

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arreridj

جامعة محمد البشير الإبراهيمي برج بوعريريج

Faculté de Sciences et de la Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département Sciences de la Matière

قسم علوم المادة



Soutenance de Thèse en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT LMD

EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Présentée par :

Mr. BEHLOUL Hamza

Sujet

**Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux : application
dans le domaine de la dépollution des eaux**

Soutenue publiquement le **29/ 04 /2023** Devant le jury composé de :

Mr. BOUZID Abderrazak	Professeur à l'Université Bordj Bou Arreridj	Président
Mr. BOUGDAH Nabil	Maitre de conférences à l'Université de Skikda	Directeur de thèse
Mme. FERKOUS Hana	Maitre de conférences à l'Université de Skikda	Co-directeur
Mr. HELLATI Abdelhak	Professeur à l'Université Bordj Bou Arreridj	Examineur
Mr. MESSIKH Nabil	Professeur à l'Université de Skikda	Examineur
Mr. BOUSBA Salim	Maitre de conférences à l'Université de Constantine 3	Examineur

2022/2023

Remerciements

Tous d'abord je remercie Allah, de m'avoir guidé et de m'avoir donné la force d'accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Matériaux et Systèmes Electroniques, Université de Bordj Bou Arreridj.

Je tiens à adresser ma profonde gratitude à Monsieur **BOUGDAH Nabil** Maitre de conférences à l'Université du 20 aout 1955 de Skikda, qui a dirigé cette thèse et a su me soutenir tout au long de mon travail. Je lui suis également reconnaissant pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, à la qualité de son encadrement scientifique auquel j'ai largement profité, à son inépuisable patience et à sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

J'adresse de chaleureux remerciements à Madame **FERKOUS Hana** Maitre de conférences à l'Université du 20 aout 1955 de Skikda pour avoir codirigée cette thèse, pour son attention à tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec elle.

Mes vifs remerciements à Monsieur **BOUZID Abderrazak**, Professeur à l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Veuillez trouver ici Monsieur le professeur l'expression de mes sincères remerciements, ma gratitude et mes sentiments de respect.

Je tiens également à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'examiner cette thèse : Monsieur **HELLATI Abdelhak** Professeur à l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, Monsieur **MESSIKH Nabil** Professeur à l'Université du 20 aout 1955 de Skikda, Monsieur **BOUSBA Salim** Maitre de conférences à l'Université du Salah Boubnider Constantine 3. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

J'adresse de sincères remerciements à Madame **DJELLALI Souad** Professeur à l'Université de Sétif, Madame **DJILAN Chahrazed** Professeur à l'Université du 20 aout 1955 de Skikda, Madame **SEDIK Amel** Maître de Recherche au CRAPC, Madame **LERARI Djahida** Directrice de recherche Division Chimie des Matériaux au CRAPC et Monsieur **BENQUERBA Yacine**

Professeur à l'Université de Sétif pour leur contribution et participation à la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur **Yasser Ben Amor** Professeur à l'Université Carthage Tunisie pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'Institut Supérieur des Sciences et Technologies de l'Environnement de Borj Cédria. Sans oublier l'ensemble de son équipe du Laboratoire de Recherche Sciences et Technologies de l'Environnement pour leur attention, leur aide et leur efficacité et qui ont permis que le séjour se déroule dans de bonnes conditions et en particulier **LAHBIB Hana**.

Que mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur **NOUI Ammar** Doyen de la Faculté de sciences et de la technologie de l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, ainsi qu'à Monsieur **MOULA Baghdadi** Chef de Département Sciences de la Matière et à Monsieur **AYECH RIAD** Chef de Département de Génie de l'Environnement.

Je veux aussi remercier les Enseignants du Département Science de la matière en particulier Madame **BOUNAB Farida** et Madame **CHIKOUCHE Imene**.

Un grand merci aux ingénieurs des laboratoires pour m'avoir supporté tout au long de ces années ainsi que pour leur aide précieuse et leur soutien indéfectible.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A mes chers amis je vous remercie très chaleureusement pour votre sympathie et vos encouragements, pour vos présences et soutien, vraiment vous m'avez aidé.

A vous : **BENYAHIA Mohamed El Amine, DJEMOUAI Abd Errahmane, YAHIAOUI Abd Elghani, KHELIF Hamza**.

Enfin, je veux exprimer à toute ma famille et plus particulièrement à mes parents, ma profonde reconnaissance et gratitude pour leur patience et leur amour, sans leur soutien continu ce travail n'aurait jamais pu se réaliser. Que cette thèse apporte la fierté méritée à mes parents, à mes frères et à mes sœurs que le bon dieu vous protège et vous garde pour moi.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A Mon idéal père Rachid

A Ma très chère mère Nedjema

*A Mes chers frères et sœurs : Laid, Djamila, Abd Elkader,
Khalil et Houria*

A mon beau-frère Tahar et mes belles-sœurs

A mes nièces : Maïssa, Célia et Naila

A mes neveux : Tahar, Yasser, Anis et Dhaya Eddin

A ma grand-mère Fatima

*A l'âme de mes grands-parents : Tahar, Mohamed Rachid et Oum
saad*

A Toute ma famille

A Mes amis

A tous ceux qui me sont chers (es)

B. Hamza

Sommaire

Sommaire

Sommaire	I
Liste Des Tableaux	V
Liste Des Figures	VI
Liste des Symboles	IX
Introduction Générale	1
Références	4

Chapitre I Généralité sur les colorants textiles

Introduction	6
I. 1 Définition.....	6
I. 2 Généralités	6
I. 3 Histoire	7
I. 4 Nomenclature et classification.....	8
I. 4. 1 Systèmes de classification des colorants	8
I. 4. 2 Classification chimique	8
I. 4. 2. 1 Colorants anthraquinoniques	8
I. 4. 2. 2 Les colorants indigoïdestirent	9
I. 4. 2. 3 Les phtalocyanine	9
I. 4. 3 Classification des colorants par utilisation ou méthode application	9
I. 4. 3. 1 Colorants réactifs	10
I. 4. 3. 2 Colorants dispersés	10
I. 4. 3. 3 Colorants anionique (acides).....	10
I. 4. 3. 4 Colorants cationiques (basiques)	10
I. 4. 3. 5 Les colorants directs	10
I. 5 Toxicité des colorants	10
I. 6 Impacts environnementaux.....	11
I. 7 Législation sur l'environnement.....	12
I. 8 Traitement des effluents textiles.....	13
Conclusion.....	14
Références	15

Chapitre II Notions théoriques sur l'adsorption et les charbons actifs

Introduction	18
II. 1 Définition.....	18
II. 2 Types d'adsorption	18

II. 2. 1	Adsorption physique (Physisorption).....	18
II. 2. 2	Adsorption chimique (chimisorption).....	18
II. 3	Mécanisme d'adsorption.....	19
II. 4	Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	20
II. 4. 1	Nature du soluté.....	20
II. 4. 2	Propriétés de l'adsorbant.....	20
II. 4. 3	Caractéristiques physico-chimiques de la solution.....	20
II. 4. 4	Surface Spécifique.....	21
II. 4. 5	Porosité.....	21
II. 4. 6	Polarité.....	21
II. 4. 7	pH.....	21
II. 4. 8	Température.....	21
II. 5	Isothermes d'adsorption.....	21
II. 5. 1	Types d'isotherme.....	22
II. 5. 1. 1	Isothermes d'adsorption en phase gazeuse.....	22
II. 5. 1. 2	Isothermes d'adsorption en phase liquide.....	23
II. 5. 2	Modélisation des isothermes d'équilibre.....	24
II. 5. 2. 1	Modèle de Langmuir.....	24
II. 5. 2. 2	Modèle de Freundlich.....	25
II. 5. 2. 3	Modélisation de la physique statistique des interactions colorants-charbons..	26
II. 6	Cinétiques d'adsorption.....	27
II. 6. 1	Modèle du pseudo-premier ordre.....	28
II. 6. 2	Modèle du pseudo-second ordre.....	29
II. 6. 3	Diffusion Intra-Particulaire.....	29
II. 7	Thermodynamique d'adsorption.....	29
II. 8	Adsorbant.....	30
II. 8. 1	Les charbons actifs.....	31
II. 8. 2	Origine des charbons actifs.....	31
II. 8. 2. 1	Préparation des charbons actifs.....	32
II. 8. 2. 2	Pyrolyse ou carbonisation.....	32
II. 8. 2. 3	Activation.....	33
II. 8. 2. 3. 1	Activation physique.....	33
II. 8. 2. 3. 2	Activation chimique.....	33
II. 8. 3	Morphologie.....	34
II. 8. 3. 1	Charbon actif en poudre.....	34
II. 8. 3. 2	Charbon actif en grain (CAG).....	34

II. 8. 4	Structure et texture poreuse.....	34
II. 8. 4. 1	Microstructure du charbon actif.....	34
II. 8. 4. 2	Texture poreuse.....	35
II. 8. 5	Chimie de surface des charbons actifs	36
II. 8. 6	Application du charbon actif.....	38
II. 8. 6. 1	En phase liquide.....	38
II. 8. 6. 2	En milieu gazeux.....	38
II. 8. 7	Travaux Antérieurs.....	38
	Conclusion.....	40
	Références.....	41

Chapitre III Techniques et méthodologies expérimentales

	Introduction.....	49
III. 1	Matériels et Méthodes	49
III. 1. 1	Colorants	49
III. 1. 2	Précurseur.....	50
III. 1. 3	Préparation préliminaire du précurseur	50
III. 1. 4	Agent chimique d'activation	50
III. 1. 4. 1	Activation avec le chlorure de zinc.....	51
III. 1. 4. 2	Activation avec l'acide phosphorique.....	51
III. 1. 5	Pyrolyse.....	51
III. 2	Méthodes et technique de caractérisation des charbons	52
III. 2. 1	Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif.....	52
III. 2. 1. 1	Le pH de point de charge nulle (pH_{pcz}).....	52
III. 2. 1. 2	La teneur en humidité	53
III. 2. 1. 3	Le taux de cendre	53
III. 2. 1. 4	Densité apparente.....	54
III. 2. 1. 5	La porosité	54
III. 3	Analyse structurale et morphologique.....	54
III. 3. 1	Analyse par spectroscopie infrarouge	55
III. 3. 2	La thermogravimétrie (ATG).....	55
III. 3. 3	Analyse par microscopie électronique à balayage MEB.....	55
III. 4	Procédure expérimentale	55
III. 4. 1	Préparation des solutions aqueuses des colorants	55
III. 4. 2	Adsorption.....	56
III. 4. 3	Les paramètres influençant sur l'adsorption	57
	Références.....	59

Chapitre IV Résultats et discussions

Introduction.....	61
IV. 1 Analyse physico-chimiques des charbons actifs	61
IV. 1. 1 Spectroscopie infrarouge.....	62
IV. 1. 2 Analyse par microscopie électronique à balayage	65
IV. 1. 3 L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	68
IV. 2 Étude paramétrique.....	69
IV. 2. 1 Effet du temps de contact.....	69
IV. 2. 2 Influence du pH.....	70
IV. 2. 3 Influence de la concentration initiale du colorant	72
IV. 2. 4 Influence de la concentration en adsorbant	75
IV. 2. 5 Influence de la température	76
IV. 3 Isothermes d'adsorption	78
IV. 3. 1 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	79
IV. 4 Etude des interactions colorants-charbons par une approche de la physique statistique	86
IV. 4. 1 Les paramètres stériques	86
IV. 4. 1. 1 Paramètre n	86
IV. 4. 1. 2 Paramètre N_m et N_{asat}	87
IV. 4. 1. 3 Paramètres énergétiques C_1 et $-\Delta E$	88
IV. 5 Cinétique d'adsorption	95
IV. 6 Les paramètres thermodynamiques	102
Conclusion.....	106
Conclusion Générale	115
Annexe 1.....	119

Liste Des Tableaux

Liste Des Tableaux

Chapitre I

<i>Tableau I. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes</i>	7
<i>Tableau I. 2: Valeurs limites des rejets d'effluents de l'industrie de textile</i>	12
<i>Tableau I. 3: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants</i>	13
<i>Tableau I. 4: Procédés de traitement utilisés dans les stations d'épuration</i>	14

Chapitre II

<i>Tableau II. 1: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption</i>	19
--	----

Chapitre III

<i>Tableau III. 1: Caractéristiques physico-chimiques</i>	49
<i>Tableau III. 2: Conditions opératoires d'activations</i>	52

Chapitre IV

<i>Tableau IV. 1: Caractéristiques physiques et physico-chimiques des charbons</i>	62
<i>Tableau IV. 2: Rendement et quantités d'adsorption à différentes concentrations du RR 141 et du BB 9 par le CAFC et CACC</i>	74
<i>Tableau IV. 3: Rendement et quantités d'adsorption à différentes concentrations du CAFC et CACC</i>	76
<i>Tableau IV. 4: Valeurs des constantes des modèles de Langmuir et Freundlich en fonction de la concentration initiale</i>	81
<i>Tableau IV. 5: Paramètres de physique statistique pour l'adsorption RR 141 et BB9 sur CAFC et CACC</i>	90
<i>Tableau IV. 6: Paramètres des modèles cinétiques pseudo- premier et deuxième ordre de l'adsorption du RR 141 et BB 9 sur CAFC et CACC différentes concentrations</i>	98
<i>Tableau IV. 7: Paramètres du modèle diffusion intra-particulaire de l'adsorption du RR 141 et BB 9 sur CAFC et CACC différentes concentrations</i>	101
<i>Tableau IV. 8: Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption du RR141 et BB9 sur les CAFC et CACC</i>	105

Liste Des Figures

Liste Des Figures

Chapitre I

<i>Figure I. 1: Groupe des anthraquinones.</i>	9
<i>Figure I. 2: Groupe des indigoïdestirent.</i>	9
<i>Figure I. 3: Groupe des phtalocyanine.</i>	9

Chapitre II

<i>Figure II. 1: Classification des isothermes d'adsorption.</i>	22
<i>Figure II. 2: Classification des isothermes d'après Giles et al., (1974</i>	23
<i>Figure II. 3: Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbat au sein d'un adsorbant.</i>	28
<i>Figure II. 4: Représentation d'une feuille de graphène.</i>	35
<i>Figure II. 5: Représentation de la microstructure d'un charbon actif</i>	35
<i>Figure II. 6: Représentation de la texture poreuse d'un charbon actif.</i>	36
<i>Figure II. 7: Principales fonctions oxydées présentes à la surface d'un charbon actif.</i>	37
<i>Figure II. 8: Principales groupements de surface à caractère basique.</i>	37

Chapitre IV

<i>Figure IV. 1: Spectre IR (a) fibres de coton, (b) charbon actif.</i>	63
<i>Figure IV. 2: Spectre IR (a) cônes cyprès, (b) charbon actif.</i>	64
<i>Figure IV. 3: Micrographie de charbons CAFC.</i>	66
<i>Figure IV. 4: Micrographie de charbons CACC.</i>	67
<i>Figure IV. 5 : Thermogrammes ATG /DTG des (a) fibre de coton, (b) cône de cyprès.</i>	68
<i>Figure IV. 6: Evolution du rendement d'élimination en fonction de temps : (a) RR 141, (b) BB 9 (C₀ =10 mg.L⁻¹, dose de charbon = 0,25g.L⁻¹, pH 3 pour RR 141 et 9 pour BB 9,.....</i>	69
<i>Figure IV. 7: Effet du pH sur l'adsorption du RR 141 (a) et du BB 9 (b) par CAFC et CACC .(C₀ =10 mg.L⁻¹, dose de charbon = 0,25g.L⁻¹, temps de contact = 4 H et T = 20 °C).</i>	71
<i>Figure IV. 8: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du RR 141 (a) et du BB 9 (b) par CAFC et CACC (pH RR 141 = 3, pH BB 9 = 9, dose de charbon = 0,25g.L⁻¹,</i>	72
<i>Figure IV. 9: Effet de la concentration en CA sur l'adsorption du RR 141 (a) et du BB 9 (b) par CAFC et CACC (C₀ =10 mg.L⁻¹, pH RR 141 = 3, pH BB 9 = 9, temps de contact = 4 H.....</i>	75
<i>Figure IV. 10: Effet de la température sur l'adsorption du RR 141 (a) et du BB 9 (b) par CAFC et CACC (C₀ =10 mg.L⁻¹, pH RR 141 = 3, pH BB 9 = 9, dose de charbon = 0,25g.L⁻¹, temps de contact = 4 H).</i>	77

Figure IV. 11: Isotherme d'adsorption du RR 141 (a) et du BB9 (b) pour l'effet de la concentration initiale sur CAFC et CACC (dose CA 0,25 g.L⁻¹) ; Température 20 ± 1 °C ; Temps de contact : 4H ; pH : 3 (RR 141), pH : 9 (BB 9))...... 78

Figure IV. 12: Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du RR 141 sur les CAFC pour différentes concentrations initiales et températures (V = 100 mL, dose de l'adsorbant 0,25 g L⁻¹, pH = 3). 82

Figure IV. 13: Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du RR 141 sur les CACC pour différentes concentrations initiales et températures (V = 100 mL, dose de l'adsorbant 0,25 g L⁻¹, pH = 3). 83

Figure IV. 14: Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BB9 sur les CAFC pour différentes concentrations initiales et températures (V = 100 mL, dose de l'adsorbant 0,25 g L⁻¹, pH = 9)...... 84

Figure IV. 15: Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BB9 sur les CACC pour différentes concentrations initiales et températures (V = 100 mL, dose de l'adsorbant 0,25 g L⁻¹, pH = 9)...... 85

Figure IV. 16: Résultats de la modélisation physique statistique des isothermes du RR 141 sur CAFC (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C : Isothermes expérimentaux (EXP) et prédits (PRED). 91

Figure IV. 17: Résultats de la modélisation physique statistique des isothermes du RR 141 sur CACC (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C : Isothermes expérimentaux (EXP) et prédits (PRED). 92

Figure IV. 18: Résultats de la modélisation physique statistique des isothermes du BB 9 sur CAFC (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C : Isothermes expérimentaux (EXP) et prédits (PRED)... 93

Figure IV. 19: Résultats de la modélisation physique statistique des isothermes du BB 9 sur CACC (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C : Isothermes expérimentaux (EXP) et prédits (PRED)... 94

Figure IV. 20: Cinétiques d'adsorption du RR141 (a, b) sur CAFC et CACC et du BB9 (c, d) sur CAFC et CACC en fonction des différentes concentrations initial..... 95

Figure IV. 21: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour la adsorption RR 141 (a, b) et BB 9 (c, d). 96

Figure IV. 22: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour la adsorption RR 141 (a, b) et BB 9 (c, d). 97

Figure IV. 23: Application du modèle diffusion intra-particulaire pour la adsorption RR 141 (a, b) et BB 9 (c, d). 100

Figure IV. 24: Variation de ln (K_c) en fonction de 1 /T pour l'adsorption du RR141(a,b) et du BB9(c,d) sue les charbons actifs. 103

Annexe I

Figure A. 1: Courbes d'étalonnage RR 141 au maximum d'absorption..... 119

Figure A. 2: Courbes d'étalonnage BB 9 au maximum d'absorption..... 119

Figure A. 3: Courbes pH_i en fonction pH_f pour CAFC..... 120

Figure A. 4: Courbes pH_i en fonction pH_f pour CACC..... 120

Liste des Symboles

Liste des Symboles

Les lettres Latines :

A : Absorbance,

C (%) : Teneur en cendres

C : Constante qui représente l'épaisseur de la couche limite

C_i : Concentration de la solution initiale

C_1 : Concentration à demi-saturation

C_e : Concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

C_s : Solubilité du colorant (mg.L^{-1})

H (%) : Taux d'humidité

K_1 : Constante d'équilibre de l'adsorption du pseudo premier ordre (min^{-1})

K_2 : Constante d'équilibre de l'adsorption du pseudo second ordre (min^{-1})

K_f : Constante de Freundlich (mg.g^{-1})

k_{id} : Constante de vitesse de diffusion intra-particule

K_L : Constante d'isotherme de Langmuir (L.mg^{-1})

l : Longueur du trajet de la lumière à travers le matériau absorbant la lumière,

m : Masse de l'échantillon (g)

M : Masse molaire de l'adsorbat

M_1 : Masse initiale du charbon actif utilisée en (g)

M_2 : Masse du creuset contenant l'échantillon après calcination en (g)

M_3 : Masse du creuset contenant l'échantillon avant calcination en (g)

n : Constante de l'hétérogénéité de la surface

n' : Nombre de sites occupés par une molécule

N_m : Nombre de sites récepteurs par unité de masse de l'adsorbant

N_{sat} : Quantité adsorbée à saturation

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1})

R : Constante des gaz parfaits ($\text{kJ.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$)

R(%) : Rendement

T : Température ($^{\circ}\text{K}$)

t : Temps

V_1 : Volume du charbon (ml)

V_2 : Volume du solvant (ml)

ε : Coefficient d'extinction molaire (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

ξ : Porosité

ρ_{app} : Densité apparente

Lettres grecques :

ΔH° : Enthalpie standard (KJ.mol^{-1})

ΔS° : Entropie standard ($\text{J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$)

ΔE^a : Energie molaire d'adsorption (J.mol^{-1})

ΔG° : Enthalpie libres standard (kJ mol^{-1})

λ : Longueur d'onde (nm)

Liste des Abréviation :

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BB9 : Bleu Basique 9 (Bleu de méthylène MB)

CACC : Charbon actif préparé à partir de cônes cyprès

CAFC : Charbon actif préparé à partir de fibre de coton

CC : Cônes cyprès

FC : Fibre de coton (la blouse)

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

H_3PO_4 : Acide ortho phosphorique

MEB : Microscopie électronique à balayage

RMSE : Erreur quadratique moyenne

RR141 : Rouge Réactif 141

UV-Visible : Spectroscopie UV-Visible

ZnCl_2 : Chlorure de zinc

Introduction Générale

Introduction Générale

L'eau est vitale pour toutes les formes de vie existantes. Bien que plus de 70 % de la surface de la terre soit recouverte d'eau, la majorité de celle-ci ne convient pas à la vie humaine et seules des ressources limitées en eau potable sont disponibles. L'utilisation intensive de produits chimiques à des fins divers dans la vie quotidienne et le rejet de divers polluants organiques et inorganiques dans l'eau provenant de l'industrialisation croissante ont conduit à une contamination de nos ressources naturelles existantes [1, 2].

Selon une publication du Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre en 2002 [3]. La consommation mondiale en eau a fortement augmenté durant les dernières décennies, elle est passée de 400 milliard de m³ en 1900 à 7 000 milliard de m³ en 2001 (soit l'équivalent de 18 fois plus), dont 32% concernent l'utilisation industrielle. En Algérie la quantité d'eau consommée par les entreprises de l'industrie textile est de 16029 m³/jour (4 808 700 m³/an) provenant essentiellement du réseau public et de 2543 m³/jour (763 000 m³/an) à partir de puits [3].

À l'heure actuelle, les différents procédés industriels sont la source de la moitié des évacuations de pollution dans l'écosystème, auxquels s'ajoutent les pollutions du secteur agricole et des rejets urbains. La majorité de déchets produits par l'industrie textile, sont des molécules organiques qui ne peuvent pas être traités par certaines méthodes conventionnelles de dépollution [4].

Dans l'industrie textile, les colorants synthétiques sont responsables de la pollution de l'eau. Environ 20 % de la production mondiale en colorants sont perdus chaque année au cours des processus de teinture et sont rejetés dans l'environnement aquatique [5].

Les rejets dans l'environnement d'eaux fortement chargées en colorants génèrent des problèmes de pollution. Ils sont caractérisés par une couleur intense, un niveau élevé de demande chimique en oxygène (DCO), de solides dissous et un pH très fluctuant. Sachant que les colorants, peu ou pas biodégradables, sont clairement visibles à des concentrations en dessous de 1 mg.L⁻¹. Dans les eaux de rejets de l'industrie textiles les concentrations en colorant varient entre 10 à 200 mg.L⁻¹ [6]. Même à des concentrations faibles la présence des colorants en milieu aquatiques réduit la photosynthèse par manque de lumière [7]. Le traitement des eaux usées chargées en substances chimiques apparaît comme étant indispensable pour la protection du milieu naturel et une possibilité d'utiliser à nouveau ces eaux.

Pour ces raisons, divers procédés chimiques, physiques et biologiques tel que la coagulation/floculation [8], les processus de biodégradation [9], les méthodes d'oxydation [10], la

filtration sur membranes [11] et l'adsorption [12, 13] ont été étudiés et employés pour l'élimination des colorants présents dans les rejets d'eaux de l'industrie textile.

Cependant plusieurs de ces procédés sont onéreux, surtout lorsqu'ils sont appliqués pour les effluents à haut débit conduisant à la génération de grandes quantités de boues [7]. Dans le but de la dépollution des eaux industrielles, l'adsorption s'est avérée être une méthode économique, simple et très efficace par rapport à d'autres applications de réduction de la couleur en milieu aqueux. Elle est peu coûteuse, et aisément disponible et applicable[14]. De nombreux travaux relatifs à l'adsorption s'orientent vers la recherche de nouveaux matériaux naturels et efficaces pour l'élimination des colorants.

