
NNA	Vert brillant	690	Cette étude
le résidu de scie	Vert brillant	58.48	[43]
bâte de jute	Vert brillant	480	[44]
peau de fruit de cactus	Vert brillant	166.66	[45]

III.7. Conclusion

Les tests d'adsorption en batch ont servi à établir l'affinité des charbons actifs vis à vis du colorant (BM ou VB) pour optimiser son élimination. Les influences du pH, de la concentration initiale, de la dose d'adsorbant et de température ont été étudiées.

Il été observé dans les expériences que les échantillons activées avec H_3PO_4 (NOA, NNA) présentaient on plus affinité et une capacité d'adsorption plus élevée en BM ou VB par rapport les autres échantillons (NOBr, NOS, NNBr et NNS), Il est à noter que ces variations sont dues au mode de conditionnement des matériaux. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

On observe une légère augmentation de la quantité adsorbée du BM et du VB lorsque le pH de la solution augmente pour les deux matériaux étudiés.

L'étude de la cinétique en fonction de la concentration a montrée que : la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des solutions des colorants. Le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Le modèle de *pseudo-second-ordre* est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur les charbons actifs (NOA et NNA) avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.998$ la diffusion intraparticulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption du BM et du VB sur les différents charbons.

Pour le BM les valeurs de ΔG° sont négatives, ceci montre une réaction d'adsorption spontanée avec des valeurs positives de ΔH° qui indiquent un processus endothermique, ΔS° est positive, cela veut dire que les molécules du BM restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution.

Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle linéaire de Langmuir, à en juger par la valeur du coefficient de corrélation ($R^2 > 0.957$). Affirment une adsorption monocouche et homogène, les valeurs de n_f de modèle de Freundlich sont supérieures de 1 montrent que l'adsorption est favorable et physique.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] 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) 352–361.
- [2] Lei Yu, Yong-ming luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 220-229.
- [3] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011) xxx, xxx-xxx.
- [4] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria* 317 (2012) 9-14.
- [5] S.R. Shirsath , A.P. Patil , R. Patil , J. B. Naik , P.R. Gogate. S.H. Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 914–923.
- [6] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409 (2013) 112–122.
- [7] R. Kumar , M.A. Barakat. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal* 226 (2013) 377–383.
- [8] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerozohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soy lak, M.K. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination* 281 (2011) 226–233.
- [9] Venkat S. Mane, P.V. Vijay Babu. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination* 273 (2011) 321–329.
- [10] S. Sahnoun. Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université du Sétif (2011).
- [11] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerozohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218 (2011) 226-233.

- [12] A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Colloid and interface science* 293 (2006) 303-311.
- [13] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
- [14] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 122-130.
- [15] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.
- [16] A.K. Patil, V.S. Shrivastava, *Alternanthera bettzichiana* plant powder as low cost adsorbent for removal of congo red from aqueous solution, *Int. J. Chemtech Res.* 2 (2010) 842-850.
- [17] M. Dogan, M. Alkan, O. Demirabas, Y. Ozedemie, C. Ozemetin. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 124 (2006) 89-101.
- [18] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A. Karim, A. Idris. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalin.* 280 (2011) 1-13.
- [19] A. E. Ofomaja. Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre : effect of fibre dose. *Biochem. Eng. J.* 40 (2008) 8-18.
- [20] R. Ahmad, R. Kumar. Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1628-1633.
- [21] Z. Y. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind. Crops Prod.* 42 (2013) 41-49.
- [22] N. Nasuha, B.H. Hameed. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 783-786.
- [23] S. Langergren, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga svenska, vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [24] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. *École doctorale Chimie de Lyon* (2009).

- [25] Y. S. HO, G. McKay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115-154.
- [26] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa, Yue Duana. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40 (2006) 735-743.
- [27] J. Ma, F. Yu, LZhou, L. Jin, M.X. Yang, J.S. Luan, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W. Yuan, J.H. Chen. Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 5749-5760.
- [28] W.J. Weber, J.C. Morris. Kinetic of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Div. ASCE* 89 (1963) 31-59.
- [29] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, 61(2005) 492-501.
- [30] Y. S. HO. Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern, *Water Res.*, 37 (2003) 2323-2330.
- [31] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, *Fluid Phase Equilibria*, 317(2012) 9-14.
- [32] S. Dawood, T. K. Sen. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 46 (2012) 1933-1946.
- [33] Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *Water Research*, 44 (2010) 1489-1497.
- [34] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 (2007) 191-199.
- [35] M. A. Ahmad, N. K. Rahman. Equilibrium, Kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 154-161.
- [36] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211-212 (2012) 310-317.

- [37] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 401–411.
- [38] A. khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily, Ola Abdelwahab, Removal of direct N Blue- 106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and Kinetic studies. *J. Hazard. Mat.* 165 (2009) 100-110.
- [39] A. L. Cazetta, A.M.M. Vargas, E. M. Nogami, M.H. Kunita, M.R. Guilherme, A.C. Martins, T.L. Silva, J.C.G. Moraes, V.C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.
- [40] C.A. Basar, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *Journal of Hazardous Materials B* 135 (2006) 232–241.
- [41] F. Ahmad, W.M.A.W. Daud, M.A. Ahmad, R. Radzi, Cocoa (*Theobroma cacao*) shell based activated carbon by CO₂ activation in removing of cationic dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 1480–1490.
- [42] J. Song, W. Zou, Y. Bian, F. Su, R. Han, Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes, *Desalination* 265 (2011) 119–125.
- [43] Venkat S. Mane, P.V. Vijay Babu. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination* 273 (2011) 321–329.
- [44] M. Asadullah, M. Asaduzzaman, M.S. Kabir, M.G. Mostofa, T. Miyazawa. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 437–443.
- [45] R. Kumar, M.A. Barakat. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal* 226 (2013) 377–383.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de déchets de la l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination des colorants cationiques BM et VB). Les agents activant utilisés sont un sel ($ZnCl_2$), un acide (H_3PO_4) et une base (NaOH). Les matériaux bruts que nous avons utilisés comme adsorbants sont au nombre de 03, qui sont issus des résidus de l'agriculture. Il s'agit des noyaux d'olives de nèfles et d'abricots.

La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basses températures et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique.

Les matériaux ont été caractérisés par : L'analyse Thermogravimétrique (ATG), la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la technique de mesure de la surface spécifique (BET). Les fonctions de surface, les taux d'humidité, les taux de cendre, les indices d'iode et les points isoélectriques ont été également déterminés.

Ces méthodes ont permis de déterminer des variations de comportement des carbones activés obtenus pour différents agents activant. Nous avons observé que tous les matériaux activées avec H_3PO_4 et $ZnCl_2$ dont des charbons actifs de $pH_{pzc} < 4$ et un caractère acide confirmé avec les titrages de « Boehm ». Les taux de cendre des matériaux bruts et des charbons actifs préparés représentent une faible teneur en cendre indique que ces matériaux sont des bons adsorbants. Ils sont présentes également une faible teneur en humidité. Pour l'indice d'iode les résultats varient suivant la nature de la biomasse et la méthode d'activation employée. Meilleurs résultats sont obtenus pour les échantillons activés avec H_3PO_4 .

L'analyse thermique des NOBr, NNBr et NABr montre que ils peuvent être contient de cellulose et de lignine.

Les DRX des différents échantillons sont dans l'ensemble amorphes, néanmoins nous observons une faible cristallinité dans le domaine allant de 10 à 43°. Les matériaux montrent une même allure et présentent des mêmes pics de diffraction à 22° pour les matériaux bruts et 25 et 43 ° pour les charbons actifs qui sont attribués respectivement à la présence de la cellulose native, carbone et au graphite et à l'hémicellulose déshydratée.