De nombreux adsorbants ont fait l'objet de nombreuses études comme le chitosane [15], les zéolithes [16] et les oxydes de type pérovskite [17] et le charbon actif, ce dernier présente des avantages par rapport à d'autres adsorbants pour sa capacité d'adsorption plus élevée [18] : structure poreuse et surface élevée. Les principaux facteurs qui déterminent le processus d'adsorption des colorants sont la porosité, la taille de la surface spécifique et les propriétés chimiques du charbon actif [18].

Les charbons actifs sont produits à partir de précurseurs constitués essentiellement de carbone et ayant un faible pourcentage de matières inorganiques. Ces précurseurs peuvent être des fossiles, des végétaux ou des matériaux synthétiques. L'épuisement des ressources fossiles a conduit les chercheurs à utiliser des ressources renouvelables issues de la biomasse.

C'est dans ce contexte, l'objectif principal de ce travail est de préparer deux charbons actifs à partir des précurseurs d'origine végétale : les déchets fibre du coton et les cornes du cupressus sempervirens L (cyprès commun) pour éliminer par adsorption deux colorants largement utilisés dans l'industrie de textile à savoir le bleu basique 9 (cationique) et le rouge réactive 141 (anionique).

Cette étude est divisée en quatre chapitres principaux :

Le premier chapitre décrit les colorants textiles, leurs classifications, leur impact environnemental et la toxicité des rejets de l'industrie textile. Les différentes méthodes de traitement des eaux usées contaminées par les colorants de textile est aussi incluse.

Le deuxième chapitre est consacré aux notions théoriques sur le phénomène d'adsorption, aux modèles isothermes avec une approche de la physique statistique, à la cinétique et à la et thermodynamique.

Des généralités sur les charbons actifs, leurs préparations, leurs utilisations, les paramètres physico-chimiques influençant l'adsorption sur les charbons actifs seront également traités dans ce chapitre. Ainsi qu'une synthèse des travaux antérieurs.

Le troisième chapitre présente une description des matériels et des méthodes employées pour la réalisation pratique de cette étude, pour la préparation des charbons actifs à partir des deux déchets sélectionnés. Les protocoles opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse physico-chimique y seront présentés.

Le quatrième chapitre est réservé aux résultats de la caractérisation des charbons actifs des résultats expérimentaux d'adsorption des colorants RR 141 et BB 9 sur les deux charbons élaborés sous l'effet de différents paramètres. L'exploitation des résultats de l'étude paramétriques, nous permet d'évaluer les isothermes d'équilibre, les interactions colorant-charbon étudiées avec la physique statistique en utilisant une méthode de simulations au niveau moléculaire, la cinétique d'adsorption et les grandeurs thermodynamiques.

Pour la conclusion générale, une synthèse des travaux réalisés. Elle récapitule les principaux résultats obtenus, ainsi que des perspectives technologiques et scientifiques réalisables dans le but de poursuivre et de développer cette étude pour d'autres applications.

Références

Références

- [1] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart, and R. S. Ward, "Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence," *Environ. Pollut.*, vol. 163, pp. 287–303, 2012, doi: 10.1016/j.envpol.2011.12.034.
- [2] V. Rajaganapathy, F. Xavier, D. Sreekumar, and P. K. Mandal, "234-249.Pdf," *J Env. Sci Technol*, vol. 4, no. 3, pp. 234–249, 2011.
- [3] "Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP)," *Prév. Pollut. Dans L'Industrie Text. Dans Région Méditerranéenne*, 2002.
- [4] E. Guivarch, S. Trevin, C. Lahitte, and M. A. Oturan, "Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 38–44, 2003, doi: 10.1007/s10311-002-0017-0.
- [5] S. Boumaza, F. Kaouah, S. Omeiri, M. Trari, and Z. Bendjama, "Removal of dyes by an integrated process coupling adsorption and photocatalysis in batch mode," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 4, pp. 2353–2375, 2015, doi: 10.1007/s11164-013-1351-5.
- [6] A. Pandey, P. Singh, and L. Iyengar, "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 59, no. 2, pp. 73–84, 2007, doi: 10.1016/j.ibiod.2006.08.006.
- [7] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
- [8] T. Saitoh, M. Saitoh, C. Hattori, and M. Hiraide, "Rapid removal of cationic dyes from water by coprecipitation with aluminum hydroxide and sodium dodecyl sulfate," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 752–758, 2014, doi: 10.1016/j.jece.2013.11.015.
- [9] P. Nigam, G. Armour, I. M. Banat, D. Singh, and R. Marchant, "Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues," *Bioresour. Technol.*, vol. 72, no. 3, pp. 219–226, 2000, doi: 10.1016/S0960-8524(99)00123-6.
- [10] H. Song, C. Chen, H. Zhang, and J. Huang, "Rapid decolorization of dyes in heterogeneous Fenton-like oxidation catalyzed by Fe-incorporated Ti-HMS molecular sieves," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 460–467, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2015.12.003.
- [11] I. M. Noël, R. Lebrun, and C. R. Bouchard, "Electro-nanofiltration of a textile direct dye solution," *Desalination*, vol. 129, no. 2, pp. 125–136, 2000, doi: 10.1016/S0011-9164(00)00055-2.

- [12] H. S. Rai, M. S. Bhattacharyya, J. Singh, T. K. Bansal, P. Vats, and 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. Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 3, pp. 219–238, 2005, doi: 10.1080/10643380590917932.
- [13] F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P. M. Badot, and G. Crini, "Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis," *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 1, pp. 34–46, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.072.
- [14] S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li, and C. Li, "Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*," *Desalination*, vol. 252, no. 1–3, pp. 149–156, 2010, doi: 10.1016/j.desal.2009.10.010.
- [15] J. Cui, X. Wang, S. Yu, C. Zhong, N. Wang, and J. Meng, "Facile fabrication of chitosan-based adsorbents for effective removal of cationic and anionic dyes from aqueous solutions," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 165, pp. 2805–2812, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.10.161.
- [16] Y. C. Yaman, G. Gündüz, and M. Dükkancı, "Degradation of CI Reactive Red 141 by heterogeneous Fenton-like process over iron-containing ZSM-5 zeolites," *Color. Technol.*, vol. 129, no. 1, pp. 69–75, 2013, doi: 10.1111/cote.12001.
- [17] H. Deng, Z. Mao, H. Xu, L. Zhang, Y. Zhong, and X. Sui, "Synthesis of fibrous LaFeO₃ perovskite oxide for adsorption of Rhodamine B," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 168, no. September 2018, pp. 35–44, 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.09.056.
- [18] H. Li *et al.*, "Adsorption behaviors of methyl orange dye on nitrogen-doped mesoporous carbon materials," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 466, pp. 343–351, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.12.048.

Chapitre I
Généralité sur les colorants
textiles

Introduction

La croissance continue de la population humaine entraîne une augmentation de la demande de produits textiles, Les eaux usées générées par les industries de la teinture et de la finition des textiles ont augmenté proportionnellement, ce qui en fait l'une des principales sources de graves problèmes de pollution dans le monde. Les colorants sont souvent toxiques pour la vie aquatique et peuvent présenter des risques pour la santé humaine.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à un colorant textile, cette synthèse bibliographique est consacrée aux généralités sur les colorants et sur l'impact engendré par leurs rejets et les différentes techniques de dépollution.

I. 1 Définition

Un colorant est une substance chimique d'origine naturelle ou synthétique, qui interagit dans le milieu dans lequel il est introduit. Le colorant en se dissolvant et/ou en se dispersant teinte un support d'une manière durable dans certaines conditions d'applications. Selon la méthode de teinture appliquée et le type de colorants utilisés, ces derniers doivent répondre à certaines exigences normatives : stabilité photolytique, résistance aux attaques microbiennes, résistance à l'abrasion, résistance au lavage et résistance à l'oxydation chimique [1]. Les colorants possédant un caractère acide ou basique ont particulièrement une affinité développée pour la fibre. Ces propriétés sont spécifiques aux colorants organiques, elles augmentent leur durabilité dans l'environnement et les rendent peu biodégradables [1, 2].

Les colorants sont utilisés dans plusieurs domaines industriels, pour colorer les produits textiles, pharmaceutiques, alimentaires, cosmétique, etc.

I. 2 Généralités

Les matières colorantes se différencient par leurs aptitudes à absorber les rayonnements du domaine compris entre 400 à 800 nm (visible), les chromophores absorbent d'une manière sélective l'énergie, ils sont responsables de la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par transmission, diffusion ou par réflexion sur un corps [3]. Les colorants ont la capacité de se fixer sur un matériau par différents types de liaisons (covalentes, ioniques, hydrogènes, ou de Van der Waals) [4].

D'une façon générale, les colorants sont constitués d'une combinaison de groupes auxochromes, chromophores et de structures aromatiques conjuguées admettant l'interaction soit avec le support (groupements réactifs) soit avec leur milieu solvant (groupements solubilisant ou dispersants) [5].

Plus le nombre de noyaux aromatiques augmente, plus le système conjugué s'élargit et plus la conjugaison des doubles liaisons s'étend. Alors que, l'énergie des liaisons se réduit, l'activité des électrons π ou n s'accroît en générant une translation vers des longueurs d'onde plus grandes. De même, la présence d'un donneur d'électrons (groupe auxochrome) dans un composé organique conjugué, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde en engendrant des teintes foncées.

Les principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques sont regroupés dans le tableau I.1.

Tableau I. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [6].

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

I. 3 Histoire

A travers l'histoire, l'homme de toutes les civilisations a pratiquement utilisé les colorants dans son quotidien pour la peinture, la teinture des peaux, des vêtements et du papier, etc. Les colorants appliqués étaient d'origine naturelle (extraits de matières minérales ou organiques) [5]. Au milieu du XIX^{ème} siècle, l'industrie des colorants artificielle est apparue par hasard en 1865 quand le chimiste anglais Sir William Henry Perkin à tenter de synthétiser la quinine synthétique pour soigner la malaria à partir de l'aniline en présence de bicarbonate de potassium et action de l'acide sulfurique. Il a obtenu la première substance colorante organique synthétique qu'il appela « mauve ». Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. La contribution la plus notable au développement de la fabrication des colorants revient à la société BASF (Badische Anilin und Soda Fabrick). Au début du XX^{ème} siècle, les colorants naturels ont pratiquement été substitués par les colorants synthétiques [7].

Le marché mondial compte plus de 100 000 colorants disponibles à la vente [8] avec une production estimée à 700 000 tonnes/an [9].

L'utilisation mondiale des colorants réactifs est passée de 60 000 tonnes en 1988 à 182 000 tonnes en 2011. La production mondiale de colorants indigo à lui seul s'élève à 80 000 tonnes par

an (en 2010), tandis que 112 000 tonnes de colorants naphtholiques ont été produites annuellement en 2013.

Le document publié en 2002 par le Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP) indique que la consommation annuelle de l'industrie textile algérienne s'élève 40.12 t de colorant et pigments, 16 356 t de produits chimiques auxiliaires solides, 156 584 litres de produits chimiques auxiliaires liquides, 4 381 t de sels inorganiques et 7 850 t d'autres produits non-spécifiés. Ces données sont basées sur des informations fournies par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (il n'existe pas de données récentes sur la consommation actuelle) [10].

I. 4 Nomenclature et classification

On compte environ 8 000 colorants synthétiques chimiquement distincts, classifiés dans le Colour Index sous 40 000 désignations commerciales. Chaque colorant est classé sous un nom de code indiquant un numéro d'ordre, sa classe ainsi sa nuance (par exemple : C.I Basic yellow 28), selon son usage (nuance, application, solidité), sa constitution chimique (colorant azoïque, anthraquinonique, triazinique, indigoïde, etc.) ainsi que sa marque commerciale.

I. 4. 1 Systèmes de classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique, leur utilisation ou par leur méthode d'application. La première approche est adoptée par les chimistes spécialisés dans les colorants, qui utilisent des termes tels que "colorants azoïques", "colorants anthraquinoniques" et "colorants phtalocyaniques". La seconde approche selon la méthode de teinture (classification tinctoriale), les colorants peuvent être divisés en colorants anionique (colorants direct, acides et réactifs); cationique (tous les colorants basiques); non-ionique (colorants dispersés) [11–13]. Très souvent, les deux terminologies sont utilisées, par exemple, un colorant azoïque dispersé pour le polyester et un colorant réactif de type phtalocyanine pour le coton.

I. 4. 2 Classification chimique

La teinture des fibres naturelles ou synthétiques est conditionnée par le choix du colorant. La classification est basée sur la nature du groupement chromophore porté par le colorant [3]. En général, les colorants sont classés selon les groupements suivants :

I. 4. 2. 1 Colorants anthraquinoniques

Les composés à base d'anthraquinone sont considérés comme la deuxième plus importante catégorie de colorants textiles après les colorants azoïques. Néanmoins, ils ne présentent pas une grande variété de couleurs comme celle des colorants azoïques. En outre, il convient de noter que

ces colorants sont coûteux. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quiconque sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

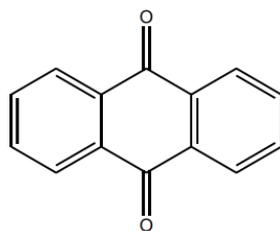


Figure I. 1: Groupe des anthraquinones.

I. 4. 2. 2 Les colorants indigoïdestirent

En 1878, Adolf von Bayer a réussi à synthétiser l'indigo à partir de l'acide phénylacétique, la dénomination de ce groupe découle de « indigo ». L'indigo est largement utilisé en raison de sa caractéristique de produire des nuances de bleu qui s'estompent progressivement.

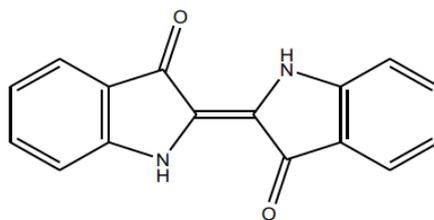


Figure I. 2: Groupe des indigoïdestirent.

I. 4. 2. 3 Les phtalocyanine

Ce groupe de colorants est formé par des molécules présentant un macrocycle de benzopyrrole (indole), généralement avec un ion métallique au centre. La phtalocyanine de cuivre est utilisée dans les plastiques, les peintures et les encres, ainsi que dans l'industrie textile dans la teinture et l'impression. Les couleurs sont extrêmement stables et résistantes, ce qui les rend rentables.

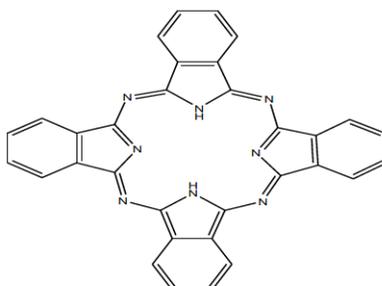


Figure I. 3: Groupe des phtalocyanine.

I. 4. 3 Classification des colorants par utilisation ou méthode application

La classification des colorants en fonction de leur utilisation est résumée dans les paragraphes suivants.

I. 4. 3. 1 Colorants réactifs

De formule générale S-R-P-X, les principales classes chimiques de colorants réactifs sont les azoïques, la triphendioxazine, la phtalocyanine, le formazan et anthraquinone. Ils ont la propriété de se fixer sur les fibres cellulosiques en réagissant avec les groupements hydroxyles de la cellulose. Ils teintent le coton et facultativement la laine et les polyamides[14].

I. 4. 3. 2 Colorants dispersés

Il s'agit de colorants non ioniques essentiellement insolubles dans l'eau, destinés à être appliqués sur des fibres hydrophobes à partir d'une dispersion aqueuse. Ils sont utilisés principalement sur le polyester et, dans une moindre mesure, sur le nylon, la cellulose, l'acétate de cellulose et les fibres acryliques [15].

I. 4. 3. 3 Colorants anionique (acides)

Ces colorants sont solubles dans l'eau, ils ont une grande affinité avec les fibres cellulosiques. Leurs principale utilisation est la teinture du coton et de la cellulose régénérée, du papier, du cuir et, dans une moindre mesure, du nylon. La plupart des colorants de cette classe sont des composés polyazoïques, ainsi que certains stilbènes, phtalocyanines et oxazines [16].

I. 4. 3. 4 Colorants cationiques (basiques)

Ce sont des amines organiques sous forme de sels solubles dans l'eau qui fournissent des cations colorés en solution susceptibles de réagir avec les fonctions acides portées par certaines fibres comme les fibres animales et les fibres acryliques les nylons modifiés et les polyesters modifiés. Leur fixation sur les fibres est réalisée par des liaisons chimiques, liaison hydrogène, liaison Van der Waals etc. Ces colorants résistent au lavage et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétiques. La formule générale de ces colorants est représentée sous la forme ArN^+RX^- , avec R- radical alkyl, $X= Cl^-$ ou $CH_3SO_4^-$ Ar : radical phényle.

I. 4. 3. 5 Les colorants directs

Les colorants directs sont cationiques ou anioniques, très solubles dans l'eau et appliqués sur les fibres dans des solutions contenant des sels ioniques et des électrolytes. Ce sont le plus souvent des composés azoïques (avec une ou plusieurs liaisons azoïques). Ils sont utilisés sur les fibres cellulosiques, le papier, le cuir, la laine, la soie et le nylon. La qualité de la résistance au lavage des colorants directs est plutôt médiocre et les molécules de colorant se dégradent progressivement à chaque lavage. Un prétraitement appelé mouillage est réalisé sur le textile afin nettoyer les fibres des impuretés, de leur procurer un gonflement et favoriser la montée et la fixation du colorant.

I. 5 Toxicité des colorants

Beaucoup de colorants sont apparents dans l'eau même à de très faibles concentrations à partir de $5.10^{-6}g.L^{-1}$ [17]. La toxicité des colorants a fait l'objet de plusieurs études sur la mortalité,

l'effet mutagénique et cancérigène sur les mammifères et la vie aquatique. De même sur l'activité des différentes bactéries aérobies et anaérobies dans les procédés de traitement des eaux résiduelles.

L'étude menée par Delia et Isika., [18] sur la biotransformation des colorants azoïques a montré qu'approximativement 130 des 3200 colorants azoïques se dégradent en amines aromatiques cancérigènes.

Les travaux de Wang et coll., [19] portant sur la toxicité des effluents textiles sur la bactérie *Vibrio fischeri* ont montré que les auxiliaires de colorants contribuent largement à cette toxicité.

Aragao et coll., [20] ont montré que les amines aromatiques de trois colorants basiques : le bleu dispersif 373, l'orange dispersif 37 et le violet dispersif 93 présentent un haut niveau de toxicité pour les salmonelles.

L'étude de la toxicité du colorant noir réactif vis-à-vis de la Daphnie Magna a montré qu'une concentration de 75 mg .L⁻¹ provoque 25% d'immobilisation des Daphnies pendant une durée de 24 heures alors que pour une dose de 100 mg .L⁻¹, la toxicité est de 100% pour la même durée d'exposition [21].

L'examen écotoxicologique du colorant HC orange sur les Daphnies et poissons révèle que pour une durée d'exposition de 48 heures, la CE50 est respectivement de 1.54 et 5.37 mg.L⁻¹ [22]. Selon Favilla et coll., [23] le test Daphnie permet une bonne évaluation de la toxicité des colorants azoïques et de diverses substances chimiques organiques et minérales.

I. 6 Impacts environnementaux

Les quantités d'eaux rejetées, leur charge chimique, la consommation énergétique, les déchets solides et les odeurs sont des problèmes fondamentaux qui se posent dans l'industrie textile, ils représentent des nocivités expressives.

Le rejet de ces eaux dans le milieu naturel est une source importante de pollution et de perturbation de la vie aquatique. Ils présentent un danger éventuel de bio-accumulation qui peut toucher l'homme par le transport à travers la chaîne alimentaire.

Les déchets des industries textiles sont généralement rejetés sous forme d'eaux usées, ils se caractérisent par :

- une diminution de la demande biochimique en oxygène (DBO),
- une augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO),
- une modification du pH, de la température et de la turbidité,
- un contenu chimique toxique [24].

De plus, le rejet des eaux usées de l'industrie textile dans l'environnement pose un problème d'esthétique, la modification de la couleur dans les plans d'eau tels que les lacs et les rivières

affecte les populations locales. En outre, l'accumulation de couleur empêche la pénétration de la lumière du soleil, ce qui perturbe davantage l'écosystème de l'eau [25]. En raison de la pénétration des déchets dans le sol, les systèmes d'eaux souterraines peuvent également être affectés par ces polluants [26]. Par ailleurs, plusieurs colorants et leurs métabolites se sont avérés toxiques pour les plantes aquatiques, les micro-organismes, les poissons et mammifères [27].

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers

- a) Les Dangers évidents
 - Eutrophisation
 - Sous oxygénation
 - Couleur, Turbidité, Odeur
- b) Dangers à long terme
 - Persistance
 - Bioaccumulation
 - Cancer
 - Sous-produit de chloration

I. 7 Législation sur l'environnement

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie s'est dotée d'un décret exécutif 06-141 du 19 Avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets des effluents liquides industriels. Le tableau I.2 récapitule les limites réglementaires.

Tableau I. 2: Valeurs limites des rejets d'effluents de l'industrie de textile.

Paramètres	Unité	Valeurs Limites	Tolérance Des Valeurs Limites Anciennes Installations
Température	°C	30	35
pH	-	6,5- 8,5	6-9
DBO5	mg L ⁻¹	150	200
DCO	mg L ⁻¹	250	300
Matière décantable	mg L ⁻¹	0,4	0,5
Matière non dissoute	mg L ⁻¹	100	120
Oxydabilité	mg L ⁻¹	0,07	0,2
Permanganate	mg L ⁻¹	20	25

Les industries du textile algérien ont implanté des procédures environnementales visant la prévention de ce problème de pollution :

- 50% pratiquent un entretien préventif de leurs installations,
- 40% appliquent des systèmes de prévention de la génération des produits périmés,
- 10% des entreprises réutilisent les bains de finissage,
- 5% possèdent des laboratoires automatiques de couleurs.[10]

I. 8 Traitement des effluents textiles

Des quantités plus ou moins considérable de colorants sont rejetées dans le milieu naturel au cours des différentes phases de teinture. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants sur les fibres. Le tableau I.3 résume les degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile

Tableau I. 3: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [28].

Classe de colorant	Fibres utilisées	Fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 - 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 – 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 – 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 – 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

Le traitement des rejets textiles de composition hétérogène, mènera systématiquement à la mise en œuvre d'un processus de traitement garantissant la suppression des divers polluants.

La première phase repose sur l'élimination des polluants insolubles par des prétraitements intermédiaires (dégrillage, dessablage, déshuilage) et/ou par des traitements physiques ou physico-chimiques (séparation solide/liquide).

La deuxième phase intervenant le plus souvent dans les industries textiles sont : physique, chimique et biologique [29–31].

Le tableau I.4 résume les différents procédés de traitement utilisés dans les stations d'épuration.

Tableau I. 4: Procédés de traitement utilisés dans les stations d'épuration.

Procédés Physiques	Adsorption	- Charbon actif - Zéolite - Fibres
	Techniques membranaires	- Microfiltration - Ultrafiltration - Nanofiltration - Osmose
Procédés Chimiques	Hydrogénation catalytique	NaHPO ₄ 2H ₂ O - H ₂ O ₂
	Techniques d'oxydation avancée	- Ozonation - Photocatalyse
Procédés physico-chimiques	Coagulation-Floculation	- Al ₂ (SO ₄) ₃ .14H ₂ O - Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O
	Electrocoagulation	- Electrode Fe ⁺² , Al ⁺³
Procédés Biologiques	Traitement anaérobie	- RDS : Réacteur Discontinu Séquentiel
	Traitement aérobie	- RMS : Bioréacteur Membranaire

Conclusion

Dans cette partie bibliographique nous avons rappelé des notions importantes concernant les colorants et montré aussi que la pollution de l'environnement par les rejets de l'industrie de textile chargés de colorant pose un problème majeur à l'échelle mondiale, en raison de leur toxicité sur la santé humaine et la vie aquatique et leurs et non biodégradabilité. Ils sont considérés parmi les polluants prioritaires qui doivent être éliminés. La majorité des procédés traitement sont très coûteux, ce qui a engagé les chercheurs à mettre en œuvre et à développer d'autres procédés plus performants et moins coûteux tel que le procédé d'adsorption des colorants sur charbon actif à base de sous-produits agro-alimentaires et forestiers. Notre étude s'inscrit dans ce contexte, le chapitre suivant sera consacré aux généralités sur l'adsorption, les adsorbants et plus particulièrement les charbons actifs, ainsi que les mécanismes mis en jeu.

Références

Références

- [1] U. Pagga and D. Brown, "The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests," *Chemosphere*, vol. 15, no. 4, pp. 479–491, 1986, doi: 10.1016/0045-6535(86)90542-4.
- [2] M. Capon, V. Courilleau-Haverlant, and C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques*, 1993.
- [3] P. Bansal and D. Sud, "Photodegradation of commercial dye, CI Reactive Blue 160 using ZnO nanopowder: Degradation pathway and identification of intermediates by GC/MS," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 85, pp. 112–119, 2012, doi: 10.1016/j.seppur.2011.09.055.
- [4] F. DIEVAL and J.-F. FAFET, "Colorants pour les matériaux textiles," *Techniques de l'ingénieur Caractérisation et propriétés de la matière*, vol. base docum, no. ref. article : k350. Editions T.I., 2021. doi: 10.51257/a-v2-k350.
- [5] H. B. Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods," *Rev. Sci. Eau*, vol. 24, pp. 31–31, 2011.
- [6] M. Miocque, C. C. Farnoux, and H. Moskowitz, *Abrégé de chimie organique: t. 2. Fonctions complexes. Molécules d'intérêt biologique*. Masson, 1982.
- [7] A. Welham, "The theory of dyeing (and the secret of life)," 2000.
- [8] X. Yang, W. Zhu, Y. Song, H. Zhuang, and H. Tang, "Removal of cationic dye BR46 by biochar prepared from Chrysanthemum morifolium Ramat straw: A study on adsorption equilibrium, kinetics and isotherm," *J. Mol. Liq.*, vol. 340, p. 116617, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116617.
- [9] H. Ferkous *et al.*, "The Removal of a Textile Dye from an Aqueous Solution Using a Biocomposite Adsorbent," *Polymers*, vol. 14, no. 12, 2022, doi: 10.3390/polym14122396.
- [10] "Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP)," *Prév. Pollut. Dans L'Industrie Text. Dans Région Méditerranéenne*, 2002.
- [11] Y. Fu and T. Viraraghavan, "Fungal decolorization of dye wastewaters: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 79, no. 3, pp. 251–262, 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00028-1.
- [12] K. Hunger, *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [13] R. Christie, *Colour Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [14] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, and M. S. Gürses, "Classification of Dye and Pigments," pp. 31–45, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-33892-7_3.

- [15] M. Yusuf, M. Shabbir, and F. Mohammad, "Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects," *Nat. Prod. Bioprospecting*, vol. 7, no. 1, pp. 123–145, 2017, doi: 10.1007/s13659-017-0119-9.
- [16] L. Nambela, L. V. Haule, and Q. Mgani, "A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants," *J. Clean. Prod.*, vol. 246, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119036.
- [17] N. Willmott, J. Guthrie, and G. Nelson, "The biotechnology approach to colour removal from textile effluent," *J. Soc. Dye. Colour.*, vol. 114, no. 2, pp. 38–41, 1998.
- [18] T. Delia and M. Isik, "Toxicity and intermediates of CI Direct red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic," *Procees Biochem*, vol. 40, pp. 2235–2244, 2005.
- [19] C. Wang, A. Yediler, D. Lienert, Z. Wang, and A. Kettrup, "Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*," *Chemosphere*, vol. 46, no. 2, pp. 339–344, 2002.
- [20] G. de Aragao Umbuzeiro *et al.*, "The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River," *Chemosphere*, vol. 60, no. 1, pp. 55–64, 2005.
- [21] S. Meriç, D. Kaptan, and T. Ölmez, "Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process," *Chemosphere*, vol. 54, no. 3, pp. 435–441, 2004.
- [22] H. Liu, H. Yu, J. P. Giesy, Y. Sun, and X. Wang, "Toxicity of HC Orange No. 1 to *Daphnia magna*, zebrafish (*Brachydanio rerio*) embryos, and goldfish (*Carassius auratus*)," *Chemosphere*, vol. 66, no. 11, pp. 2159–2165, 2007.
- [23] M. Favilla, L. Macchia, A. Gallo, and C. Altomare, "Toxicity assessment of metabolites of fungal biocontrol agents using two different (*Artemia salina* and *Daphnia magna*) invertebrate bioassays," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 44, no. 11, pp. 1922–1931, 2006.
- [24] A. K. Verma, R. R. Dash, and P. Bhunia, "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters," *J. Environ. Manage.*, vol. 93, no. 1, pp. 154–168, 2012.
- [25] D. Georgiou, A. Aivazidis, J. Hatiras, and K. Gimouhopoulos, "Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate," *Water Res.*, vol. 37, no. 9, pp. 2248–2250, 2003.
- [26] C. Namasivayam and S. Sumithra, "Removal of direct red 12B and methylene blue from water by adsorption onto Fe (III)/Cr (III) hydroxide, an industrial solid waste," *J. Environ. Manage.*, vol. 74, no. 3, pp. 207–215, 2005.
- [27] G. E. Üstün, S. K. A. Solmaz, and A. Birgül, "Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange-A case study," 2007.

- [28] N. Azbar, T. Yonar, and K. Kestioglu, "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent," *Chemosphere*, vol. 55, no. 1, pp. 35–43, 2004.
- [29] A. B. dos Santos, F. J. Cervantes, and J. B. van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 12, pp. 2369–2385, 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.11.013.
- [30] O. J. Hao, H. Kim, and P. C. Chiang, "Decolorization of wastewater," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 4, pp. 449–505, 2000, doi: 10.1080/10643380091184237.
- [31] T. Kurbus, Y. M. Slokar, and A. M. Le Marechal, "The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: Part II," *Dyes Pigments*, vol. 54, no. 1, pp. 67–78, 2002, doi: 10.1016/S0143-7208(02)00033-5.

Chapitre II

**Notions théoriques sur
l'adsorption et les charbons
actifs**

Introduction

L'adsorption est l'un des procédés très reconnus et le plus utilisé dans le traitement des eaux chargées en colorants. L'adsorption sur charbon actif est devenue une méthode analytique de choix. Elle est simple, rapide, très efficace et la plus éprouvée dans son usage. C'est un procédé économiquement réalisable [1]. Le traitement par adsorption repose sur le piégeage des adsorbats par un adsorbant. Il existe, plusieurs matériaux solides de nature différente qui peuvent être utilisés comme adsorbants pour le traitement des eaux avec une efficacité prouvée [2]. Ils peuvent être organiques ou inorganiques (argiles, zéolites, alumines activées, tourbe, biomasses, biopolymères, résidus agricoles...).

II. 1 Définition

L'adsorption est un transfert vers la surface d'un matériau (adsorbant) de molécules dissoutes dans un liquide ou présentes dans un gaz. C'est un phénomène de nature physique ou chimique [3]. Elle dépend simultanément de l'interface et des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat [4]. C'est un phénomène spontané résultant de la présence de forces non compensées à la surface de matériau adsorbant. L'adsorption se traduit par une variation de concentration.

II. 2 Types d'adsorption

Selon la nature des forces physiques ou chimiques intervenant entre l'adsorbant et l'adsorbat et la grandeur de l'énergie mise en jeu, on distingue deux types de processus d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [5].

II. 2. 1 Adsorption physique (Physisorption)

Ce type d'adsorption est rapide, souvent réversible et peu spécifique [6], la physisorption se produit à des températures basses, elle est limitée par les phénomènes de diffusion. Les molécules s'adsorbent en multicouches avec des chaleurs d'adsorption généralement inférieures à 20 Kcal.mol^{-1} , la désorption peut être totale. Les interactions entre les entités moléculaires sont très faibles telles que les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation et les forces d'attraction de Van der Waals [7].

II. 2. 2 Adsorption chimique (chimisorption)

En général, l'adsorption chimique est lente et irréversible [8], elle se caractérise par l'établissement d'une ou plusieurs liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce sont des liaisons fortes de type chimique (covalentes ou ioniques). La chimisorption entraîne une modification des molécules adsorbées [8].

Quant à la chaleur d'adsorption, elle est importante et varie entre 20 et 200 Kcal.mol⁻¹ [9], ce qui fait que la désorption est difficile.

La chimisorption est seulement monocouche du fait que les liaisons entre l'adsorbât et l'adsorbant sont des liaisons de valence, ce qui empêche la possibilité de multicouches. Ce type d'adsorption n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'à des températures plus élevées. Elle ne concerne qu'une très faible fraction de la surface intraparticulaire totale du charbon [6].

Parfois, il est difficile de distinguer entre la physisorption et la chimisorption car elles ont un caractère intermédiaire. En effet, les énergies fortes de la physisorption rejoignent les énergies faibles de la chimisorption.

Le tableau II.1 illustre les principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau II. 1: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [10].

Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Vitesse du processus	En général rapide	Appréciable
Effet de la température sur la capacité de fixation	Diminution de la capacité d'adsorption	Complexe
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible
Spécificité	Relativement non spécifique	Spécifique
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
Existence d'énergie d'activation	Rarement	Oui
Ordre de grandeur de l'énergie d'activation	Rarement supérieur à quelques calories par mole	Supérieur à 20 k cal.mol ⁻¹
Nature de la couche	Mono et multicouches	Mono couche seulement
Existence de transfert d'électrons	Pas de transfert d'électrons, bien qu'une polarisation de l'adsorbât peut se produire	Transfert d'électron, formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant

II. 3 Mécanisme d'adsorption.

Le mécanisme d'adsorption est d'un intérêt évident compte tenu de l'utilisation de cette méthode en traitement des eaux potable et usées. Durant l'adsorption d'une substance sur un matériau solide, le transfert de masse des adsorbats se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus est décrit par quatre étapes [11].

- Première étape : transfert de matière par diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;

- Deuxième étape : diffusion extra granulaire de la matière, c'est le transfert de l'adsorbât à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains ;
- Troisième étape : transfert intra granulaire de la matière, transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs ;
- Quatrième étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.[11]

II. 4 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'efficacité de l'adsorption un soluté (adsorbat) dépend de nombreux facteurs comme : les propriétés de l'adsorbant, de la nature du soluté, de l'existence d'autre composés organiques et de la physico-chimie de la solution (pH, température, force ionique).

II. 4. 1 Nature du soluté

L'adsorption d'une molécule d'un soluté dépend fortement de sa nature, de la position de ses groupements fonctionnels, de sa taille, de sa polarité, de sa solubilité et de la non saturation [12].

II. 4. 2 Propriétés de l'adsorbant

Les propriétés de l'adsorbant ont un effet non seulement sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, réactivité de surface, surface spécifique...), mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant. La polarité d'un matériau a une influence notable sur l'adsorption. En effet le traitement chimique des charbons entraîne une augmentation de l'acidité de surface qui se traduit par un accroissement de la polarité et donc par une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes [13].

Dans la physisorption, la surface spécifique, la taille des pores et le volume poreux ont plus d'effets sur l'adsorption que la nature chimique de la surface du charbon.

II. 4. 3 Caractéristiques physico-chimiques de la solution

Le processus d'adsorption dépend essentiellement des paramètres de son fonctionnement tels que la température, le pH de la solution, les concentrations de l'adsorbât et de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, la granulométrie etc.

Des travaux antérieurs ont montré une diminution des capacités d'adsorption des composés organiques à des températures élevées [14]. En effet, l'augmentation de la température conduit à un accroissement des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit généralement par une réduction des capacités d'adsorption. Le pH de la solution a en même temps une influence sur l'adsorbât et sur l'adsorbant.

II. 4. 4 Surface Spécifique

L'adsorption est directement en rapport avec la surface spécifique d'adsorption. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules. Cette dépendance est fondamentale pour l'usage d'un adsorbant.

La surface spécifique externe ne représente qu'une portion minime de surface totale disponible à l'adsorption. Le broyage du matériau solide peut augmenter sa surface totale et multiplier sa porosité totale.

II. 4. 5 Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

II. 4. 6 Polarité

Un adsorbant polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption sélective des espèces organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses est élevée avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). En revanche, elle est négligeable avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine.....).

II. 4. 7 pH

Le pH a parfois un effet important sur les propriétés de l'adsorption. Dans la majorité des cas, les meilleurs résultats sont obtenus aux pH les plus faibles. Cette caractéristique s'applique principalement à l'adsorption des substances acides.

II. 4. 8 Température

Selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées, l'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique [15].

II. 5 Isothermes d'adsorption

L'adsorption est généralement représentée par des isothermes, c'est-à-dire la quantité d'adsorbant sur l'adsorbant en fonction de la pression dans le cas d'un gaz ou de la concentration restante en phase liquide après équilibre à une température constante.

La quantité d'adsorption est presque toujours normalisée par la masse de l'adsorbant. Les études d'équilibre sur le processus d'adsorption fournissent des informations sur la capacité de l'adsorbant [16].

II. 5. 1 Types d'isotherme

II. 5. 1. 1 Isothermes d'adsorption en phase gazeuse

Il existe de nombreuses théories pour décrire les équilibres adsorbant-adsorbât en phase gazeuse, chacune d'elle trouve ses limites dans les hypothèses restrictives imposées, selon le couple adsorbant-adsorbât étudié, l'allure de l'isotherme d'adsorption peut-être différente.

La Figure II.1 représente les cinq types d'isotherme dans le cas de l'adsorption d'un gaz.

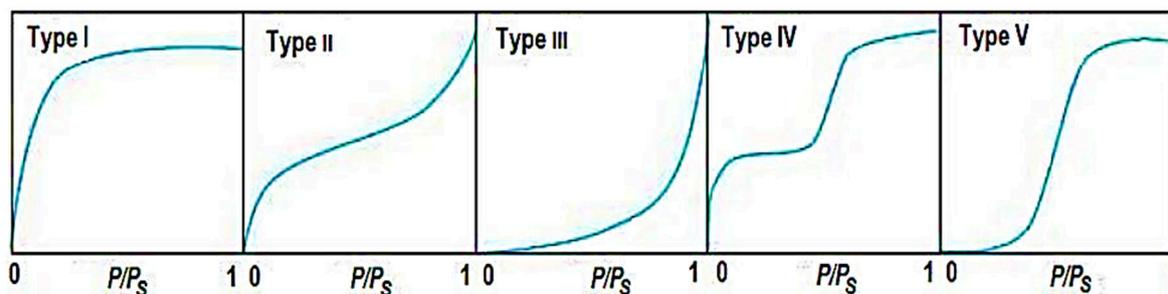


Figure II. 1: Classification des isothermes d'adsorption [17].

- ❖ Isotherme de type I : ils sont spécifiques d'une adsorption monocouche, correspondant à l'occupation de micropores avec saturation quand le volume à disposition est totalement rempli. [10]
- ❖ Isothermes de type II et type III : ils sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux notable de diamètre supérieur à 500 Å. Pour le type II une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche. L'adsorption s'effectue d'abord en monocouche, ensuite en multicouches jusqu'à condensation capillaire, ce qui traduit la présence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules d'adsorbât et le adsorbant. Le type III indique la formation de couches multimoléculaires, au commencement de l'adsorption et avant que la surface n'ait été recouverte complètement. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche formée est plus importante que l'interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant [10].
- ❖ Isotherme de type IV : ils sont reliés aux adsorbants plutôt mésoporeux de diamètre compris entre 20 et 500 Å. L'existence de deux paliers peut provenir de la formation de deux couches consécutives d'adsorbât à la surface du solide [10].
Lorsque les interactions des molécules entre elles sont plus faibles que celles des molécules d'adsorbât et la surface d'adsorbant, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés qu'après la saturation totale de la première couche.
- ❖ Isotherme de type V : ils sont spécifiques aux adsorbants microporeux avec formation de multicouches à partir de faibles concentrations. Ce type d'isotherme traduit l'existence

d'interactions intra-moléculaires importantes. L'interaction entre les molécules de l'adsorbat et l'adsorbant étant faible [10, 18].

II. 5. 1. 2 Isothermes d'adsorption en phase liquide

Durant l'adsorption en phase liquide, il existe une concurrence entre le soluté et le solvant. L'étude des isothermes d'adsorption s'effectue en exploitant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'adsorbât en équilibre tout en considérant que l'activité du solvant est constante. Pour de faibles concentrations Giles et al., (1974) [19] ont classés les isothermes d'adsorption en phase aqueuse en quatre types selon leur forme et leur pente initiale : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

La figure II.2 représente classification des isothermes d'après Giles et al., (1974).

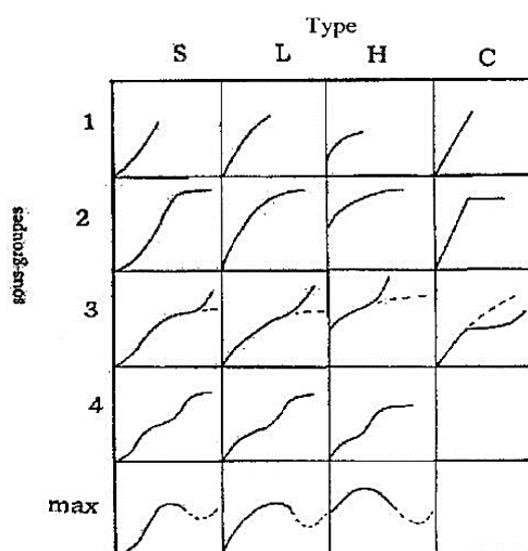


Figure II. 2: Classification des isothermes d'après Giles et al., (1974) [19].

- ❖ L'isotherme de type S décrit souvent une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction molécule-molécule est plus forte que celle entre molécule-solide. Cette isotherme est la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés [19].
- ❖ L'isotherme de type L (isotherme de Langmuir) suggère une saturation progressive du solide. Ce type d'isotherme permet d'expliquer les interactions chimiques et /ou physiques ou les deux entre les molécules du soluté et l'adsorbant [19].
- ❖ L'isotherme de type H décrivant une forte interaction entre adsorbât et adsorbant, représente un cas extrême du type L avec une pente relativement élevée. Ce cas a été observé quand le composé a une grande affinité vis-à-vis de la phase solide [19]. L'isotherme de type C décrit une affinité relativement constante des adsorbâts pour les adsorbants. Ceci indique que le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase solide et celle en solution est constante quelle que soit la concentration [19].

II. 5. 2 Modélisation des isothermes d'équilibre

De nombreux modèles théoriques et empiriques ont été développés pour décrire les performances d'un système adsorbât-adsorbant (gaz/solide). Pour le système solide-liquide la validité de ces modèles a été prouvée par la suite.

Dans les paragraphes suivants, nous développerons les modèles les plus utilisés pour décrire l'isotherme d'adsorption des colorants choisis.

II. 5. 2. 1 Modèle de Langmuir

La théorie proposée par **Langmuir en 1916** [20] se base sur une idée cinétique de l'adsorption des molécules de gaz sur une surface plane. La théorie proposée représente de façon satisfaisante les isothermes de type I. Ce modèle a été initialement développé pour représenter et quantifier les phénomènes de l'adsorption chimique sur des sites localisés et distincts, il est fondé sur les principales hypothèses suivantes :

- Chaque site actif interagit avec une seule molécule d'adsorbât ; une seule couche peut se former ;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites localisés bien définis et la couverture de saturation correspond à l'occupation complète de ces sites (isothermes de type I).
- Les sites d'adsorption sont tous énergétiquement équivalents (surface d'adsorption homogène), et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées adjacentes.

Basé sur ces hypothèses, l'équation non linéaire de l'isotherme de **Langmuir** entre q_e et C_e est donnée par la **relation II.1**.

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

Où :

K_L : Constante d'isotherme de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$) ;

C_e : Concentration à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$) ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$)

q_m : Capacité maximale d'adsorption ($mg \cdot g^{-1}$).

L'isotherme de Langmuir peut-être décrite en plusieurs formes [21] linéaires, généralement la forme la plus utilisée est représentée par l'équation II.2 .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (\text{II.2})$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II.3})$$

$$q_e = q_m \frac{1}{k_L} * \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{q_e}{C_e} = k_L q_m - k_L q_e \quad (\text{II.5})$$

Parmi les propriétés l'isotherme de **Langmuir**, nous pouvons mentionner sa simplicité et le fait qu'il permet d'évaluer les paramètres q_m et k_L qui ont un sens physique. La valeur de k_L dépend de la force d'interaction entre la surface de l'adsorbant et la molécule adsorbée ; la valeur de q_m signifie la quantité fixée de l'adsorbat par gramme de l'adsorbant.

Les caractéristiques essentielles des isothermes obéissant au modèle de **Langmuir**, peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle R_L qui est donnée par la relation (II.6) :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_i} \quad (\text{II.6})$$

Cette constante décrit le type d'isotherme, en effet l'adsorption est défavorable pour $R_L > 1$, linéaire pour $R_L = 1$, favorable pour $0 < R_L < 1$ et irréversible pour $R_L = 0$.

II. 5. 2. 2 Modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de **Langmuir**, le modèle de **Freundlich** est utilisé pour décrire l'adsorption sur un solide ayant une surface hétérogène. L'isotherme de **Freundlich** [22] présentée est une isotherme empirique qui tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites.

L'équation non linéaire de l'isotherme est décrite par :

$$q_e = K_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.7})$$

K_f et n sont des constantes de Freundlich associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbât vis-à-vis de l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation (II.4) par passage à une échelle logarithmique permet de déterminer (K_f et n) [23].

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.8})$$

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

Lorsque $1/n$ est égal à 1, cela signifie qu'il y a une répartition constante du soluté entre l'adsorbant et la phase liquide. Le coefficient d'adsorption K_f traduit le pouvoir adsorption pour un adsorbant donné.

II. 5. 2. 3 Modélisation de la physique statistique des interactions colorants-charbons

Théoriquement, les équations d'adsorption classiques peuvent être utilisées pour la modélisation mathématique des systèmes d'adsorption, mais leur base limitée n'a pas permis d'interpréter de manière significative le mécanisme d'adsorption. Par exemple, le modèle de Langmuir suppose que l'adsorbant peut être relié à l'adsorbant, formant une monocouche pour toute condition expérimentale [20]. Cette hypothèse générale est incorrecte et peut donner des conclusions scientifiques incorrectes concernant l'effet de la température et d'autres paramètres de fonctionnement sur le mécanisme d'adsorption. L'intégration de modèles de physique statistique et de résultats expérimentaux peut être une solution pour la caractérisation de l'équilibre d'adsorption, de la performance de l'adsorbant et du mécanisme de complexation d'un système adsorbant adsorbant précis.

Un ensemble de nouveaux modèles d'adsorption basés sur la théorie de la physique statistique ont été développé en supposant les hypothèses suivantes [24] :

- les adsorbats dissous étaient présents dans une solution diluée considérée comme une solution idéale du point de vue thermodynamique,
- les interactions mutuelles entre les molécules et le solvant (c'est-à-dire l'eau) étaient négligées.

D'autre part, il a été considéré que la surface de l'adsorbant contenait des groupes fonctionnels acides (par exemple, carboxyle, lactone, phénol, lactol) qui étaient responsables de l'élimination des adsorbant.

Dans les systèmes solide-liquide, l'adsorption isotherme est essentielle pour déterminer la capacité maximale et choisir le type d'adsorption. Ben Yahia et ses collègues [25–27] ont développé des modèles de physique statistique. Plusieurs molécules peuvent être adsorbées par des sites récepteurs (N_m) par unité de masse de l'adsorbant. Il est prédit que l'adsorption monocouche se produit principalement sur le charbon. Chaque site d'adsorption est censé avoir une énergie d'adsorption distincte. L'expression mathématique de ce modèle est donnée par [24]:

$$Q_e = \frac{n N_M}{1 + \left(\frac{C_1}{C_e}\right)^n} \quad (\text{II.9})$$

C_1 est la concentration à demi-saturation, et n est le nombre ($n > 1$) ou la fraction ($n < 1$) de molécules adsorbées par site. Dans la solution aqueuse à l'équilibre, la quantité adsorbée (Q_e) et la concentration de colorant (C_e) sont mesurées en mg.g^{-1} et mg.L^{-1} , respectivement.

Pour les systèmes solides-liquides, l'énergie d'adsorption qui caractérise les interactions entre les adsorbats et la surface de l'adsorbant peut être exprimée par l'équation suivante [28].

$$C_1 = C_s \exp\left(-\frac{\Delta E^a}{RT}\right) \quad (\text{II.10})$$

Où ΔE^a est l'énergie molaire d'adsorption (J.mol^{-1}), C_s (mg.L^{-1}) est la solubilité du colorant, R est la constante des gaz parfaits ($\text{kJ.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$), et T est la température (K)

En supposant que la surface de l'adsorbant est parallèle aux molécules adsorbées ($n < 1$), on définit le nombre de fixation :

$$n' = \frac{1}{n} \quad (\text{II.11})$$

n' : est le nombre de sites occupés par une molécule.

Il faut noter que l'expression de la quantité adsorbée à saturation N_{sat} peut être directement déduite du modèle et qu'elle dépend de n et N_m [25, 27] :

$$N_{\text{sat}} = n N_M \quad (\text{II.12})$$

L'expression de N_{sat} a été obtenue en appliquant la limite lorsque la concentration à l'équilibre tend vers l'infini dans le modèle d'adsorption.

II. 6 Cinétiques d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption s'avère indispensable, elle fournit des informations sur le mécanisme contrôlant la vitesse d'adsorption. L'équilibre d'adsorption dépend essentiellement de la vitesse de transfert et des propriétés du système étudié (résistance externe et interne opposées au transfert). On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et de transfert de masse interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption [29]. En général, le processus dynamique d'adsorption comporte trois étapes :

- ❖ Transfert de masse de l'adsorbat vers l'adsorbant ;
- ❖ Diffusion à l'intérieur de l'adsorbant vers les pores actifs ;
- ❖ Réaction d'adsorption.