Les spectres IR des charbons actifs comportent les bandes de vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée cette bande correspond aussi vibration d'élongation de O-H de cellulose et de lignine. Ils montrent des autres groupes: C-H, C=O, C=C et C-O. On observe qu'après modification des matériaux bruts une diminution de l'intensité de certains pics $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$ pour tous les charbons actifs, et disparition de l'autre à 2920 cm^{-1} pour NOB due à la carbonisation.

Les isothermes d'adsorption et de désorption déterminées par adsorption d'azote montrent que ces isothermes sont de type I pour les NOS et NNS de la classification de l'UPAC et de type IV avec des boucles d'hystérésis de type H4 pour les NOA, NOB, NNA et NNB. La caractéristique des isothermes IV est la présence simultanée des micropores et des mésopores. L'analyse texturale, nous a permis de déterminer les surfaces BET, les volumes poreux et la taille des pores. En effet, les surfaces BET des 02 matériaux noyaux d'olive et de néfliers. Pour les matériaux bruts, les résultats de l'analyse montrent une surface très faible proche de zéro ($S_{\text{BET}}=0.83$ et $0.39 \text{ m}^2/\text{g}$ pour NOBr et NNBr respectivement). Après activation par les agents activant H_3PO_4 , NaOH et ZnCl_2 nous constatons une importante amélioration des surfaces ($S_{\text{BET}}= 410, 658$ et $915 \text{ m}^2/\text{g}$ pour NOB, NOA et NOS respectivement et $S_{\text{BET}}= 408, 1409$ et $1093 \text{ m}^2/\text{g}$ pour NNB, NNA et NNS respectivement) sont des surfaces importantes pour les procédés d'adsorption. Ceci montre d'une manière claire que les processus d'activation et de modification des matériaux bruts ont été bien réalisés.

La distribution de tailles de pores montre que les surfaces des charbons actifs activés avec H_3PO_4 sont majoritairement mésoporeuses et ils peuvent être d'excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille.

L'étude a porté sur l'élimination du bleu de méthylène et du vert brillant par les différents charbons actifs en fonction des différents facteurs susceptibles d'affecter le rendement de cette

réaction comme la température, temps de contact, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, et la concentration de la molécule adsorbée.

Il a été observé dans les expériences que les échantillons activés avec H_3PO_4 présentaient une plus grande affinité et une capacité d'adsorption plus élevée que les autres échantillons bruts et activés avec $ZnCl_2$. Il est à noter que ces résultats sont dus au mode de conditionnement des matériaux. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

Les différentes capacités d'adsorption des charbons actifs étudiés montrent que le BM et le VB s'adsorbent préférentiellement dans les mésopores qui sont accessibles à ces molécules. Puisque les échantillons activés avec l'acide phosphorique NOA et NNA montrent les meilleures efficacités et les meilleures quantités adsorbées dans les mêmes conditions expérimentales.

L'étude de la cinétique en fonction de la concentration du BM ou VB sur NOA et NNA a montré que : la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des solutions.

Une légère augmentation de la quantité adsorbée du BM et du VB lorsque le pH de la solution augmente pour les deux colorants, les pH qui ont été optimisés sont supérieurs au PZC. Les interactions de type de Van Der Waals dispersive entre les fonctions de surface et la forme moléculaire du BM et du VB.

Le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

Le modèle de pseudo-second-ordre est le modèle établi dans cette étude pour simuler les cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les charbons activés avec un facteur de corrélation $R^2 \approx 0.998$ pour toutes les concentrations.

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus pour BM sont : des valeurs négatives de ΔG° , ceci montre une réaction d'adsorption spontanée avec des valeurs positives de ΔH° qui indique un processus endothermique, ΔS° est positive, cela veut dire que les molécules du BM restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution au cours du processus d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle linéaire de Langmuir puisque c'est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec des $q_{\max} = 144.9\text{mg/g}$, 280.90mg/g et $R^2 = 0.964$, 0.989 respectivement pour NOA et NNA dans le cas d'adsorption du BM et $q_{\max} = 750.2\text{mg/g}$, 700.3mg/g et $R^2 = 0.967$, 0.957 respectivement pour NOA et NNA dans le cas d'adsorption du VB.