Chaque étape est probablement limitante et peut dominer la cinétique totale d'adsorption. Ces étapes peuvent aussi intervenir en même temps. L'étude menée en batch permet de préciser la ou les étape(s) limitante(s) et de proposer un modèle adéquat pour décrire la cinétique.

Plusieurs modèles mathématiques ont été largement utilisés pour décrire la cinétique des processus d'adsorption. Il s'agit particulièrement des modèles de réaction de surface, de pseudo premier ordre, de pseudo second ordre et de diffusion intra-particulaire [30].

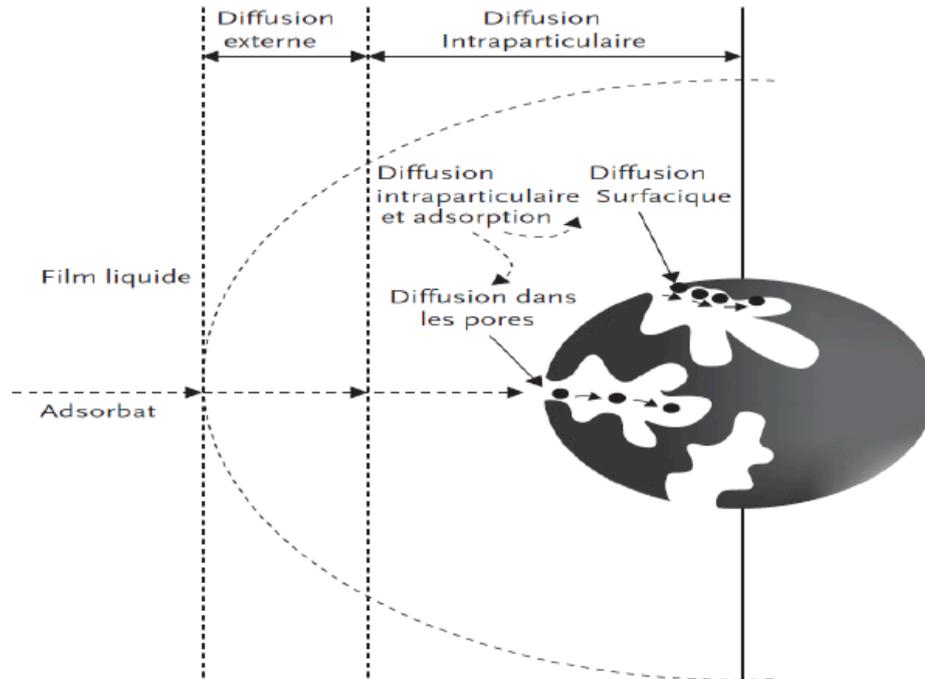


Figure II. 3: Schéma du mécanisme de transfert d'un adsorbat au sein d'un adsorbant.

II. 6. 1 Modèle du pseudo-premier ordre

Pour une cinétique de pseudo-premier ordre, **Lagergren** (1898) a proposé l'équation **II.13** [31]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{II.13})$$

Avec :

- q_t et q_e (mg.g^{-1}) sont les quantités adsorbées à l'instant t (min) et à l'équilibre respectivement,
- K_1 constante d'équilibre de l'adsorption du pseudo premier ordre (min^{-1})

La constante de vitesse k_1 est déduite de la pente de la droite représentant $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (généralement les 20 à 30 minutes) [32].

II. 6. 2 Modèle du pseudo-second ordre

Pour traduire l'existence d'un équilibre entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant, **Ho et McKay** [33] ont proposé l'équation II.14 qui décrit un plus large ensemble de résultats d'adsorption :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.14})$$

- q_t et q_e (mg.g^{-1}) sont les quantités adsorbées à l'instant t (min) et à l'équilibre respectivement,
- K_2 constante d'équilibre de l'adsorption du pseudo second ordre (min^{-1})

La constante de vitesse d'adsorption K_2 est déterminée graphiquement à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant t/q_t en fonction de t .

Cette équation prouve être la plus appropriée pour expliquer les données expérimentales que le modèle du pseudo-premier ordre pour plusieurs adsorbants [31]

II. 6. 3 Diffusion Intra-Particulaire

Les études de **Weber et Morris** [34] considèrent l'adsorption sur charbon actif des composés aromatiques simples et leur ont permis d'établir un modèle décrivant la diffusion intraparticulaire en fonction du coefficient de vitesse de diffusion k_d (équation II.15).

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

Où :

- q_t est la quantité adsorbée au temps t .
- C : est une constante qui représente l'épaisseur de la couche limite.
- k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intraparticule.

k_{id} dépend du coefficient de diffusion, de la substance étudiée et de la dimension des pores. La représentation graphique de ce modèle q_t en fonction de $t^{1/2}$ donne une ligne droite, d'où la pente est égale la constante de vitesse de diffusion k_{id} , l'intercepte en ordonnée représente l'épaisseur de la couche limite C .

II. 7 Thermodynamique d'adsorption

Les notions thermodynamique sont très importantes puisqu'elles s'intéressent aux résultats énergétiques des réactions. Les auteurs décrivent généralement le phénomène d'adsorption au travers de la capacité maximale de rétention et par l'affinité. Cette dernière permet de comprendre l'état d'équilibre d'adsorption et de calculer l'énergie entrant en jeu lors du processus d'adsorption. D'une manière générale, une transformation ou une variation d'un système dépend de l'état initial et final suivi d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°).

Dans le cas d'une réaction des molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs à deux termes, l'enthalpie (ΔH°) (la chaleur d'adsorption) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant, et l'entropie (ΔS°) qui exprime la variation et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative de l'enthalpie et l'entropie dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.16})$$

ΔH° : variation d'enthalpie standard (KJ.mol^{-1}).

ΔS° : variation d'entropie standard ($\text{J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) ou exothermique ($\Delta H^\circ < 0$). La mesure de l'enthalpie standard ΔH° est le critère fondamental qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La relation thermodynamique (Eq.II.16) associée à la relation de Vant'Hoff (Eq. II.17) [35]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (\text{II.17})$$

Nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring :

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II.18})$$

Où:

- K_D : la constante d'équilibre de l'adsorption, obtenue par la relation suivante :

$$K_D = \frac{q_e}{c_e} * 55,5 * M \quad (\text{II.19})$$

- q_e : quantité adsorbé à l'équilibre (mg.g^{-1}) ;
- C_e : (mg.L^{-1}) est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat dans la solution ;
- T : est la température de la solution en Kelvin ;
- R : est la constante des gaz ($8,314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$) ;
- M : masse molaire de l'adsorbat.

II. 8 Adsorbant

L'adsorption est très utilisée pour la séparation et la purification des fluides, dans plusieurs secteurs comme : les industries chimiques, l'environnement, l'agro-industrie, les industries pharmaceutiques et pétrochimiques.

Les techniques d'adsorption utilisant des adsorbants solides sont largement employées pour éliminer certaines classes de polluants chimiques des eaux, en particulier ceux qui ne sont pratiquement pas affectés par les traitements biologiques classiques des eaux.

Le choix des adsorbants est généralement limité à des matériaux poreux parmi lesquels les plus traditionnels sont les charbons actifs, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées et les zéolites. Le charbon actif occupe une place de choix, en raison de son faible coût de production et de sa capacité d'adsorption élevée. L'efficacité d'adsorption sur les charbons actifs pour l'élimination de nombreux polluants chimiques dans les eaux, en a fait une alternative idéale aux autres méthodes de traitement coûteuses. Ceci est principalement dû à leurs caractéristiques structurales et à leur texture poreuse qui leur confère une grande surface et aussi à leur nature chimique qui peut être facilement modifiée par des traitements chimiques qui augmentent leurs propriétés [36].

Dans cette étude les matériaux utilisés sont des charbons actifs préparés à partir des résidus d'origine végétal. Nous nous attarderons plus précisément sur leurs utilisations, leur préparation et leurs différentes propriétés.

II. 8. 1 Les charbons actifs

Les charbons actifs, sont des adsorbants les plus produits et les plus employés industriellement. Ils sont préparés à base des matières minérale ou organique, carbonisées et activées. Ils ont diverses applications particulièrement dans le domaine de l'épuration des eaux. Ils sont aussi de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse [37]. L'attention croissante du public pour la qualité de l'eau potable distribuée a dopé la demande en charbons actifs pour des filtres domestiques. Ces filtres peuvent être placés sur la canalisation à l'entrée de l'habitation ou sur directement sur le robinet. Actuellement, ce secteur est en plein développement. La diversité de ces matériaux en termes de structure chimique et de texture poreuse explique leur très vaste champ d'applications.

La consommation mondiale en charbons actifs est d'environ 400 tonnes/an, dont 82 % sont pour une utilisation en phase liquide [38, 39].

II. 8. 2 Origine des charbons actifs

Les charbons actifs sont produits à partir de précurseurs peu coûteux constitués essentiellement de carbone et ayant un faible pourcentage en matière inorganique. Ces précurseurs peuvent être des matériaux fossiles, d'origines végétale et synthétique. L'épuisement des ressources fossiles a conduit les chercheurs à utiliser des ressources renouvelables issues de la biomasse, comme les dérivés lignocellulosiques . Parmi ces derniers on peut citer les coque de noix de coco [40], noyau d'olive [41], coque de pistache [42], écorces d'orange [43], noyaux d'abricot [44], tiges de coton [45], bois [46], algues [47], peau de pomme [48], noyaux des dattes [49], marc de café [50], déchets de thé [51], l'utilisation de ces matériaux entre dans le cadre d'une

approche de développement durable et de valorisation des déchets [52]. Actuellement, les charbons sont fabriqués quasiment dans tous les pays du monde où les ressources ligneuses sont abondantes.

II. 8. 2. 1 Préparation des charbons actifs

Les caractéristiques finales des matériaux d'adsorbants sont conférées à leur grande surface spécifique et à leur haut degré de réactivité, ainsi qu'à la répartition des pores en surface. Ces caractéristiques dépendent aussi de la nature des précurseurs et des conditions d'activation. A cet effet, plusieurs procédés ont été développés pour la préparation des charbons actifs. Généralement les étapes de préparation d'un charbon actif sont:

- ❖ Séchage du précurseur ;
- ❖ Pyrolyse du précurseur afin de produire un résidu carboné ;
- ❖ Activation qui est réalisée par voie physique et /ou chimique.

II. 8. 2. 2 Pyrolyse ou carbonisation

Les termes pyrolyse ou carbonisation sont souvent utilisés sans distinction et les deux procédés sont presque identiques. Cependant, il existe des différences dans les objectifs de chaque processus. La pyrolyse et la carbonisation font toutes deux référence à la dégradation d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1100°C d'une matière carbonée (charbon, lignite, bois, polymère, etc.). Dans ces conditions résulte une dévolatilisation totale ou partielle de la matière première. Sous l'effet de la chaleur, les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote ..., sont éliminés, ce qui conduit à la formation d'un matériau fortement carboné avec une porosité primaire qui peut par la suite se développer dans le processus d'activation.

L'objectif de la pyrolyse est la production de composés gazeux et volatils à partir d'un solide dans des conditions de température et de durée de séjour, indépendamment du produit final le charbon.

Dans un procédé de carbonisation, le traitement thermique se concentre sur les propriétés finales du charbon (sa texture poreuse, sa dureté, sa densité, etc.). Il ne tient pas compte des composés volatils dégagés, qui ont une influence sur le rendement du pyrolysât, sur ses propriétés et sur sa qualité.

La température de pyrolyse affecte la taille des micropores de nombreux matériaux (charbons, polymères synthétiques...) [53], alors que la vitesse de chauffage influence le développement et l'accessibilité de la microporosité [54, 55][54], [55]. Les travaux de Matos et

al., [56] ; Bouchelta et al.[53] ont montrés que la température de pyrolyse comprise entre 500 et 900 °C, les précurseurs lignocellulosiques développe leur microstructure et leur volume poreux.

Dans la littérature, il existe de nombreuses conditions de carbonisation pour la préparation des charbons actifs [57–62].

II. 8. 2. 3 Activation

Le principal objectif du processus d'activation est d'accroître le volume et la surface spécifique, dans certain cas d'élargir les pores créés durant le pyrolyse afin de permettre leur accessibilité par les adsorbats.

La structure et la dimension des pores sont déterminés à partir de la nature du matériau de base et des conditions de pyrolyse .

Généralement les procédés utilisés pour l'activation des charbons sont :

- ❖ Activation physique
- ❖ Activation chimique

II.8.2.3.1 Activation physique

L'activation physique, nommée aussi activation en phase gazeuse, est à la base de nombreux procédés industriels. Elle consiste à pyrolyser le précurseur puis le gazéifier partiellement en présence d'agents oxydants tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone... à une température relativement élevée (800-1100 °C) [39]. Pendant la gazéification la porosité du précurseur croit et la répartition des pores a tendance à s'élargir. Il a été observé que la nature du précurseur et notamment les impuretés minérales présentes, le gaz oxydant utilisé, la température, le débit gazeux et les pressions partielles du gaz oxydant et des gaz formés, ont une influence notable sur la vitesse de gazéification et le développement de la porosité.

II.8.2.3.2 Activation chimique

L'activation chimique est un procédé, où le matériau de base est imprégné dans un agent oxydant et/ou déshydratant traité par la suite thermiquement. Les agents chimiques souvent utilisés sont les acides : phosphorique, sulfurique, nitrique, chlorhydrique [63], les sels métalliques, l'hydroxyde de potassium etc.

En général les agents chimiques réduisent la formation de goudron et par conséquent augmentent le rendement. L'inconvénient majeur de ce procédé est l'introduction d'impuretés minérales toxiques, mais il présente de nombreux avantages :

- ❖ Possibilité de recyclage des agents chimiques;
- ❖ Distribution poreuse mieux contrôlée ;
- ❖ Economique.

II. 8. 3 Morphologie

Les charbons actifs se présentent sous de nombreuses formes. Le classement se fait à partir de la taille et de la forme des particules. Ces particules sont souvent sous forme de poudre ou de grain. Elles peuvent aussi se présenter sous formes de tissu ou de fibre.

II. 8. 3. 1 Charbon actif en poudre

Les charbons actifs en poudre sont sous forme d'une granulométrie très fine comprise entre (10 à 50 μm), avec un diamètre variant de 15 à 25 μm et une masse volumique variant selon la fluidisation et le tassement du matériau (200 –600 kg.m^{-3}). Les particules ont une grande surface externe et une faible profondeur de diffusion avec une cinétique d'adsorption très rapide. Ce type de charbon est donc utilisé de préférence dans l'adsorption en batch. Le charbon actif en poudre est largement utilisé pour le traitement d'effluents liquides. Il sert aussi à décolorer les huiles, les graisses et les sucres. Il est également utilisé en pharmacie. Il est préconisé pour la lutte contre les pollutions temporaires ou accidentelles de pesticides ou de matières toxiques [63]. En revanche il est difficile à manipuler et à récupérer ce qui pose des problèmes de régénération.

II. 8. 3. 2 Charbon actif en grain (CAG)

Le charbon actif sous forme granulaire se distingue par la taille de ses particules (supérieure à 1 mm). Les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption du fait que le CAG possède des pores de petit diamètre, une surface interne grande et une surface externe relativement faible. De ce fait, la cinétique d'adsorption est très lente par rapport au charbon actif en poudre. Pour l'adsorption de gaz et de vapeur il est préférable d'utiliser ce type de charbon en lit fixe, aussi il est généralement utilisé dans le traitement des eaux.

II. 8. 4 Structure et texture poreuse

II. 8. 4. 1 Microstructure du charbon actif

La structure des charbons actifs n'est pas absolument amorphe, elle est composée de deux parties différentes, une rigide microcristalline et les pores. Durant la pyrolyse, le précurseur de base subit un ensemble de modifications menant à une organisation hasardeuse des plans d'atomes de carbone. Ces plans atomes sont structurés sous forme de cycles organiques conjugués formant des feuillets de carbone appelés graphène.

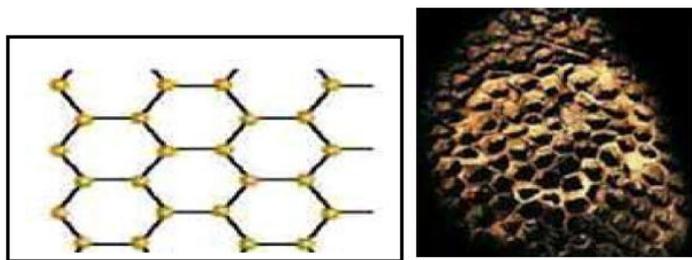


Figure II. 4: Représentation d'une feuille de graphène.

Le nuage des électrons délocalisés sur les cycles aromatiques confère au charbon un excellent potentiel d'adsorption. La disposition des plans des cycles aromatiques se fait de façon aléatoire créant entre les feuillets des interstices appelés pores qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs [39]. La figure I.6 illustre la microstructure d'un charbon actif.

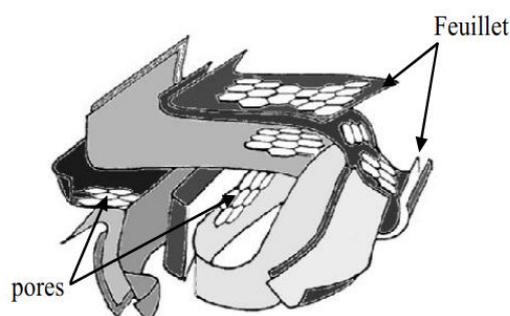


Figure II. 5: Représentation de la microstructure d'un charbon actif [39].

II. 8. 4. 2 Texture poreuse

Un charbon actif est un matériau poreux, qui dispose de canaux ou de cavités (Figure II.7) appelés pores de tailles généralement différentes, dont les parois sont responsables d'une augmentation de la surface spécifique. La distribution des pores varie selon la nature du matériau de base, les conditions de l'activation et de pyrolyse. Par définition un pore est une cavité plus profonde que large qui existe sur la surface d'un adsorbant.

Un volume poreux est déterminé à partir du volume adsorbé d'une matière fluide, nécessaire pour occuper la totalité des pores ouverts d'un gramme d'adsorbant. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte.

L'union internationale de chimie pure et appliquée a adopté une classification des pores en trois catégories, elle est fondée sur la taille [64] :

- ❖ Les micropores : pores de diamètres inférieurs à 2 nm.

- ❖ Les mésopores : pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm.
- ❖ Les macropores : pores de diamètres supérieurs à 50 nm.

Les micropores sont repartis en deux sous-groupes : les supermicropores avec la largeur des pores comprise entre 0,7 et 2 nm et les ultramicropores de largeur inférieure à 0,7 nm [65].

Les micropores des charbons actifs sont à l'origine du pouvoir adsorbant, tandis que les mésopores et les macropores constituent des voies d'accès pour les fluides vers la surface interne et jouent un rôle important dans la cinétique d'adsorption [66].



Figure II. 6: Représentation de la texture poreuse d'un charbon actif.

la surface spécifique d'un adsorbant est définie comme l'aire par unité de masse notée $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ représentant la surface disponible pour adsorber des molécules en monocouche. Dans le cas des charbons actifs, la surface spécifique varie entre 500 - 2500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les pores sont principalement des micro- et des méso- pores qui créent l'aire. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante. La surface spécifique est acquise à partir de mesures effectuées par d'adsorption-désorption d'azote à 77° K, en appliquant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) [67].

II. 8. 5 Chimie de surface des charbons actifs

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'activation, elles dépendent de la composition du matériau de base, du type, du mode d'activation et des conditions de refroidissement. Elles peuvent être acides, basiques ou neutres. A la surface des charbons actifs on trouve probablement des sites aminés et essentiellement des sites oxygénés.

D'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement, si le charbon activé a subi un traitement chimique. Le traitement avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution, forme les groupements oxygénés additionnels.

De nombreux travaux ont été consacrés à la mise en évidence des groupements chimiques de surface des divers carbones (charbon actif, noirs de carbone, fibres de carbone etc...) [68].

Puri [69] a classé les fonctions acides de surface en deux groupes, les fonctions libérant du CO et celles donnant du CO₂ au cours d'un traitement thermique. Les fonctions oxygénées susceptibles de se former en bordures des feuillets graphitiques des charbons actifs sont représentées par la figure II.7.

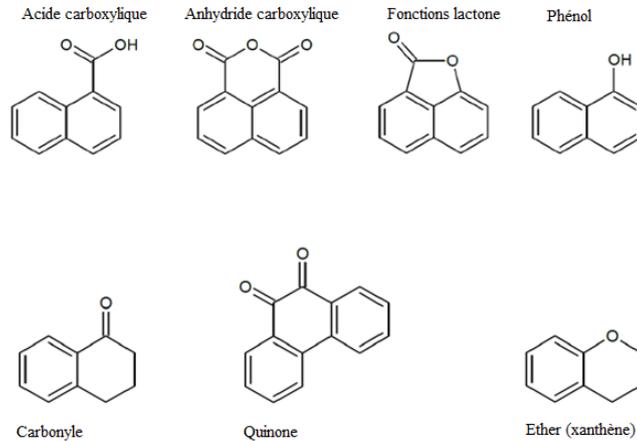


Figure II. 7: Principales fonctions oxydées présentes à la surface d'un charbon actif.

Certaines structures font apparaître en plus des groupes acides minéraux du fait de l'adsorption d'acides nécessaires aux traitements d'activation. Les groupements oxygénés de surface [70] apparaissant dès 300°C lors de la carbonisation de diverses substances carbonées sous atmosphère d'oxygène [68], sont responsables d'une adsorption spécifique [71]. Ils confèrent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [39]. Les groupements carboxyliques et lactoniques polarisent la surface ce qui conduit à une diminution de l'adsorption des composés organiques apolaires en solution aqueuse [72].

La surface du charbon activé possède aussi des groupes fonctionnels basiques de surface dont l'identification n'est pas aussi évidente que celle des groupes acides. Ceci est dû d'une part, au nombre limité des groupes à caractère basique et d'autre part, à d'éventuelles combinaisons intermoléculaires entre ces groupes basiques et les groupes acides présents rendant leur détection difficile. La figure II.8 représente deux structures basiques (chromène et pyrone) éventuellement présentes dans les matériaux carbonés.

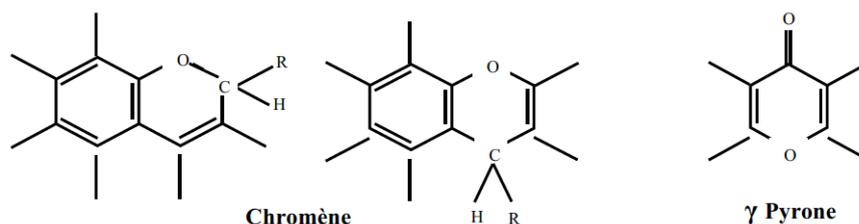


Figure II. 8: Principales groupements de surface à caractère basique.

II. 8. 6 Application du charbon actif

II. 8. 6. 1 En phase liquide

L'utilisation des charbons actifs en phase liquide est d'une extrême importance vu sa capacité de fixer les molécules des polluants. En effet, l'adsorption sur charbon actif est considérée comme l'une des meilleures techniques dans le traitement de l'eau. Parmi ses applications on cite l'adsorption d'un grand nombre de composés organiques tel que le phénol et ses dérivés [73], les colorants [74], les métaux lourds [75] quelques éléments radioactifs notamment l'uranium ainsi que d'autres matière minérales, le chlore et les nitrates [76].

II. 8. 6. 2 En milieu gazeux

Etant largement utilisé en milieu aqueux, le charbon actif a également une vaste utilisation en milieu gazeux.

L'objectif du charbon actif est de filtrer les gaz émis par certaines industries comme celles des installations pétrochimiques, de gaz naturel, de gaz de combustion ou encore des manufactures du cuir et du textile. L'usage du charbon actif dans le traitement des gaz vise l'adsorption de certains gaz dangereux comme les gaz nitrés (NH_3 , NO_2), les gaz chlorés, les gaz soufrés (H_2S , SO_2) ainsi que certains polluants organiques volatils.

II. 8. 7 Travaux Antérieurs

De nombreux travaux parus sur l'application des charbons actifs comme adsorbants est en constante progression. Dans cette partie nous allons à présent nous intéresser à son utilisation et citerons quelques études montrant les efforts fournis dans ce domaine.

L'étude réalisée par Chakraborty et al., (2005) [77], a montré que le charbon actif préparé à partir de la sciure de bois possède une bonne aptitude à dépolluer les eaux chargées en matières colorantes. En effet, la capacité maximale d'adsorption du violet cristal sur ce matériau est de 341 mg g^{-1} à une température égale à 298° K .

De leur part Kavitha et Namasivayam, (2007) [78] suggèrent que le charbon actif préparé à base de moelle de fibres de coco est un adsorbant adéquat pour l'élimination d'un colorant (bleu de méthylène) en solution aqueuse, ils constatent que la cinétique est d'ordre 2 et que la capacité de fixation maximale est de $5,87 \text{ mg g}^{-1}$. Ils ont montré que l'équilibre d'adsorption est bien décrit par les équations de Langmuir et de Temkin.

L'étude réalisée par A.A. Ahmad et al. (2013), [79], a montré que le charbon actif préparé à partir des déchets de bambou possède une bonne aptitude d'adsorber le colorant C.I. Réactif

Noir 5. La capacité maximale d'adsorption de ce matériau est de 157.54 mg.g^{-1} à une température égale à 303° K .

Les travaux effectués par Auta et Hameed, (2013) [80] montrent que la capacité d'adsorption des colorants basiques sur charbon actif est nettement moins importante que celle des colorants acides. L'étude menée sur l'adsorption du Bleu méthylène (BM) et de l'Acide bleu 29 (AB29) par le même charbon a montré que la cinétique d'adsorption est d'ordre 2 et que la capacité maximale d'adsorption obtenue est de 103.64 mg.g^{-1} pour (BM) et $193,4 \text{ mg.g}^{-1}$ pour (AB29) à une température de 30° C .

Belaid et al, (2013) [29] ont montré que le charbon actif commercial possède plus d'affinité pour les colorants anioniques, que les colorants cationiques avec une capacité d'adsorption de $64,8$ et de $117,9 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le bleu Acide 113 et le jaune Réactif 81 respectivement. Par contre, elle n'est que de $29,7 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le colorant rouge Basique 5.

Lei Yu et yong-ming Luo (2014) [81] ont élaboré un charbon actif en employant le ZnCl_2 comme agent d'activation. Les résultats ont confirmé l'efficacité de l'adsorption des colorants bleu de méthylène et méthyle orange. Le modèle d'isotherme de Langmuir décrit les données d'équilibre de ces deux colorants anioniques et cationiques. Le calcul de l'énergie libre d'adsorption avec du modèle de Dubinin- Radushkevich montre que le processus était une physisorption. L'étude thermodynamique affirme que le processus d'adsorption de ces colorants est spontané. La cinétique est contrôlée par le modèle de pseudo-second ordre.

Dans un autre travail, Kaouah et al., (2013) [82] ont axé leurs travaux sur l'élimination d'un colorant cationique le rouge basique 46 par adsorption sur un charbon actif préparé à base de noyaux d'olive sauvage. Ils ont montré que le temps d'équilibre est atteint au bout de 1 heure avec un rendement d'élimination du colorant supérieur à 94%. En outre l'étude thermodynamique, leur a permis de montrer que le processus d'adsorption est de nature physique.

Duan et al, (2007) [83] ont utilisé le charbon actif dans le traitement des gaz pour l'élimination de certains gaz dangereux et toxique comme les gaz soufrés (SO_2 , H_2S), les gaz nitrés (NH_3 , NO_2) les gaz chlorés ainsi que certains solvants organiques volatils.

Lopes et al., (2011) [84] ont utilisé le charbon actif comme filtre pour la purification de gaz dans le procédé de fabrication d'hydrogène à partir du gaz naturel et de la vapeur d'eau. Ils ont mis en œuvre une combinaison de colonnes d'adsorption de charbon actif et de zéolite, qui améliorent la pureté de l'hydrogène (plus de 99 %).

Une des principales utilisations des charbons actifs concerne la fixation de vapeurs organiques polluantes et la récupération de vapeurs d'essence qui se forment dans les réservoirs des véhicules, au niveau des terminaux pétroliers, dans des unités de stockage d'hydrocarbures et des stations de distribution, la fixation de vapeurs de kérosène au niveau des aéroports ou encore l'épuration des fumées émanant des installations d'incinération des déchets [85, 86].

Conclusion

L'adsorption est méthode, la plus répandue dans la dépollution des eaux, et il est largement reconnu que l'adsorption des polluants sur des matériaux est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son usage. Il existe, plusieurs matériaux solides adsorbant comme argiles, zéolites, biomasses, biopolymères et charbon actif, ce dernier est l'adsorbant le plus souvent utilisé pour l'élimination des polluants organiques et inorganique vue à sa morphologie poreuse et sa grande surface créée au cours du processus d'activation constituent les caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à la transformation de déchets végétaux pour les utiliser comme support, pour l'élimination des colorants contenus dans les eaux de rejets des industries.

Références

Référence

- [1] Y. S. Ho, J. F. Porter, and G. McKay, "Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 141, pp. 1–33, 2002.
- [2] M. L. Sekirifa and M. Hadj-Mahammed, "Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial," *Sci. Technol. B Sci. Ing.*, pp. 55–59, 2005.
- [3] J. M. Montgomery, "Consulting Engineers, Inc.," *Water Treat. Princ. Des.*, pp. 0–2, 1985.
- [4] W. J. Weber Jr, P. M. McGinley, and L. E. Katz, "Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport," *Water Res.*, vol. 25, no. 5, pp. 499–528, 1991.
- [5] L.-M. Sun and F. Meunier, "Adsorption: aspects théoriques," *Tech. Ing. Technol. Eau*, vol. 2, no. J2730, 2003.
- [6] L. Abramian and H. El-Rassy, "Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel," *Chem. Eng. J.*, vol. 150, no. 2–3, pp. 403–410, 2009.
- [7] H. Kusic, N. Koprivanac, and A. L. Bozic, "Environmental aspects on the photodegradation of reactive triazine dyes in aqueous media," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 252, pp. 131–144, 2013.
- [8] A. B. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, and A. Yaacoubi, "Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 304–309, 2009.
- [9] M. A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, and C. Moreno-Castilla, "Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions," *Langmuir*, vol. 14, no. 7, pp. 1880–1886, 1998.
- [10] S. E. Chitour, "Physico-chimique des surfaces, volume II, éd OPU." Alger, 1992.
- [11] W. J. Weber and B. M. VAN VLIET, *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, 1ST Edition. 2002.
- [12] A. Yaacoubi, M. Mazet, and O. Dusart, "Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif: cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols," *Water Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 929–937, 1991.

- [13] T. Karanfil and J. E. Kilduff, "Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 18, pp. 3217–3224, 1999.
- [14] C. L. Warta, S. P. Papadimas, G. A. Sorial, M. T. Suidan, and T. F. Speth, "The effect of molecular oxygen on the activated carbon adsorption of natural organic matter in Ohio river water," *Water Res.*, vol. 29, no. 2, pp. 551–562, 1995.
- [15] A. Ramesh, D. J. Lee, and J. W. C. Wong, "Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 291, no. 2, pp. 588–592, 2005.
- [16] F. Gönen and D. S. Serin, "Adsorption study on orange peel: removal of Ni (II) ions from aqueous solution," *Afr. J. Biotechnol.*, vol. 11, no. 5, pp. 1250–1258, 2012.
- [17] G. McKay, M. S. Otterburn, and J. A. Aga, "Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 24, no. 3, pp. 307–322, 1985.
- [18] B. C. Lippens and J. H. De Boer, "Studies on pore systems in catalysts III. Pore-size distribution curves in aluminum oxide systems," *J. Catal.*, vol. 3, no. 1, pp. 44–49, 1964.
- [19] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, 1974.
- [20] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, 1916.
- [21] M. Hamzaoui B. Bestani, N. Benderdouche, "The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 1110–1118, 2018.
- [22] H. Freundlich, *Colloid & capillary chemistry*. Methuen & co. ltd, 1926.
- [23] R. J. Umpleby II, S. C. Baxter, M. Bode, J. K. Berch Jr, R. N. Shah, and K. D. Shimizu, "Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers," *Anal. Chim. Acta*, vol. 435, no. 1, pp. 35–42, 2001.
- [24] L. Sellaoui, T. Depci, A. R. Kul, S. Knani, and A. Ben Lamine, "A new statistical physics model to interpret the binary adsorption isotherms of lead and zinc on activated carbon," *J. Mol. Liq.*, vol. 214, pp. 220–230, 2016.

- [25] M. Ben Yahia, H. Yahya Saeed AlZahrani, and M. Ben Yahia, "Application of advanced statistical physics modeling for the physicochemical analysis of adsorption isotherms of manganese (II) on porphyrins H2TPP and H2TTP," *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 38, no. 2, pp. 373–388, 2021.
- [26] M. Ben Yahia and M. Ben Yahia, "Physico-chemical study of complexation of silver ion (Ag⁺) by macrocyclic molecules (hexa-Helicenes) based on statistical physics theory: new description of a cancer drug," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–13, 2020.
- [27] H. Alyousef, M. B. Yahia, and F. Aouaini, "Statistical physics modeling of water vapor adsorption isotherm into kernels of dates: Experiments, microscopic interpretation and thermodynamic functions evaluation," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 4691–4702, 2020.
- [28] L. Sellaoui *et al.*, "Insights on the statistical physics modeling of the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions on bentonite-chitosan composite in single and binary systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 354, pp. 569–576, 2018.
- [29] K. D. Belaid, S. Kacha, M. Kameche, and Z. Derriche, "Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 496–503, 2013.
- [30] M. Koyuncu, "Removal of maxilon red GRL from aqueous solutions by adsorption onto silica," *Orient. J. Chem.*, vol. 25, no. 1, p. 35, 2009.
- [31] M. Ghaedi, S. Hajati, B. Barazesh, F. Karimi, and G. Ghezelbash, "Saccharomyces cerevisiae for the biosorption of basic dyes from binary component systems and the high order derivative spectrophotometric method for simultaneous analysis of Brilliant green and Methylene blue," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 1, pp. 227–233, 2013.
- [32] Y. Bulut and Z. Tez, "Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption," *J. Environ. Sci.*, vol. 19, no. 2, pp. 160–166, Feb. 2007, doi: 10.1016/S1001-0742(07)60026-6.
- [33] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem.*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [34] W. J. Weber Jr and J. C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution," *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, no. 2, pp. 31–59, 1963.
- [35] Y. Liu, "Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 7, pp. 1981–1985, Jul. 2009, doi: 10.1021/je800661q.

- [36] S. D. Khattri and M. K. Singh, "Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 120, no. 3, pp. 283–294, 2000.
- [37] J. Gong *et al.*, "Catalytic carbonization of polypropylene by the combined catalysis of activated carbon with Ni₂O₃ into carbon nanotubes and its mechanism," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 449, pp. 112–120, 2012.
- [38] F. S. Baker, C. E. Miller, A. J. Repik, and E. D. Tolles, "Activated carbon," *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, 2000.
- [39] R. C. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli, "Active Carbon, Marcel Decker," *Inc N. Y.*, vol. 482, 1988.
- [40] M. M. A. Daouda, A. V. O. Akowanou, S. E. R. Mahunon, C. K. Adjinda, M. P. Aina, and P. Drogui, "Optimal removal of diclofenac and amoxicillin by activated carbon prepared from coconut shell through response surface methodology," *South Afr. J. Chem. Eng.*, vol. 38, no. July, pp. 78–89, 2021, doi: 10.1016/j.sajce.2021.08.004.
- [41] M. A. Al-Ghouti and A. O. Sweleh, "Optimizing textile dye removal by activated carbon prepared from olive stones," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 16, p. 100488, 2019, doi: 10.1016/j.eti.2019.100488.
- [42] M. Dolatabadi, H. Naidu, and S. Ahmadzadeh, "A green approach to remove acetamiprid insecticide using pistachio shell-based modified activated carbon; economical groundwater treatment," *J. Clean. Prod.*, vol. 316, no. June, p. 128226, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128226.
- [43] S. S. Lam *et al.*, "Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent," *J. Clean. Prod.*, vol. 162, pp. 1376–1387, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.06.131.
- [44] C. Djilani *et al.*, "Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 53, pp. 112–121, 2015, doi: 10.1016/j.jtice.2015.02.025.
- [45] J. Cheng, S. C. Hu, G. T. Sun, K. Kang, M. Q. Zhu, and Z. C. Geng, "Comparison of activated carbons prepared by one-step and two-step chemical activation process based on cotton stalk for supercapacitors application," *Energy*, vol. 215, p. 119144, 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119144.

- [46] S. C. Hu *et al.*, “Structural changes and electrochemical properties of lacquer wood activated carbon prepared by phosphoric acid-chemical activation for supercapacitor applications,” *Renew. Energy*, vol. 177, pp. 82–94, 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.05.113.
- [47] S. Masoumi and A. K. Dalai, “Optimized production and characterization of highly porous activated carbon from algal-derived hydrochar,” *J. Clean. Prod.*, vol. 263, p. 121427, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121427.
- [48] T. Depci, A. R. Kul, and Y. Önal, “Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single-and multi-solute systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 200, pp. 224–236, 2012.
- [49] Y. A. Alhamed, “Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates’ stones,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2–3, pp. 763–770, 2009.
- [50] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, and H. Aït-Amar, “Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride,” *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 10, pp. 3031–3039, 2009.
- [51] E. Yagmur, M. Ozmak, and Z. Aktas, “A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy,” *Fuel*, vol. 87, no. 15–16, pp. 3278–3285, 2008.
- [52] A. Colin-Cruz, C. Barrera-Diaz, and M. C. M. Jiménez Maleon, “Cheick Fall (2003). Activated Carbon from Sewage Suldges,” in *4th European Congress of Chemical Engineering ECCE*, vol. 4.
- [53] C. Bouchelta, M. S. Medjram, M. Zoubida, F. A. Chekkat, N. Ramdane, and J.-P. Bellat, “Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, pp. 215–222, 2012.
- [54] M. Carrier, A. G. Hardie, Ü. Uras, J. Görgens, and J. H. Knoetze, “Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 96, pp. 24–32, 2012.
- [55] S. Boumaza, F. Kaouah, T. Berrama, M. Trari, and Z. Bendjama, “Optimization of preparation conditions for activated carbon from waste materials of agricultural origin for the removal of basic red 46,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 118, pp. 311–316, 2012.

- [56] J. Matos, C. Nahas, L. Rojas, and M. Rosales, "Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. 1. Physical activation and pyrolysis," *J. Hazard. Mater.*, vol. 196, pp. 360–369, 2011.
- [57] H. Haykiri-Acma, S. Yaman, and S. Kucukbayrak, "Gasification of biomass chars in steam–nitrogen mixture," *Energy Convers. Manag.*, vol. 47, no. 7–8, pp. 1004–1013, 2006.
- [58] M. Lanzetta and C. Di Blasi, "Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 44, no. 2, pp. 181–192, 1998.
- [59] V. Minkova *et al.*, "Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide," *Fuel Process. Technol.*, vol. 62, no. 1, pp. 45–52, 2000.
- [60] E. Cetin, B. Moghtaderi, R. Gupta, and T. F. Wall, "Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars," *Fuel*, vol. 83, no. 16, pp. 2139–2150, 2004.
- [61] M. Ahmedna, W. E. Marshall, A. A. Hussein, R. M. Rao, and I. Goktepe, "The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals," *Water Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 1062–1068, 2004.
- [62] A. Aygün, S. Yenisoy-Karakaş, and I. Duman, "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 66, no. 2–3, pp. 189–195, 2003.
- [63] N. El Hannafi, M. A. Boumakhla, T. Berrama, and Z. Bendjama, "Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimisation," *Desalination*, vol. 223, no. 1–3, pp. 264–268, 2008.
- [64] J. Rodríguez-Mirasol, J. Bedia, T. Cordero, and J. J. Rodríguez, "Influence of water vapor on the adsorption of VOCs on Lignin-Based activated carbons," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 15, pp. 3113–3135, 2005.
- [65] Y.-K. Ryu, K.-L. Kim, and C.-H. Lee, "Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 7, pp. 2510–2518, 2000.
- [66] Mm. Dubinin, "The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces.," *Chem. Rev.*, vol. 60, no. 2, pp. 235–241, 1960.

- [67] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [68] H. P. Boehm, "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons," *Carbon*, vol. 32, no. 5, pp. 759–769, 1994.
- [69] B. R. Puri, B. C. Kaistha, Y. Vardhan, and O. P. Mahajan, "Studies in surface chemistry of carbon blacks-vi. adsorption isotherms of benzene on carbons associated with different surface oxygen complexes," *Carbon*, vol. 11, no. 4, pp. 329–336, 1973.
- [70] J. S. Mattson and H. B. Mark, "Surface chemistry and adsorption from solution." Marcel Dekker, New York, 1971.
- [71] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, and M. A. Munecas, "Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 6, pp. 2707–2713, 1992.
- [72] F. Villacañas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, and J. L. Figueiredo, "Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 293, no. 1, pp. 128–136, 2006.
- [73] S.-H. Lin and R.-S. Juang, "Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 3, pp. 1336–1349, 2009.
- [74] M. Daoud, O. Benturki, Z. Kecira, P. Girods, and A. Donnot, "Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones," *J. Mol. Liq.*, vol. 243, pp. 799–809, 2017.
- [75] S. I. Lyubchik *et al.*, "Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 242, no. 1–3, pp. 151–158, 2004.
- [76] V. Subburam, "Activated parthenium carbon as an adsorbent for the removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solution," *Bioresour. Technol.*, vol. 85, no. 2, pp. 205–206, 2002.
- [77] S. Chakraborty, S. De, S. DasGupta, and J. K. Basu, "Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling," *Chemosphere*, vol. 58, no. 8, pp. 1079–1086, 2005.
- [78] D. Kavitha and C. Namasivayam, "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 1, pp. 14–21, 2007.

- [79] A. A. Ahmad, A. Idris, and B. H. Hameed, "Organic dye adsorption on activated carbon derived from solid waste," *Desalination Water Treat.*, vol. 51, no. 13–15, pp. 2554–2563, Mar. 2013, doi: 10.1080/19443994.2012.749019.
- [80] M. Auta and B. H. Hameed, "Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 105, pp. 199–206, 2013.
- [81] L. Yu and Y.-M. Luo, "The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 220–229, 2014.
- [82] F. Kaouah, S. Boumaza, T. Berrama, M. Trari, and Z. Bendjama, "Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46," *J. Clean. Prod.*, vol. 54, pp. 296–306, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.04.038>.
- [83] H. Duan, R. Yan, L. C. C. Koe, and X. Wang, "Combined effect of adsorption and biodegradation of biological activated carbon on H₂S biotrickling filtration," *Chemosphere*, vol. 66, no. 9, pp. 1684–1691, 2007.
- [84] F. V. S. Lopes, C. A. Grande, and A. E. Rodrigues, "Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performance," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 3, pp. 303–317, 2011.
- [85] A. Policicchio, E. Maccallini, R. G. Agostino, F. Ciuchi, A. Aloise, and G. Giordano, "Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications," *Fuel*, vol. 104, pp. 813–821, 2013.
- [86] R. Thiruvengkatachari, S. Su, X. X. Yu, and J.-S. Bae, "Application of carbon fibre composites to CO₂ capture from flue gas," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 13, pp. 191–200, 2013.

Chapitre III

**Techniques et méthodologies
expérimentales**

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les méthodes de préparations des charbons actifs à partir de déchets agricoles fibre de coton (la blouse) et les cônes cyprès (cônes *Cupressus sempervirens*). Nous présenterons aussi les différentes techniques de caractérisation des matériaux d'adsorbants, les colorants choisis et la description du montage conçu au cours de cette étude ainsi que les moyens analytiques permettant le suivi de l'adsorption et les modes opératoires adoptés durant les manipulations.

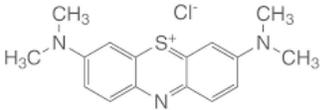
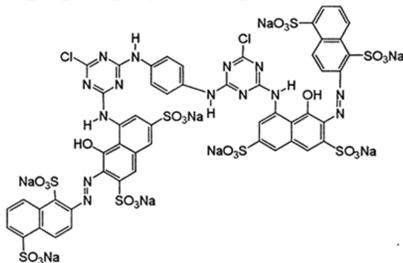
III. 1 Matériels et Méthodes

III. 1. 1 Colorants

Les études d'adsorption ont été réalisées sur des colorants azoïques. Ils sont fournis par la société Algérienne de textile **MEDIFIL** (Bougaa, Setif) sous forme solide (pureté > 99 %).

Le choix de ces polluants résulte d'une part de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries textile [1, 2] et d'autre part par leur résistance à la dégradation [3–5], leurs stabilités chimiquement, thermiquement et leur toxicité [6]. De plus, ces substances ont la propriété de s'ioniser en solution et de former des cations (**C.I. Basic Blue 9**) et des anions (**C.I. Rouge Réactif 141**) qui possèdent une grande affinité vis à vis les surfaces d'adsorbants chargés par des groupements acides ou bien basiques et facilitent ainsi le procédé d'adsorption. Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les structures chimiques des colorants azoïques sont données dans le tableau III.1. Les courbes d'étalonnage des colorants sont présentées en annexe I.

Tableau III. 1: Caractéristiques physico-chimiques

Nom commercial	CI	Type	λ_{\max} (nm)	M (g.mol ⁻¹)	Structure chimique
					C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Bleu de méthylène	Bleu Basique 9 (BB9)	Cationique	663	319.86	
					C ₅₂ H ₂₆ Cl ₂ N ₁₄ Na ₈ O ₂₆ S ₈
HE7B	Rouge Réactif 141 (RR141)	Anionique	544	1773.8	

III. 1. 2 Précurseur

Dans le but de la valorisation de déchets végétaux et d'élaboration des supports adsorbants efficace et peu coûteux comparable à celle du charbon actif commercial, riche en composés organiques biodégradables. Nous avons été conduit à préparer des charbons actifs à base de déchets : fibre de coton (**la blouse**) et les cônes cyprès (**cônes *Cupressus sempervirens***).

La blouse est considérée comme un sous-produit de la fabrication du fil durant le peignage, cette opération est destinée à éliminer les fibres (la peigneuse retire environ 15 à 18 % des fibres) courtes (la longueur de la fibre 15-21 mm) flottantes dans un ruban fil. Ce traitement mécanique du coton est celui qui produit la majeure partie des déchets de fibres courtes. La fibre de coton est composée de cellulose, qui ne comporte que trois éléments (C, H et O) et dont la teneur en carbone est plus élevée (environ 44 %) [7].

Les cônes du cyprès sont de forme ovoïde de 20-25 mm de diamètre et de 3 à 4 cm de longueur plus ou moins allongé, qui virent du vert au brun lorsqu'ils atteignent leur maturité. Ils ont une forme strobile, globulaire, légèrement mucronée dans ses extrémités. Ils sont constitués de 6 à 14 écailles opposées ligneuses polygonales d'un brun clair à brun foncé à maturité. La maturation est bisannuelle [8].

III. 1. 3 Préparation préliminaire du précurseur

Pour la préparation du charbon actif nous avons retenu un traitement physico-chimique, sur la base des données bibliographiques [7, 9].

Le déchet de coton a été gracieusement fourni par la société nationale algérienne de textile MEDIFIL (Bougaa, Setif).

Les cônes de cyprès ont été collectés au niveau la région Teffreg (Bordj Bou Arreridj) durant la période fin 2018 début 2019. Une fois débarrassés des branches, ces derniers et la blouse sont lavés plusieurs fois à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée pour éliminer les impuretés puis étalés sur plan propre à l'air libre, ensuite séchés à l'étuve à 110°C pendant 24h puis stockés à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

III. 1. 4 Agent chimique d'activation

Selon certaines recherches, cette étape [10], peut être effectuée avant ou après carbonisation du matériau. La blouse a été activée par le sel ($ZnCl_2$) et les cônes cyprès avec un agent d'activation l'acide (H_3PO_4). Plusieurs essais sont réalisés, afin d'optimiser activation, en utilisant des différents agents d'activation et en faisant varier leurs concentration.

III. 1. 4. 1 Activation avec le chlorure de zinc

Le chlorure de zinc a été mentionné plusieurs fois dans les publications pour l'activation des charbons [11, 12]. Pour l'activation avec $ZnCl_2$, 20 g de blousse ont été dispersés dans 1 L d'une solution de chlorure de zinc avec un rapport massique $ZnCl_2$ /matière première de 1:1. L'imprégnation a été réalisée pendant 24 heures à température ambiante. Les mélanges ont ensuite été séchés à $110^\circ C$ pendant 24 h .

III. 1. 4. 2 Activation avec l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est largement utilisé comme agent d'activation des charbons [13, 14]. Le traitement des cônes cyprès avec une solution d'acide phosphorique a été réalisé dans un réacteur agité de 500 ml, muni d'un réfrigérant afin d'éviter toute variation de la concentration de la solution d'acide. Pour cela, 10 g de cônes ont été mélangés avec 20 g de la solution de H_3PO_4 (30 % en poids). La durée d'activation est comptabilisée à partir de l'instant où la température de la suspension atteint $110 \pm 2^\circ C$, pendant 4 h. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à $110^\circ C$.