Les valeurs de n_f de modèle de Freundlich sont supérieures de 1 ($n_f > 2.8$) dans tous les cas montrent que l'adsorption est favorable et physique.

Résumé

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins coûteux à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir de la biomasse.

Dans ce travail nous avons préparé des matériaux riches en carbone, à partir des résidus de l'agriculture qui ont été activés chimiquement par différents agents (NaOH, ZnCl₂ et H₃PO₄). Les charbons actifs sont utilisés comme adsorbants pour la purification des eaux chargées en colorants cationiques (bleu de méthylène et vert brillant). L'influence des différents paramètres tels que la température, le pH, la masse et le temps de contact ont été étudiés. Les adsorbants ont été caractérisés par DRX, IRTF et BET. Les taux de cendre, taux d'humidité, les indices d'iode, fonctions de surface et points isoélectriques aussi sont étudiés. La modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo-seconde ordre et le modèle de Langmuir décrit correctement les isothermes d'adsorption. Les valeurs de ΔG° et ΔH° montrent que le processus d'adsorption étudié est spontané et endothermique.

Mots clés : Adsorption, charbon actif, résidus de l'agriculture, colorants cationiques.

Abstract

The increasing request for adsorbents used in the processes of environmental protection costs increasingly large expenses which concretely need a complementary research for the of new adsorbent materials from non-conventional matters namely vegetal wastes or biomass.

In this work we prepared materials rich in carbon, using agricultural wastes, by chemical activation with different agents (NaOH, ZnCl₂ and H₃PO₄). Activated carbon will be used as adsorbent for the purification of water polluted by cationic dyes (methylene blue and brilliant green). The influence of various parameters such as temperature, pH, adsorbent mass and contact time was studied. The adsorbent were characterized by XRD, FTIR and BET. Also ash content, moisture content, iodine number, surface functions and isoelectric points were characterized. Kinetics obeys pseudo-second order and the Langmuir model adequately describes the adsorption isotherms. The values of ΔG° and ΔH° show that the adsorption process studied is spontaneous and endothermic.

Keywords: adsorption, activated carbon, agricultural wastes, cationic dyes.

ملخص

الطلب المتزايد على ممتصات مستخدمة في عمليات حماية البيئة يكلف نفقات كبيرة على نحو متزايد والتي تحتاج بشكل ملموس إلى بحوث تكاملية لتصنيع مواد جديدة غير التقليدية وهي الكتلة الحية.

في هذا العمل البحثي قمنا بإعداد مواد غنية بالكربون، من خلال البقايا الزراعية عن طريق التنشيط الكيميائي بواسطة منشطات مختلفة NaOH, ZnCl₂ و H₃PO₄. سيتم استخدام الفحم المنشطة في تنقية المياه المشحونة بالصيغيات الكتيونية قمنا بدراسة تحليلية للممتصات بواسطة الأشعة (DRX)، الأشعة تحت الحمراء (IRTF) و تحليل المساحة (BET). قمنا أيضا بدراسة نسبة الرماد، الرطوبة، دلالة اليود، وظائف المساحة ونقاط التساوي الكهربائي.

تمت دراسة تأثير مختلف المعايير مثلا درجة الحرارة، درجة الحموضة، الكتلة ووقت الاتصال. تميزت الممتصات بواسطة نموذج حركية الادمصاص موافقة لنموذج النظام الزائف الثاني و نموذج Langmuir تبين قيم ΔG° و ΔH° أن الادمصاص عفوي و ماص للحرارة.

كلمات مفتاحية: الادمصاص، الفحم المنشط، البقايا الزراعية، الصيغيات الكتيونية.