III. 1. 5 Pyrolyse

La pyrolyse des fibres de cotons (FC) (la blousse) et les cônes cyprès (CC) ont été réalisée dans un four électrique (four Nabertherm, 30-3000°C type LE 6/11) équipé d'un programmeur régulateur de température. La pyrolyse des précurseurs est effectuée en portant la température de ambiante à la température finale de pyrolyse sous flux d'air, avec une montée linéaire de température de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$. Elle est maintenue pendant un temps (t) à la température de pyrolyse, puis refroidi jusqu'à température ambiante. Les températures de carbonisation de la blousse et des cônes de cyprès sont respectivement $500^\circ C$ et $650^\circ C$ pendant une heure (1 h). Les échantillons pyrolysés sont lavés à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le pH atteigne ≈ 7 , puis séchés dans une étuve à $105^\circ C$ pendant 24 heures. Après broyage et tamisage des deux échantillons, les particules de diamètre inférieur à $150 \mu m$ sont retenues et stockées dans des flacons hermétiquement fermés.

Plusieurs essais sont réalisés, afin d'optimiser le rendement de la carbonisation et la porosité, en faisant varier la température dans un intervalle s'étalant de 400 à $800^\circ C$.

Le rendement de la carbonisation est obtenu par la relation suivante:

$$R(\%) = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (\text{III.1})$$

Où :

- ❖ m_i : masse initiale ;
- ❖ m_f : la masse finale.

Le tableau suivant récapitule les conditions opératoires d'activations :

Tableau III. 2: Conditions opératoires d'activations

Matériaux	Fibres de cotons (FC)	Cônes cyprès (CC)
Température de pyrolyse (°C)	500	650
Temps de carbonisation (h)	1	1
Agent d'activation	ZnCl ₂	H ₃ PO ₄
Rendement de pyrolyse (%)	25.75	31.87

Les résultats de la pyrolyse, présentés ci-dessus, exprimés en pourcentages massiques montrent que le meilleur rendement obtenu pour les cônes cyprès est de 31.87 %.

Nous constatons que la nature des matériaux de base a un effet sur le rendement massique de charbons. Dans notre cas le rendement est supérieur à 24%, et se situe dans l'intervalle des rendements obtenus dans différents travaux similaires utilisant la technique thermochimique et d'autres précurseurs lignocellulosiques [15, 16].

Plusieurs travaux affirment qu'à cette température optimisée, le matériau acquiert une structure de charbon, ils rendent compte qu'à partir de 400 °C le matériau perd quasiment la totalité des composés volatils.

III. 2 Méthodes et technique de caractérisation des charbons

La caractérisation est une étape très importante après la préparation des charbons. Elle met à notre évidence l'effet de la pyrolyse et le traitement chimique sur les caractéristiques des échantillons préparés. Dans notre travail, nous avons effectué des analyses chimiques, physiques, physicochimiques et structurales des charbons actifs élaborés et les précurseurs.

III. 2. 1 Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif

III. 2. 1. 1 Le pH de point de charge nulle (pH_{pcz})

Le pH du point de charge nulle, est la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des charbons actifs est nulle [17]. Ce paramètre est un bon indicateur des caractéristiques électronique et chimique des groupes fonctionnels [13] et essentiel dans les processus d'adsorption, particulièrement quand les mécanismes impliquent des forces électrostatiques.

Le protocole expérimental adopté est le suivant : 0,1 g de charbon actif est ajouté dans 50 mL de solution de NaCl (10⁻¹ M) à différentes valeurs de pH. Le pH initial est ajusté à l'aide d'un pH-mètre dans la gamme de 3 à 11 par HCl ou NaOH (0,1 N). Les solutions sont maintenues sous agitation

magnétique pendant 24 h, et le pH final est tracé en fonction du pH initial. le pH_{pez} correspond au pH pour lequel la courbe $pH_{final} = f(pH_{initial})$ traverse la première bissectrice

III. 2. 1. 2 La teneur en humidité

Le taux d'humidité est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve, c'est un rapport entre la masse finale et la masse initiale exprimé en pourcentage [18]. En fait, une certaine quantité d'humidité se charge sur l'adsorbant par contact permanent avec l'air ou lors du stockage. La quantité d'humidité retenue dans (et/ou) sur le matériau diffère d'un matériau à l'autre. Pour déterminer la teneur en humidité, on pèse un creuset en céramique dans lequel on a mis 1 g de charbon. Ce creuset est séché dans une étuve pendant **24 H** à une température de **110°C**. Passé ce délais, le creuset est mis dans un dessiccateur jusqu'à refroidissement. À la sortie de l'étuve le creuset est pesé. Le taux d'humidité est calculé par la formule ci-dessous :

$$H\% = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (III.2)$$

Où :

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

M₂ : La masse du creuset contenant l'échantillon après séchage en (g).

M₃ : La masse du creuset contenant l'échantillon avant séchage en (g).

III. 2. 1. 3 Le taux de cendre

La teneur en cendres est une mesure de la teneur en matières non volatiles et non combustibles à une température donnée ; elle correspond à la teneur en résidus des matières inorganiques présentes dans le charbon actif. La teneur en cendres des charbons préparés est déterminée selon protocole suivant : **1 g** de charbon actif séché dans une étuve pendant **24 heures** à **110°C** est placé dans un creuset en porcelaine. Ce creuset est mis dans un four pendant **1 heures** à des températures **550°C** pour **CAFC** et **700 °C** pour **CACC**. Une fois refroidi à température ambiante on repese le creuset. La formule suivante permet le calcul du taux de cendre (**C %**) [19] :

$$C \% = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \times 100 \quad (III.3)$$

Où :

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

M₂ : La masse du creuset contenant l'échantillon après calcination en (g).

M₃ : La masse du creuset contenant l'échantillon avant calcination en (g).

III. 2. 1. 4 Densité apparente

La densité apparente est la densité du solide sec une des propriétés physiques importantes d'un charbon actif. Cette méthode permet de mesurer la masse du matériau à mettre en œuvre dans un volume de filtre dimensionné. La procédure à suivre consiste à peser une éprouvette de 100ml graduée vide (M_1), puis la remplir au charbon actif en poudre à contrôler jusqu'à 100ml et la placer sur une balance analytique afin de la peser à nouveau; on note la masse de l'éprouvette pleine (M_2). La densité apparente est calculée par la formule suivante :

$$\rho_{app} = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad (III.4)$$

Où :

M_1 : la masse de l'éprouvette vide en (g) ;

M_2 : la masse de l'éprouvette rempli avec le charbon en (g) ;

V: volume de l'éprouvette (100 ml).

III. 2. 1. 5 La porosité

La porosité est une des caractéristiques importantes des charbons actif. Il existe plusieurs méthodes pour la déterminer, dans notre travail nous avons adopté la méthode du méthanol. Cette méthode consiste à remplir une éprouvette de 10ml avec un volume V_1 de charbon (M_1) puis on ajoute du méthanol jusqu'à un volume V_2 (M_2 masse final). Connaissant la densité du méthanol ($\rho = 0,79 \text{ g/cm}^3$) nous pouvons déterminer aisément la porosité (ξ) par la formule suivante :

$$\xi = \frac{V_1}{V_T} = \frac{\left(\frac{M_2 - M_1}{\rho}\right) - V_2}{V_T} \quad (III.5)$$

Avec :

M_1 : la masse de l'éprouvette rempli de charbon actif (g) ;

M_2 : la masse de l'éprouvette rempli de charbon actif et de méthanol (g) ;

V_1 : volume du charbon (ml) ;

V_2 : volume du solvant (ml).

III. 3 Analyse structurale et morphologique

Ces analyses entrent dans le but de préciser largement la structure du charbon et de préconiser un domaine d'utilisation. A cet effet, l'étude de la structure des deux échantillons a été réalisée selon les techniques suivantes.

III. 3. 1 Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse des matériaux par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier fournit des informations sur la nature des groupes fonctionnels et des liaisons chimiques présents à la surface des échantillons. Dans notre étude, les spectres **IR** sont effectués sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type **Nicolet iS 10 FTIR Spectrometer** utilisant la technique de la pastille KBr. Cette technique permet d'enregistrer des bandes d'absorption entre **400 - 4000 cm⁻¹**. La spectroscopie infrarouge est employée pour obtenir des informations sur la structure chimique et les groupes fonctionnels présents dans les matières premières et les charbons actifs préparés, afin de comparé les spectres du charbon actif et celui de son précurseur ce que nous permet de voir l'effet de la pyrolyse et de l'activation chimique sur la composition chimique du matériau de départ.

III. 3. 2 La thermogravimétrie (ATG)

La thermo-gravimétrie (**ATG/DTG**) c'est une technique d'analyse thermique qui permet d'enregistrer en continu les variations de la masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique sous atmosphère contrôlée. En vue de comprendre la réaction d'un charbon actif et pour le caractériser, il est indispensable de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres. L'appareil thermobalance utilisé est **TGA Q500 TA**. L'élévation thermique des précurseurs déchet fibre coton et cônes de cyprès sont effectué avec un programme de la température de ambiante à **600°C** et une vitesse de chauffage de **10 °C.min⁻¹** sous un débit d'azote.

III. 3. 3 Analyse par microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage est la première phase de l'étude de la surface d'un charbon, cette technique est nécessaire à la compréhension des caractéristique de la surface, elle constitue une source d'information sur la topographie et la morphologie de la surface des matériaux. Toutes les images MEB ont été effectuées avec un microscope de type **FEI QUANTA 250**. Cet appareil permet d'obtenir un cliché qui résulte de l'interaction entre les électrons du faisceau laser et ceux de la matière. La résolution spatiale est en mode imagerie (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés). Les observations des matériaux sont effectuée sous une tension accélératrice de **15 keV** et d'un grossissement allant de x800 jusqu'à x 24000.

III. 4 Procédure expérimentale

III. 4. 1 Préparation des solutions aqueuses des colorants

Pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats, nous avons préparé les solutions à étudier par dilution à partir de solutions mères de 1 g.L⁻¹ des deux colorants, en utilisant de l'eau bi-distillée.

Ces concentrations sont inférieures aux limites de solubilités généralement admises pour les colorants choisis. Les solutions mères sont préparées dans l'obscurité, par dissolution sous agitation magnétique et chauffage à 50°C, elles sont renouvelées toutes les semaines.

III. 4. 2 Adsorption

Concernant l'adsorption, toutes les expériences ont été menées en mode Batch conformément à un même protocole expérimental. Une quantité déterminée de charbon actif séché auparavant est mise en contact avec 100 ml d'une solution aqueuse de colorant de concentration donnée. Le mélange est agité pendant un intervalle de temps fixé à une vitesse de 250 tours/minute, à différentes températures en utilisant un bain à agitation (Memmert®). Les échantillons sont prélevés à des temps réguliers, centrifugés à 4000 tr.min⁻¹ pendant 10 min. A l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Shimadzu UV-1700) ils sont analysés.

La concentration restante du colorant est mesurée par spectrophotométrie en utilisant la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant. Les concentrations de colorant en solution peuvent être déterminées quantitativement selon la loi de Lambert-Beer :

$$A = \epsilon l C \quad (\text{III.7})$$

Où

A : absorbance,

C : concentration du matériau absorbant la lumière,

l : longueur du trajet de la lumière à travers le matériau absorbant la lumière,

ϵ : le coefficient d'extinction molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹).

En utilisant des équations de régression linéaire obtenues en traçant une courbe d'étalonnage pour chaque colorant sur une gamme de concentrations. La capacité d'adsorption (taux d'absorption par adsorption) est ensuite calculée et est généralement exprimée en milligrammes de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant.

La quantité adsorbée par gramme d'adsorbant à un instant t (**qt**) et le rendement d'adsorption (**R%**) pour chaque colorant étudié, sont calculés à l'aide des **équations III.8 et III.9**.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (\text{III.8})$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.9})$$

Avec :

q_t : Quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant à l'instant t (mg.g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg.L^{-1}).

C_t : Concentration du colorant dans la solution à l'instant t (mg.L^{-1}).

V : le volume de la solution traitée (L)

m : masse de l'adsorbant (g).

III. 4. 3 Les paramètres influençant sur l'adsorption

Pour but d'optimiser et de déterminer les meilleures conditions de l'adsorption plusieurs paramètres physico-chimiques influençant sur l'adsorption du RR141 et BM sont étudiés :

- Temps de contact ;
 - L'expérience est réalisée avec un volume de 100 mL de la solution avec une concentration initiale de 10 mg.L^{-1} en colorant auquel on a ajouté une quantité de l'adsorbant (0.25 g.L^{-1} de CAFC, CACC). La température a été fixe à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ et l'ajustement du pH est nécessaire (3 pour le colorant RR141 et 9 pour le bleu basique 9).
- Effet de pH ;
 - L'effet du pH sur l'adsorption des colorants par les expériences ont une concentration initiale du colorant de 10 mg.L^{-1} pour des valeurs de pH de 3,5,7,9 et 11 et dans une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ en utilisant une ma masse de charbon (0.25 g.L^{-1} de CAFC, CACC) dans 100 mL de la solution à 20°C . Les solutions testées ont été agitées à une vitesse de 200 rpm pendant 4 heures.
- Effet de la concentration initiale ;
 - L'effet des concentrations initiales de colorant a été réalisé en agitant 100 mL de solutions de colorant aux concentrations (5. 10. 15. 20. 30. 40 et 50 mg.L^{-1}) avec une quantité constante d'adsorbant (0.25 g). Tous les échantillons ont été ajustés à un pH constant 3 pour le colorant RR141 et 9 pour le BB 9 avant d'ajouter l'adsorbant et la température $20 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant 4 heures.
- Effet de la masse d'adsorbant ;
 - L'effet des doses d'adsorbant ont été étudié en ajoutant différentes quantités de l'adsorbant ($0.15. 0.25. 0.3. 0.4$ et 0.5 g.L^{-1} pour CAFC et CACC) à des solutions de concentration 10 mg.L^{-1} et un volume de 100 mL. le pH est fixe (3 pour le colorant RR141 et 9 pour le BB 9) pendant 4 heures à la température $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

- Effet de la température
 - Les essais d'adsorption ont été réalisés à différentes températures (20. 30. 40. 50°C) avec des solutions de concentration 10 mg.L^{-1} et leurs volume est 100 mL en ajoutant une quantité 0.25 g de l'adsorbant. on maintient l'agitation pendant 4 heures. le pH est ajuster (3 pour le colorant RR141 et 9 pour le BB 9).

Références

Références

- [1] M. A. Zazycki, M. Godinho, D. Perondi, E. L. Foletto, G. C. Collazzo, and G. L. Dotto, “New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions,” *J. Clean. Prod.*, vol. 171, pp. 57–65, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.007.
- [2] N. El Hannafi, M. A. Boumakhla, T. Berrama, and Z. Bendjama, “Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimisation,” *Desalination*, vol. 223, no. 1–3, pp. 264–268, 2008.
- [3] H. Deng, L. Yang, G. Tao, and J. Dai, “Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 2, pp. 1514–1521, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.080>.
- [4] H. Li, V. L. Budarin, J. H. Clark, M. North, and X. Wu, “Rapid and Efficient Adsorption of Methylene Blue Dye From Aqueous Solution by Hierarchically Porous, Activated Starbons®: Mechanism and Porosity Dependence,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 436, no. March, p. 129174, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129174.
- [5] E. Köseoğlu and C. Akmil-Başar, “Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 3, pp. 811–818, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.02.006>.
- [6] O. León *et al.*, “Removal of anionic and cationic dyes with bioadsorbent oxidized chitosans,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 194, pp. 375–383, 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.04.072.
- [7] H. W. W. Shuahua, W. Meixia, X. Qiaoli, and N. Mei, “The Comparison Of Different Activation Techniques To Prepare Activated Carbon Materials From Waste Cotton Fabric,” *Autex Res. J.*, vol. 17, no. 3, pp. 287–294, 2017, doi: doi:10.1515/aut-2016-0026.
- [8] G. Caudullo and D. De Rigo, “Cupressus sempervirens in Europe: distribution, habitat, usage and threats,” *Eur. Atlas For. Tree Species*, pp. 88–89, 2016.
- [9] F. Kaouah, S. Boumaza, T. Berrama, M. Trari, and Z. Bendjama, “Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46,” *J. Clean. Prod.*, vol. 54, pp. 296–306, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.04.038>.
- [10] Z. Merzougui and F. Addoun, “Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters,” *Desalination*, vol. 1, no. 222, pp. 394–403, 2008.

- [11] V. Boonamnuayvitaya, S. Sae-ung, and W. Tanthapanichakoon, "Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 42, no. 2, pp. 159–168, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.seppur.2004.07.007.
- [12] L. Yu and Y.-M. Luo, "The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 220–229, 2014.
- [13] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, and P. Blánquez, "Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product," *Chem. Eng. J.*, vol. 211, pp. 310–317, 2012.
- [14] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, L. Huang, X. Xu, and Q. Li, "Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor," *Chem. Eng. J.*, vol. 181, pp. 790–797, 2012.
- [15] L. B. Khalil, "Porosity characteristics of chars derived from different lignocellulosic materials," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 9, pp. 729–739, 1999.
- [16] T. Wigmans, "Industrial aspects of production and use of activated carbons," *Carbon*, vol. 27, no. 1, pp. 13–22, 1989.
- [17] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, and S. Ismadji, "Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption," *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 237–242, 2007.
- [18] M. J. Ahmed and S. K. Dhedan, "Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 317, pp. 9–14, 2012.
- [19] J.-H. Tsai, H.-M. Chiang, G.-Y. Huang, and H.-L. Chiang, "Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers," *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 1183–1191, 2008.
- [20] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus, au cours de cette étude, en relation avec la caractérisation des charbons préparés de biomasses végétales, à savoir les propriétés texturales, morphologiques et physico-chimiques. Les méthodes de caractérisation utilisées sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**), l'Analyse Thermogravimétrique (**ATG**), la microscopie électronique à balayage (**MEB**), la détermination des points isoélectriques, le taux d'humidité, les taux de cendre, la densité apparente et la porosité.

Afin de contribuer à la lutte contre ce type de pollution, nous avons abordé dans un premier temps l'étude de l'efficacité de l'élimination de deux colorants dont un, cationique (**BB9**) et l'autre anionique (**RR 141**) sur les charbons actifs préparés en mode batch. Nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption: le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la dose d'adsorbant et la température. Nous avons tenté par la suite d'appliquer différents modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et approche de la physique statistique dont leurs résultats expriment les caractéristiques de surface, l'affinité de charbon-colorant et le mécanisme d'adsorption. Ensuite, nous avons utilisés les lois de la cinétique telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des colorants et d'examiner les coefficients et constantes intervenant dans les différentes étapes du processus d'adsorption. Pour compléter ce travail une étude thermodynamique est nécessaire pour en savoir plus sur la nature du processus d'adsorption des colorant sur les charbons.

IV. 1 Analyse physico-chimiques des charbons actifs

Pour les deux charbons actifs (**CAFC** à base des fibres de cotons, **CACC** à base de cônes cyprès), nous avons déterminé le taux de cendre, le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}), le taux d'humidité, mesure de la porosité, mesure de la densité apparente. Les résultats obtenus sont rapportés dans le **tableau IV.1**.

Tableau IV. 1: Caractéristiques physiques et physico-chimiques des charbons

Caractéristiques	CAFC	CACC
pH_{pzc}	7.5	7.6
Taux d'humidité (%)	4.28	3.99
Taux de cendre (%)	4.94	3.69
Densité apparente (g/cm^3)	0.35	0.65
La porosité	0.47	0.41

Les résultats obtenus montrent que les valeurs de pH zéro charge déterminés par la méthode **Rivera-Utrilla** sont de nature neutre pour **CAFC** et **CACC**. Ceci est dû probablement au traitement chimique appliqué au précurseur. Le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés électronique des groupes fonctionnels et chimique [1]. Quand $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, la surface de l'adsorbant a une charge négative, les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution. Alors qu'en $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, elle a une charge positive, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ [2–4].

Il ressort de ces résultats que le taux d'humidité non négligeable des deux charbons est dû à la présence d'eau soit à l'état physisorbé à la surface du matériau soit liée généralement aux oxydes minéraux.

Les résultats obtenus montrent que le taux de cendres varie entre **3,69 %** et **4,94 %** sont en accord avec ceux cités dans la littérature, qui montre que le faible taux en cendre favorise la microporosité et indique que les deux charbons contiennent une majorité de composés organiques et peu de composés inorganiques [5].

Ces résultats montrent également un développement considérable de la porosité et de la surface avec le traitement chimique appliqué. Ceci indique que les acides ZnCl_2 , H_3PO_4 sont des bons agents d'activation.

IV. 1. 1 Spectroscopie infrarouge

L'analyse spectroscopique à infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques des adsorbants [6]. Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre IR de **Nicolet iS 10 FTIR Spectrometer**, Sur une gamme $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption qui lui correspond une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre (**Figure IV.1 et IV.2**). Souvent ces groupement sont responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

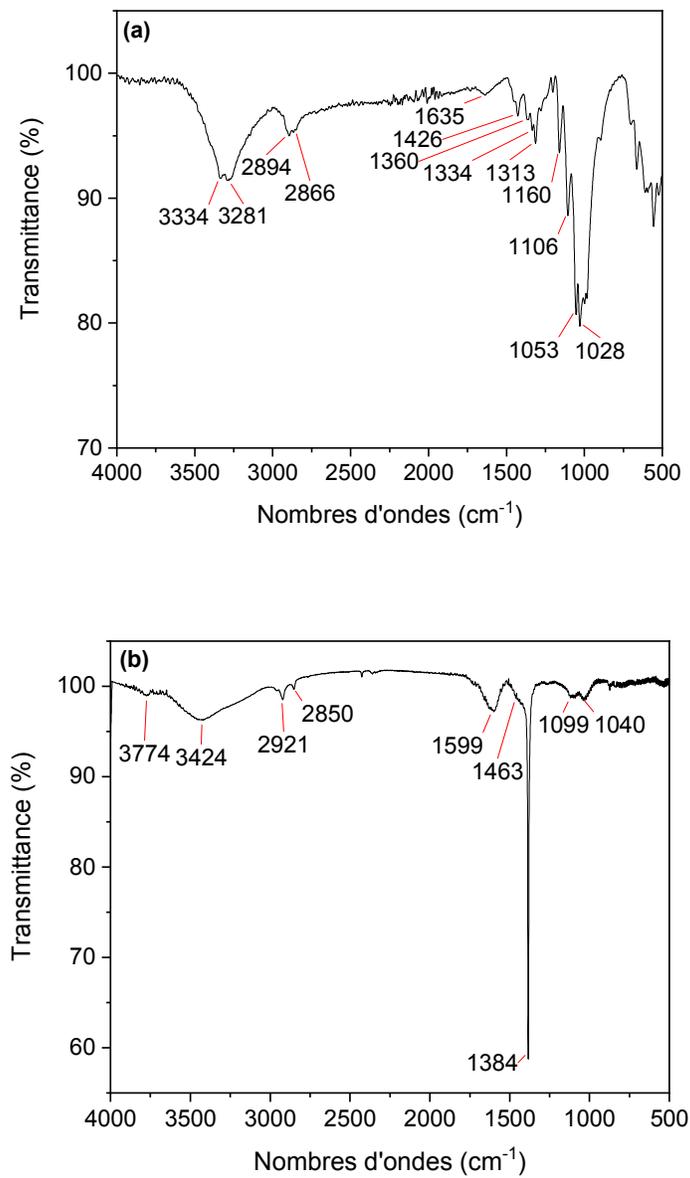


Figure IV. 1: Spectre IR (a) fibres de coton, (b) charbon actif.

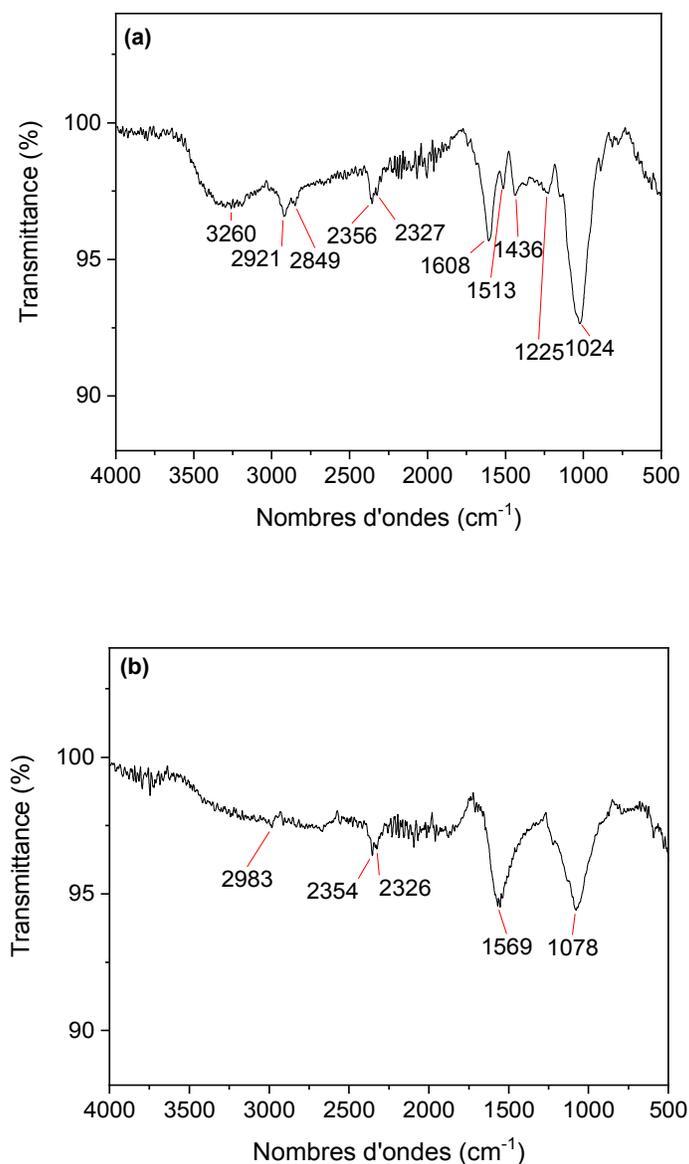


Figure IV. 2: Spectre IR (a) cônes cyprès, (b) charbon actif.

Les figures IV.1 et IV. 2.(a) présentent des pics à 3281, 3334, 3774, 3424 et 3260 cm^{-1} , ces pics sont attribués à la vibration libre d'étirement **OH**, confirmant la présence de groupes hydroxyle sur la surface de l'adsorbant, ce qui caractérise les acides carboxyliques, l'eau absorbée, les alcools, les phénols, la cellulose, la pectine et la lignine [7].

Tous les spectres montrent des pics caractéristiques à des vibrations symétriques et asymétriques d'élongation des liaisons **C-H** des molécules aliphatiques qui créent des bandes centrées à 2866, 2894, 2921, 2851, 2849 et 2983 cm^{-1} [8–10]. Les spectres montrent également des bandes à 1635, 1599, 1608, 1569 cm^{-1} qui sont dues aux vibrations d'élongation des liaisons **C=C** des cycles

aromatiques [11]. Les élongations des atomes CH_2 et CH_3 sont associées aux bandes à **1426, 1436, 1463 cm^{-1}** et **1313, 1334, 1384 cm^{-1}** respectivement [12]. les bandes **1160 et 1260 cm^{-1}** sont liée aux vibrations des liaisons **C-O** [13].

Les bandes de vibration **1028, 1040, 1099, 1078 et 1106 cm^{-1}** peuvent être affectés à élongation symétrique de **C-O**, ce qui montre la présence des groupes acides, alcools, éthers et phénolique à la surface de l'adsorbant [14].

Nous remarquons par comparaison entre les spectres des biomasses avec les spectres de leurs charbons que toutes les bandes d'absorptions ont connues des changements différents après carbonisation et activation. Des bandes ont quasiment disparu et d'autres ont diminuée d'intensité comme par exemple les bandes relatives au groupement **O-H** et **C-O** ceci peut-être expliqué par des réactions de déshydratations et des réactions de décarboxylation favorisées par la chaleur en milieu acide.

IV. 1. 2 Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage nous a permis de visualiser la topographies et morphologie qui sont souvent nécessaires à la compréhension des caractéristiques de la surface. L'analyse par **MEB** a été réalisée à l'aide d'un appareil de type **FEI QUANTA 250**. Afin de visualiser la structure poreuse des charbons nous avons procédé à des agrandissements.

Les observations au **MEB** montrent la morphologie externe des deux charbons actifs. Pour les micrographies de **CAFC**, le charbon se présente sous forme de fibres. Certains pores peuvent être vus sur la surface peu rugueuse. Ce résultat est similaire à celui trouvé par Shuahua, H. W. W et al. [15].

Sur les clichés de surface du **CACC**, on observe une porosité sur toute la surface de l'échantillon avec une certaine hétérogénéité. Les figures montrent que l'activation a créé des pores de différentes tailles.

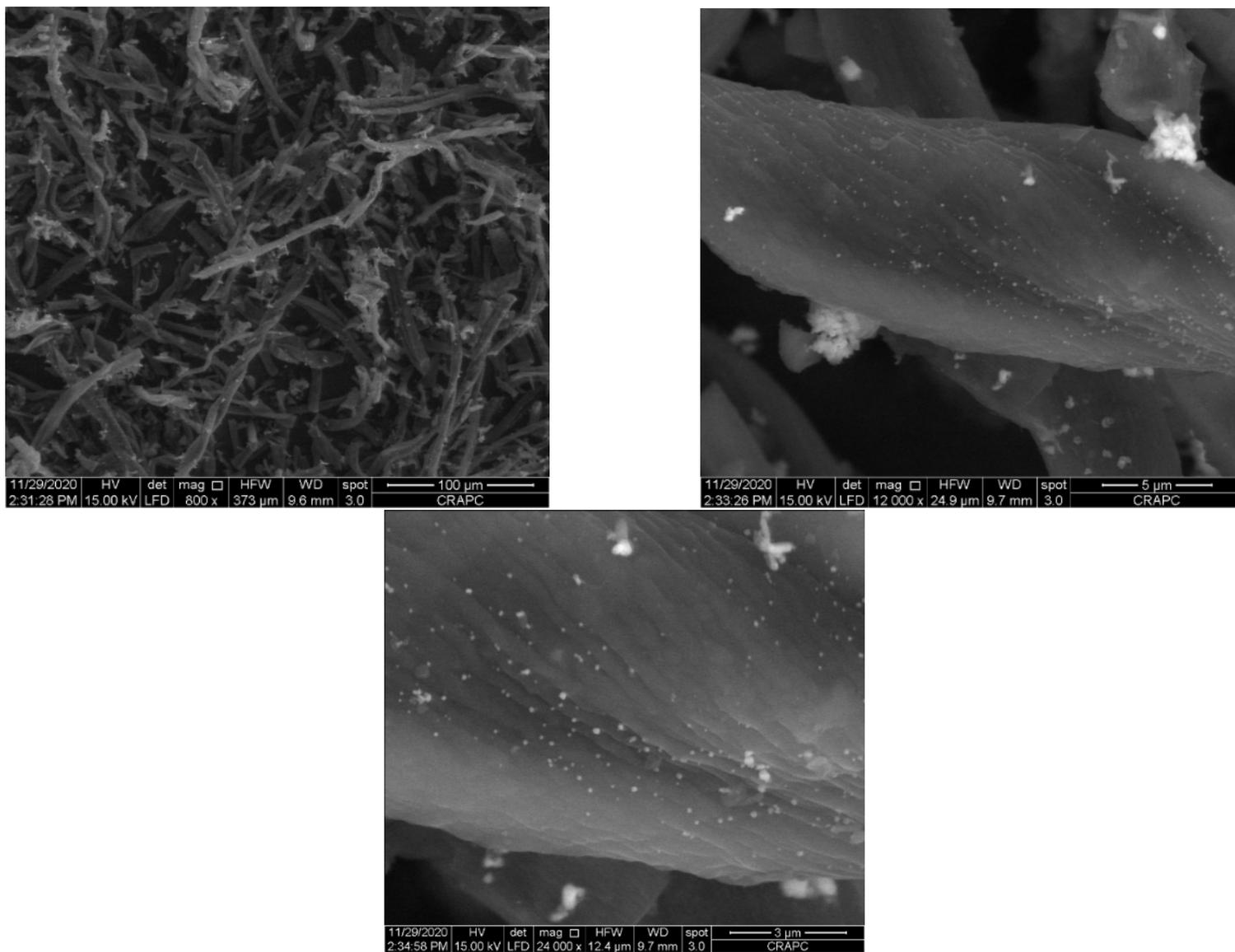


Figure IV. 3: Micrographie de charbons CAFC.

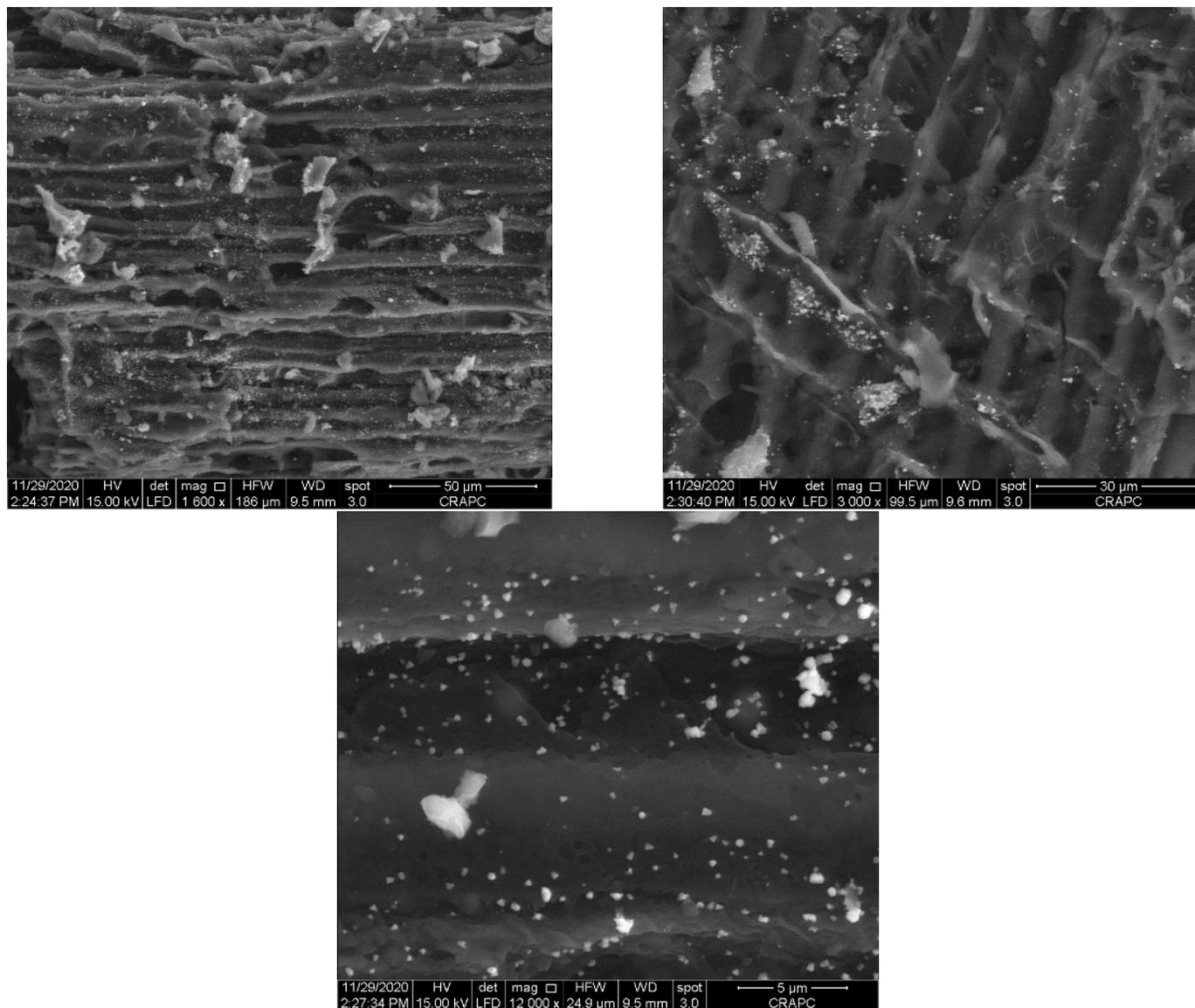


Figure IV. 4: Micrographie de charbons CACC.

IV. 1. 3 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG/DTG) nous permet de comprendre le comportement d'un adsorbant, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres. La **Figure IV.5** représente les thermogrammes (ATG /DTG) de fibre de coton (FC) et cône de cyprès (CC).

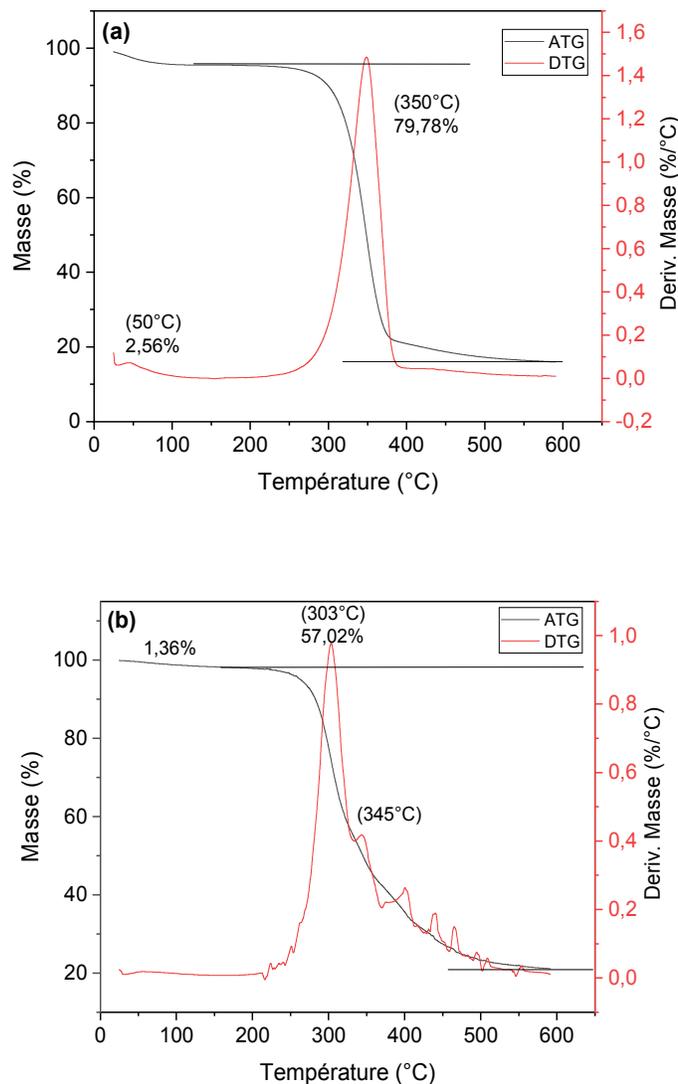


Figure IV. 5 : Thermogrammes ATG /DTG de (a) fibre de coton, (b) cône de cyprès.

La courbe **DTG** pour les fibres de coton présente deux pics de perte de poids maximale : la première perte de **2,56 %** en poids à **50° C**, correspond à l'élimination d'eau physisorbée [16] . La dégradation commence à **222°C** et atteint son taux maximal à **348°C**, ce qui entraîne des pertes de masse de **79,78 %**. Le processus de dégradation thermique des fibres de coton est basé sur des intervalles de température.

L'analyse thermique des cônes de cyprès présente une perte de masse de 1.36 % de la première étape due à la libération de l'eau, les deux autres pics à **303°C** et **435°C** correspondent à une perte de masse de **57,02 %**.

Le **DTG** décrit que les fibres se décomposent en hémicellulose entre (**200-270° C**), en cellulose avec des valeurs minoritaires entre (**240-350° C**) et en fin lignine avec des valeurs maximales entre (**280-550° C**) [17, 18]. La température de décomposition varie en fonction de la substance et du traitement chimique utilisé. Les fibres de coton peuvent comprendre aussi bien la cellulose que la lignine, cependant la détermination de la décomposition des particules est difficile.

IV. 2 Étude paramétrique

Les études en batch de l'adsorption des colorants sur les deux charbons préparés débutent par une étude paramétrique qui repose sur le choix du système à étudier après optimisation des paramètres de l'adsorption à savoir le temps de contact, pH du milieu, la concentration initiale du colorant, la concentration d'adsorbant et la température. Les essais sont réalisés selon le protocole expérimental décrit précédemment (§ III.5.3).

IV. 2. 1 Effet du temps de contact

Dans les études d'adsorption, l'un des premiers paramètres à déterminer est le temps d'équilibre : c'est le temps après lequel il n'y a plus de transfert de masse entre l'adsorbant et le polluant. Ces expériences ont été menées avec **0.25 g.L⁻¹** de CAFC et CACC, la concentration initiale des colorants a été testée (**10 mg.L⁻¹**) à des pH acide (pH = **3**) pour **RR 141** et basique (pH= **9**) pour **BB 9** à une température de **20 ± 1°C**.

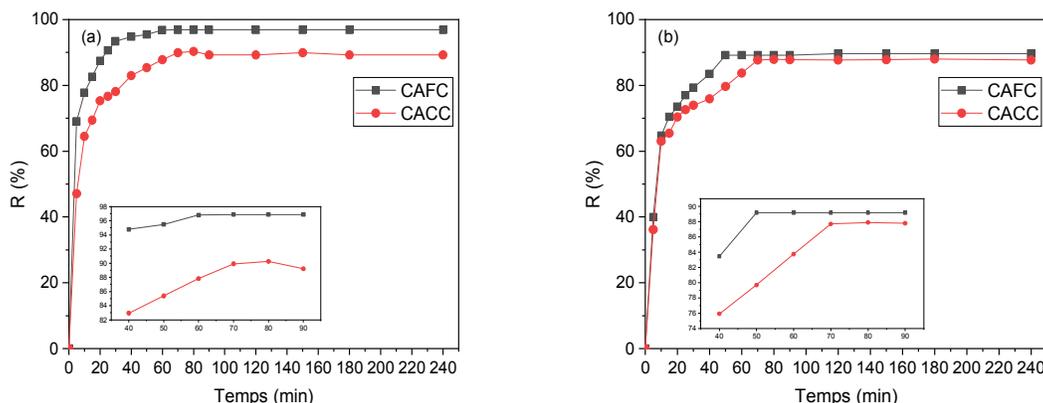


Figure IV. 6: Evolution du rendement d'élimination en fonction de temps : (a) RR 141, (b) BB 9 ($C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, dose de charbon = $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, pH 3 pour RR 141 et 9 pour BB 9, temps de contact = 4 H et $T = 20 \text{ °C}$).

Selon les résultats obtenus, la **figure IV.6** représente l'évolution du rendement d'élimination des colorants par les charbons, à l'issue de ces expériences sur les quatre systèmes étudiés, nous distinguons trois parties. La première partie révèle qu'au cours des **10** premières minutes nous constatons une augmentation rapide de l'adsorption du **RR 141** et du **BB 9** sur les deux charbons, ce qui peut s'expliquer par la présence d'un nombre important de sites actifs à la surface [19].

La seconde partie est plus lente entre **10** et **50 min** pour les quatre systèmes examinés. Elle se traduit par une diffusion à l'intérieur des pores de l'adsorbant pour atteindre l'équilibre.

La troisième partie montre que le rendement n'évolue quasiment plus. Elle correspond à la saturation de la surface, tous les sites actifs d'adsorption sont occupés et un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption est atteint.

Les rendements maximaux d'adsorption du **RR 141** sur **CAFC** est de **96,87 %** après **60** minutes et de **87,81 %** sur **CACC** après **70** minutes. Pour le **BB 9**, Les rendements maximaux d'adsorption sont de **91,12 %** sur **CAFC** après **50** minutes et de **87,69 %** sur **CACC** après **70** minutes. D'autres travaux ont trouvés les mêmes ordres de grandeur des temps d'équilibre [20, 21].

IV. 2. 2 Influence du pH

Le pH de la solution est un paramètre très important à étudier dans le processus d'adsorption des colorants. Le pH d'un milieu contrôle la magnitude des charges électrostatiques qui sont transmises par les molécules de colorant ionisées, le taux d'adsorption varie en fonction du pH du milieu utilisé [22, 23], autrement dit il affecte la capacité d'adsorption en modifiant :

- ❖ La charge de la surface de l'adsorbant,
- ❖ Le degré d'ionisation de l'adsorbant,
- ❖ Le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [24].

Plusieurs chercheurs ont rapporté qu'une diminution du pH améliorerait la capacité d'adsorption pour les colorants anioniques [25–27]. La capacité d'absorption plus élevées à des valeurs de pH plus acides peut s'expliquer par l'attraction électrostatique entre les anions de colorants chargés négativement et la surface chargée positivement. Pour les colorants cationiques, l'élimination de la couleur diminuait avec la diminution du pH en raison des forces répulsives entre les cations de colorant en solution et la surface chargée positivement [28, 29] donc l'adsorption est préférée pour les solutions à pH plus basique.

Les essais expérimentaux de ce paramètre ont été conduits avec des solutions de **RR 141** et **BB 9** ajustées à des pH initiaux variant de 3 à 11 par ajout de **HCl (0,1N)** ou **NaOH (0,1N)**.

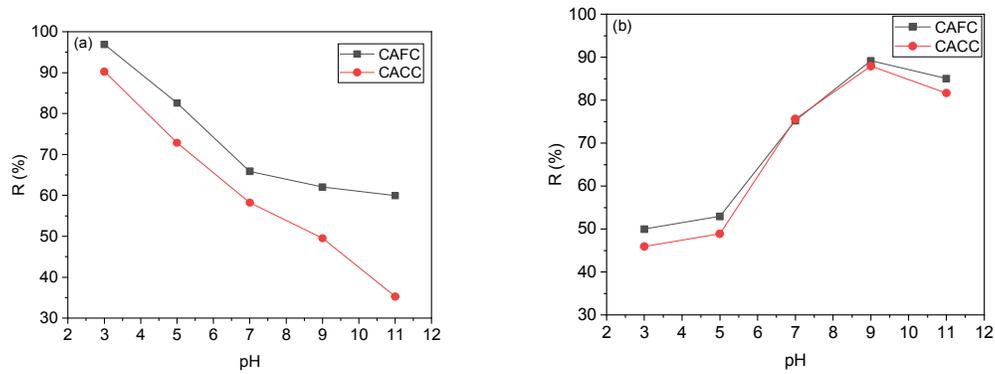


Figure IV. 7: Effet du pH sur l'adsorption du RR 141 (a) et du BB 9 (b) par CAFC et CACC ($C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, dose de charbon = $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, temps de contact = 4 H et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les résultats illustrés sur la figure IV.7.(a) montrent que le rendement d'adsorption du RR 141 sur le CAFC ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 7,5$) et CACC ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 7,6$) augmente avec la diminution du pH ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$) pour atteindre les valeurs maximale **96,87 %**, **90,25%** respectives à $\text{pH} = 3$. Ceci nous permet de supposer qu'un effet électrostatique existe. Pour des pH acide en présence d'un excès des protons H^+ les groupements fonctionnels se trouvant sous leurs formes protonées, confèrent à la surface de l'adsorbant une charge globale positive. Une charge positive sur les adsorbants attire les molécules du colorant **RR141** et forme une interaction électrostatique avec le colorant anionique. Une observation similaire est rapportée par Raman et Muthuraman (2015) pour l'élimination du **RR 141** d'une solution aqueuse par *Hyparrhenia hirta* [30] et avec le même mécanisme :



Tandis que l'élimination du **BM** par CAFC et CACC Figure IV.7.(b) augmente dans le même sens que le pH jusqu'à la valeur de **9**, où les rendements de **91,12%**, **87,88%** sont respectivement maximaux. Ceci indique que la disponibilité des sites destinés à fixer un colorant cationique est fortement dépendante du pH. Du fait que la présence des anions OH^- donnent aux groupements fonctionnels leurs formes déprotonées et la charge de la surface devient négative. Alors qu'à pH faible, la présence d'ions H^+ entre en compétition avec les cations du colorant pour occuper les sites d'adsorption, ce qui entraîne une adsorption plus faible [31].

Par conséquent, le mécanisme proposé peut être représenté comme suit [32] :



Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Yilmaz et al. [31]. La forte force d'interaction des ions H^+ ou OH^- entre le charbon actif et le colorant pourrait influencer la capacité d'adsorption. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs du pH_{pzc} des deux charbons.

IV. 2. 3 Influence de la concentration initiale du colorant

Une masse donnée d'absorbant ne peut adsorber qu'une quantité fixe de colorant, donc la concentration initiale de colorant est un facteur important à étudier [33], elle fournit une force motrice pour surmonter la résistance de transfert de masse des molécules de colorant entre la phase aqueuse et la phase solide [34].

L'effet de la concentration initiale de colorant peut être réalisé en utilisant différentes concentrations initiales jusqu'à l'équilibre [35]. L'effet de l'augmentation de la concentration initiale de colorant augmente la capacité d'adsorption [36].

Pour les quatre systèmes, les tests de ce paramètre sont suivis pour des valeurs de concentrations initiales comprises de **5 à 50 mg L⁻¹**, les autres paramètres sont maintenus constants.

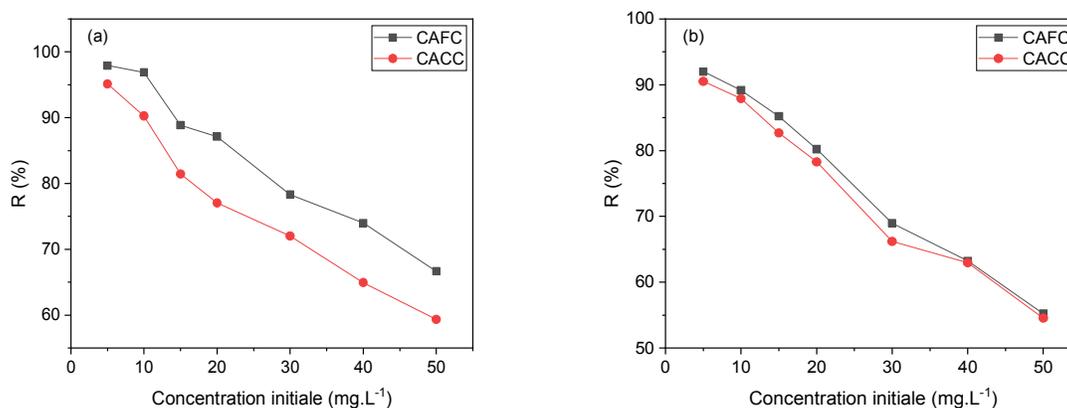


Figure IV. 8: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du RR 141 (a) et du BB 9 (b) par CAFC et CACC (pH RR 141 = 3, pH BB 9 = 9, dose de charbon = 0,25g.L⁻¹, temps de contact = 4 H et T = 20 °C).

L'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration initiale est représentée dans la **Figure IV.8**, pour une description quantitative nous avons regroupé les valeurs des rendements et des quantités dans le **tableau IV.2**.

Nous remarquons que RR 141 est mieux adsorbé que BB 9 sur les deux charbons. Cela est peut-être dû au nombre important (8) des ions sulfonate ($-SO_3^-$) que le colorant **RR141** contient, ce qui lui donne l'avantage d'une adsorption en quantité plus importante que **BB 9**.

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en **RR 141**, **BB 9** sur **CAFC** et **CACC**. Cette attitude s'explique par le fait qu'aux faibles concentrations en polluant, la résistance de transfert de masse des molécules de colorant liquide/solide est faible ce qui donne une mobilité du milieu réactionnel et une accessibilité aux sites actifs plus facilement et favorise le phénomène d'adsorption.

Les quantités maximales adsorbées à l'équilibre pour les deux colorants sur les charbons augmentent avec l'augmentation de la concentration. Le même phénomène a été déjà rapporté dans le cas de l'adsorption des colorants anionique et cationique sur des charbons actifs [37].

Tableau IV. 2: Rendement et quantités d'adsorption à différentes concentrations du RR 141 et du BB 9 par le CAFC et CACC.

Charbon		C_i (mg .L⁻¹)	R%	q_e (mg.g⁻¹)
CAFC	RR141	5	97,91	19,58
		10	96,86	38,74
		15	91,18	54,70
		20	88,68	70,95
		30	81,43	97,72
		40	81,90	131,04
		50	69,64	139,29
	BB 9	5	91,79	22,94
		10	91,12	44,56
		15	85,13	63,85
		20	80,15	80,15
		30	68,92	103,38
		40	63,21	126,42
		50	55,20	138,01
CACC	RR141	5	95,12	19,02
		10	90,25	36,10
		15	81,43	48,86
		20	77,02	61,62
		30	72,03	86,44
		40	64,93	103,89
		50	59,34	118,69
	BB 9	5	90,21	22,55
		10	87,79	43,89
		15	82,63	61,97
		20	78,22	78,22
		30	66,15	99,23
		40	62,91	125,82
		50	54,10	135,26

IV. 2. 4 Influence de la concentration en adsorbant

Le dosage de l'adsorbant est un paramètre important pour déterminer la capacité d'adsorption de ce dernier pour une quantité donnée d'adsorbat dans les conditions de fonctionnement. En général, l'augmentation de la dose d'adsorbant accroît considérablement le nombre de sites d'adsorption à la surface. D'où il en résulte l'accroissement du pourcentage d'élimination des colorants [36].

Afin d'étudier l'effet de dose d'adsorbant sur le processus d'adsorption, nous avons fait varier la concentration des adsorbants **CAFC** et **CACC** de **0.15 g** à **0.5 g.L⁻¹**, avec les autres paramètres maintenus constants.

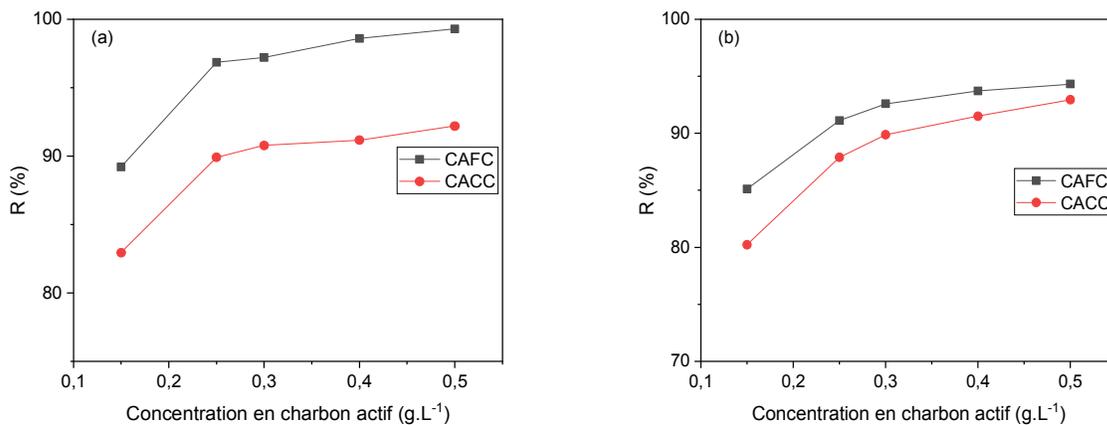


Figure IV. 9: Effet de la concentration en CA sur l'adsorption du RR 141 (a) et du BB 9 (b) par CAFC et CACC ($C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, pH RR 141 = 3, pH BB 9 = 9, temps de contact = 4 H et $T = 20^\circ\text{C}$).

La **Figure IV.9** nous donne le rendement d'adsorption du **RR 141** et **BB 9** à l'équilibre en fonction de la dose de l'adsorbant. Nous constatons que dans tous les systèmes étudiés, le pourcentage d'élimination des deux colorants croît d'une manière significative dans la gamme pondérale examinée. Ces résultats s'expliquent par l'augmentation de la surface spécifique de contact offerte par l'adsorbant donc l'augmentation du nombre des sites disponibles d'adsorption [38]. Cependant un palier commence à apparaître (le rendement est quasi-stable) à partir de **0.25 g.L⁻¹** pour **CAFC** et **CACC**. La quantité adsorbée diminue avec l'accroissement de la concentration en adsorbant, cette diminution pourrait être expliquée par la non-saturation des sites d'adsorption [39]. Ces résultats sont en accord avec ceux donnés par la littérature [40, 41]. Le tableau IV.3 regroupe les rendements des différentes concentrations en charbon actif.

Nous constatons que le charbon actif à base de fibre de coton a un rendement plus élevé par rapport à la forme poudre de charbon actif de cônes cyprès, ceci a été rapporté dans la littérature que

les charbons actifs sous forme fibreux présentent certains avantages par rapport aux autres formes, tels que des valeurs élevées de surface, de capacité d'adsorption et une cinétique d'adsorption rapide. En outre, leurs structures microporeuses permettent aux adsorbants d'interagir avec leurs surfaces actives sans la résistance à la diffusion causée par les macropores [42].

Tableau IV. 3: Rendement et quantités d'adsorption à différentes concentrations du CAFC et CACC.

Colorant (10 mg.L ⁻¹)	C (g .L ⁻¹)	R%	q _e (mg.g ⁻¹)
RR141	CAFC		
	0.15	89,55	59,70
	0.25	96,86	38,74
	0.3	97,21	32,40
	0.4	98,60	24,65
	0.5	99,30	19,86
	CACC		
	0.15	83,29	55,52
	0.25	89,90	35,96
	0.3	91,29	30,43
	0.4	91,64	22,91
0.5	92,34	18,46	
BB 9	CAFC		
	0.15	85,12	56,74
	0.25	91,12	44,56
	0.3	92,63	30,87
	0.4	93,77	23,44
	0.5	94,36	18,87
	CACC		
	0.15	80,27	53,51
	0.25	87,88	43,94
	0.3	89,91	29,97
	0.4	91,54	22,88
0.5	92,98	18,59	

IV. 2. 5 Influence de la température

Les informations relatives à l'effet de la température sur le processus d'adsorption des colorants sont essentielles pour une plus pratique application. Dans plusieurs recherches il a été rapporté d'une part, que la capacité d'adsorption diminuait avec l'augmentation de la température, du fait que le processus est exothermique par nature [43, 44] et d'autre part, il a été aussi rapporté que le processus est endothermique par nature et que la capacité d'adsorption augmentait avec l'augmentation de la température de la solution de colorant [25, 27, 45]. Le processus d'adsorption peut donc être exothermique ou endothermique.

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons déterminé les rendements d'adsorptions des colorants sur les charbons élaboré avec des températures étaient (20, 30, 40 et 50 °C), dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment.

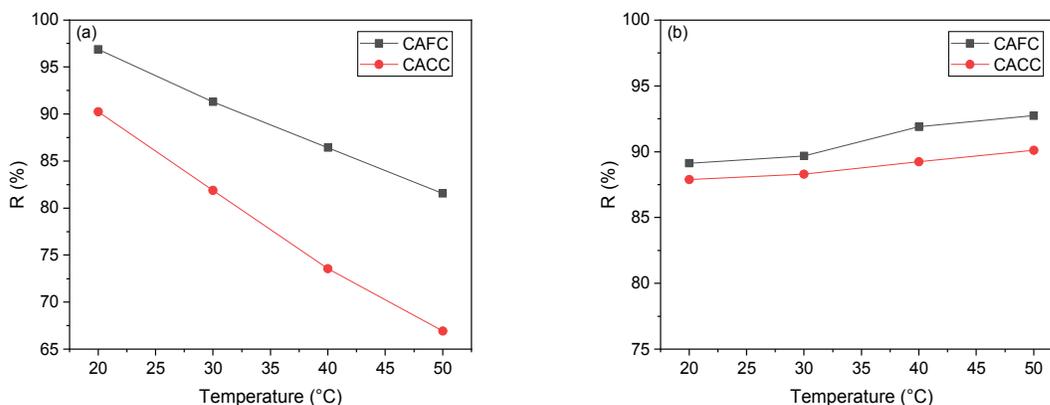


Figure IV. 10: Effet de la température sur l'adsorption du RR 141 (a) et du BB 9 (b) par CAFC et CACC ($C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, pH RR 141 = 3, pH BB 9 = 9, dose de charbon = $0,25 \text{ g.L}^{-1}$, temps de contact = 4 H).

D'après la figure IV.10.(a) nous observons une diminution du rendement d'élimination du **RR141** sur **CAFC** (de **96,87%** à **83,39%**) et **CACC** (de **90,25%** à **66,93%**) entre **20°** et **50°C**. Ceci indique que le processus d'adsorption est exothermique. La réaction s'accompagne d'une libération de chaleur comme pour la majorité des cas des processus d'adsorption. Les températures élevées provoquent un déplacement inverse de l'équilibre [46]. Les meilleurs rendements d'élimination ont été obtenus à une température de **20°C**. A des températures plus élevées, la composition chimique à la surface de l'adsorbant peut être influencée. L'accroissement de la température affaiblit les forces d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant. Un tel comportement a été déjà rapporté dans la littérature [47].

Les résultats représentés sur la **figure IV.10.(b)** montrent une légère augmentation du rendement d'élimination du **BB9** sur **CAFC** (de **91,12%** à **92,73%**) et **CACC** (de **87,88%** à **90,11%**) entre **20°** et **50°C**. Ceci signifie que le processus d'adsorption pour les deux systèmes examinés est endothermique. Ce comportement peut être dû à une augmentation relative de la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbant 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, ce qui améliore leur exposition aux sites actifs d'adsorption d'une part et les faits atteindre à des sites difficilement accessibles d'autre part. Des résultats identiques ont été trouvés [48].

IV. 3 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une courbe indiquant comment les molécules sont distribuées entre les phases liquide et solide à l'équilibre à une température constante. L'hypothèse thermodynamique des isothermes d'adsorption et leurs paramètres estimés permettent de comprendre à la fois les propriétés de la surface et le mécanisme d'adsorption. Elle fournit des données physico-chimiques, elle prédit la capacité d'adsorption maximale qui permettent d'évaluer l'applicabilité du processus d'adsorption et pour mieux comprendre le comportement de l'adsorption des deux colorants (**RR 141**, **BM**) sur les charbons (**CAFC**, **CACC**) .

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec chaque matériaux dans les conditions suivantes : avec un système Batch à température $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, **4 H** de temps de contact, les concentrations initiales des colorants variables de **15 à 50 mg.L⁻¹** et un rapport solide / liquide de **à 0,25g.L⁻¹** pour les deux charbons, les pH des milieux ont été fixés à **3** et **9** pour **RR141** et **MB** respectivement.

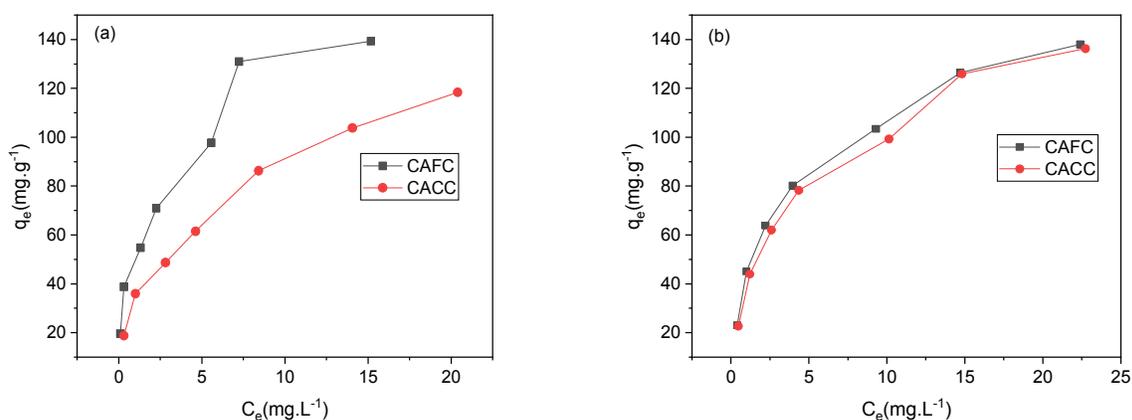


Figure IV. 11: Isotherme d'adsorption du RR 141 (a) et du BB9 (b) pour l'effet de la concentration initiale sur CAFC et CACC (dose CA 0,25 g.L⁻¹) ; Température $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$; Temps de contacte : 4H ; pH : 3 (RR 141), pH : 9 (BB 9)).

Les **figures IV.11.(a) et IV.11.(b)** représentent les isothermes d'adsorption du **RR 141** et du **BB 9** pour différentes concentrations sur les adsorbants. L'analyse de ces figures révèle que pour tous les systèmes considérés l'isotherme d'adsorption des colorants présente une allure classique d'isotherme de **type L** selon la classification de **Giles et al** [49, 50], ce type d'isotherme est généralement d'un charbon microporeux et l'affinité est relativement élevée ente adsorbat/adsorbant et qu'il y a une faible (négligeable) compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites de l'adsorbant.

IV. 3. 1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques et mathématiques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Les paramètres provenant de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les caractéristique de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les modèles à deux paramètres généralement les plus utilisés pour décrire les données expérimentales de l'isotherme sont les modèles de Langmuir et Freundlich. Le choix du modèle qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales a été vérifié par la régression non-linéaire . Pour déterminer les principaux paramètres caractérisant chaque modèle nous avons ajusté les données expérimentales du **RR141** et du **BB 9** aux modèles de Langmuir et de Freundlich sous leurs formes non-linéaires (**figures IV.12- IV.15 et tableau IV.4**).

Une analyse de régression non linéaire a été effectuée pour ajuster les deux modèles d'isothermes aux données expérimentales. Le coefficient de corrélation (R^2) et l'erreur quadratique moyenne résiduelle (RMSE) ont été utilisés pour évaluer et valider le meilleur ajustement de l'analyse de régression non linéaire, ils sont donnés par les équations suivantes :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - q_{e.cal.n})^2}{\sum_{n=1}^n (q_{e.exp.n} - q_{e.m})^2} \quad (IV.5)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{n=1}^n (q_{e.exp} - q_{e.cal})^2} \quad (IV.6)$$

Les valeurs du R^2 proche de 1 et les plus petites valeurs de RMSE donne un meilleur ajustement du modèle aux données expérimentales.

L'ajustement des deux modèles isothermes rapportés par les équations **II.2 et II.7** à l'ensemble de données expérimentales de l'adsorption du **RR141, BB9** à différentes concentrations initiales et températures sur **CAFC et CACC** sont présentés sur **les figures IV.12, IV.13, IV.14 et IV.15**. Les paramètres des isothermes sont donnés dans le **tableau IV.4** avec les coefficients R^2 et RMSE. Sur la base des valeurs obtenues de ces derniers nous constatons que :

Le modèle Freundlich décrire adéquatement les données expérimentales de l'isotherme d'équilibre d'adsorption du **RR 141** sur les deux charbons avec des coefficients de corrélation **0.988-0.978** et **0.99-0.984** pour **CAFC et CACC** respectivement qu'au modèle de Langmuir (**0.959-0.931, 0.965-0.931**) les valeurs de K_f s'avèrent être de **38.330- 51.240** pour **CAFC** et **13.110-33.049 mg.g⁻¹** pour **CACC**. Nous remarquons que les valeurs de K_f du charbon **CAFC** sont très élevées par rapport aux valeurs celle du **CACC**, ce qui indique que le **CAFC** à une bonne capacité d'adsorption pour les deux colorants. Le **n** est un paramètre empirique qui varie avec le degré d'hétérogénéité et qui est lié à la

répartition des ions liés sur la surface de l'adsorbant, les valeurs de $1/n$ de modèle de Freundlich sont inférieurs de 1 dans tous les cas montrent que l'adsorption est favorable [51] et que les charbons actifs préparé n'ont pas une surface homogène. Vu que ce colorant RR141 sa taille est grande et il contient 8 sites anioniques (groupes sulfonates SO_3^-) capable de réagir avec la surface de CA, il occupe toute les sites actifs surface homogènes énergétiquement ou pas. Les capacités maximales pour **RR 141** déduites du modèle de Langmuir sont de **141.673- 187.374 et 106.500-147.208 mg.g^{-1}** pour les **CACC** et **CAFC**.

Le modèle de Langmuir décrit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux d'adsorption du **bleu basique 9** sur le **CAFC** ($R^2 = 0.981-0.995$) et **CACC** ($R^2 = 0.988-0.991$) avec des constantes de saturation en monocouche à l'équilibre $q_{\text{max}} = 164.693-150.475 \text{ mg.g}^{-1}$, **165.048-156.284 mg.g^{-1}** respectivement. La taille du colorant permet une absorption sur les sites homogène de la surface par adsorption monocouche sans l'interaction entre les molécules MB et aucune transmigration d'adsorbat dans la surface.

Les valeurs de la seconde constante de Langmuir K_L sont élevées ce qui signifient la grande affinité entre adsorbat-adsorbant. Nous remarquons que les valeurs de K_L du charbon **CAFC** sont supérieures à celle obtenue du **CACC**, ce qui indique que le colorant BM possède une plus grande affinité vis-à-vis **CAFC** par rapport à celle avec **CACC**. De plus, dans le domaine des concentrations et des températures étudiées, les valeurs du facteur de séparation moyen sont comprises $0 < R_L < 1$ et celles du facteur d'hétérogénéité inférieurs $1/n < 1$ indiquent une adsorption favorable.

Tableau IV. 4: Valeurs des constantes des modèles de Langmuir et Freundlich en fonction de la concentration initiale.

Charbon	Colorant	Température (°K)	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich				
			q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	RMSE	K_f (mg.g ⁻¹)	1/n	R^2	RMSE
CAFC	RR 141	293	147.20	0.466	0.176	0.943	10.296	51.24	0.367	0.988	2.219
		303	126.03	0.637	0.135	0.935	8.050	48.55	0.361	0.978	3.527
		313	116.01	0.643	0.134	0.931	7.840	44.72	0.356	0.987	3.675
		323	106.50	0.484	0.171	0.959	7.472	38.33	0.369	0.982	1.715
CACC		293	141.67	0.200	0.333	0.945	8.176	33.04	0.428	0.987	2.932
		303	149.21	0.125	0.445	0.965	3.614	23.37	0.516	0.984	4.895
		313	163.21	0.081	0.552	0.937	3.233	18.01	0.578	0.99	4.311
		323	187.37	0.051	0.662	0.931	4.966	13.11	0.658	0.987	6.021
CAFC	BB 9	293	150.47	0.322	0.236	0.981	6.449	44.72	0.374	0.949	5.796
		303	154.57	0.387	0.205	0.985	8.188	49.66	0.363	0.955	7.596
		313	163.57	0.420	0.192	0.995	5.540	54.27	0.359	0.960	7.573
		323	164.69	0.604	0.142	0.989	11.150	63.14	0.332	0.952	11.650
CACC		293	156.28	0.299	0.250	0.988	6.704	40.80	0.396	0.966	6.122
		303	156.29	0.298	0.251	0.990	6.704	43.83	0.392	0.976	6.230
		313	162.64	0.350	0.223	0.991	7.725	48.75	0.385	0.975	7.148
		323	165.04	0.501	0.166	0.990	11.798	59.30	0.342	0.956	12.449

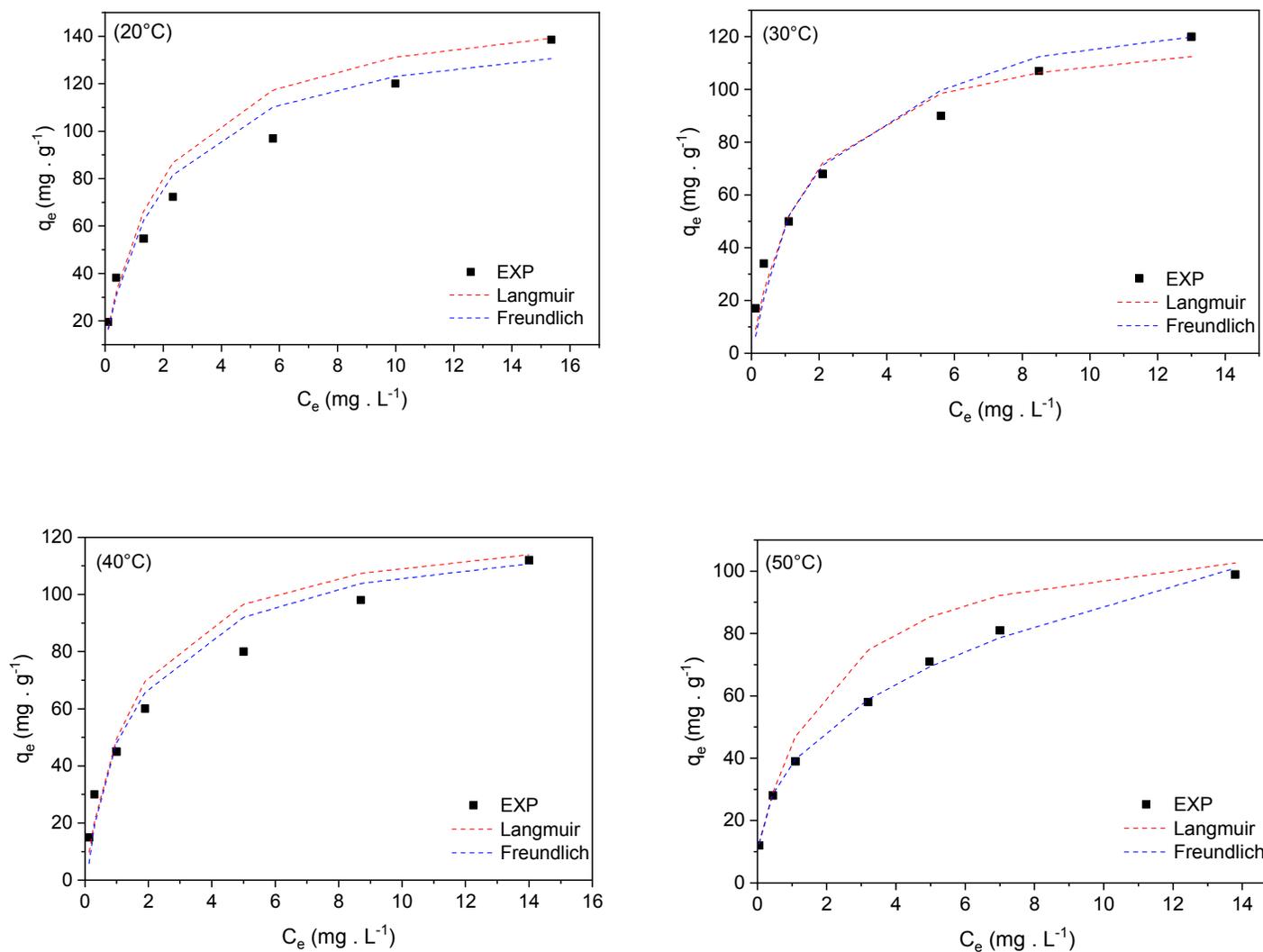


Figure IV. 12: Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du RR 141 sur les CAFC pour différentes concentrations initiales et températures ($V = 100$ mL, dose de l'adsorbant $0,25$ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$).

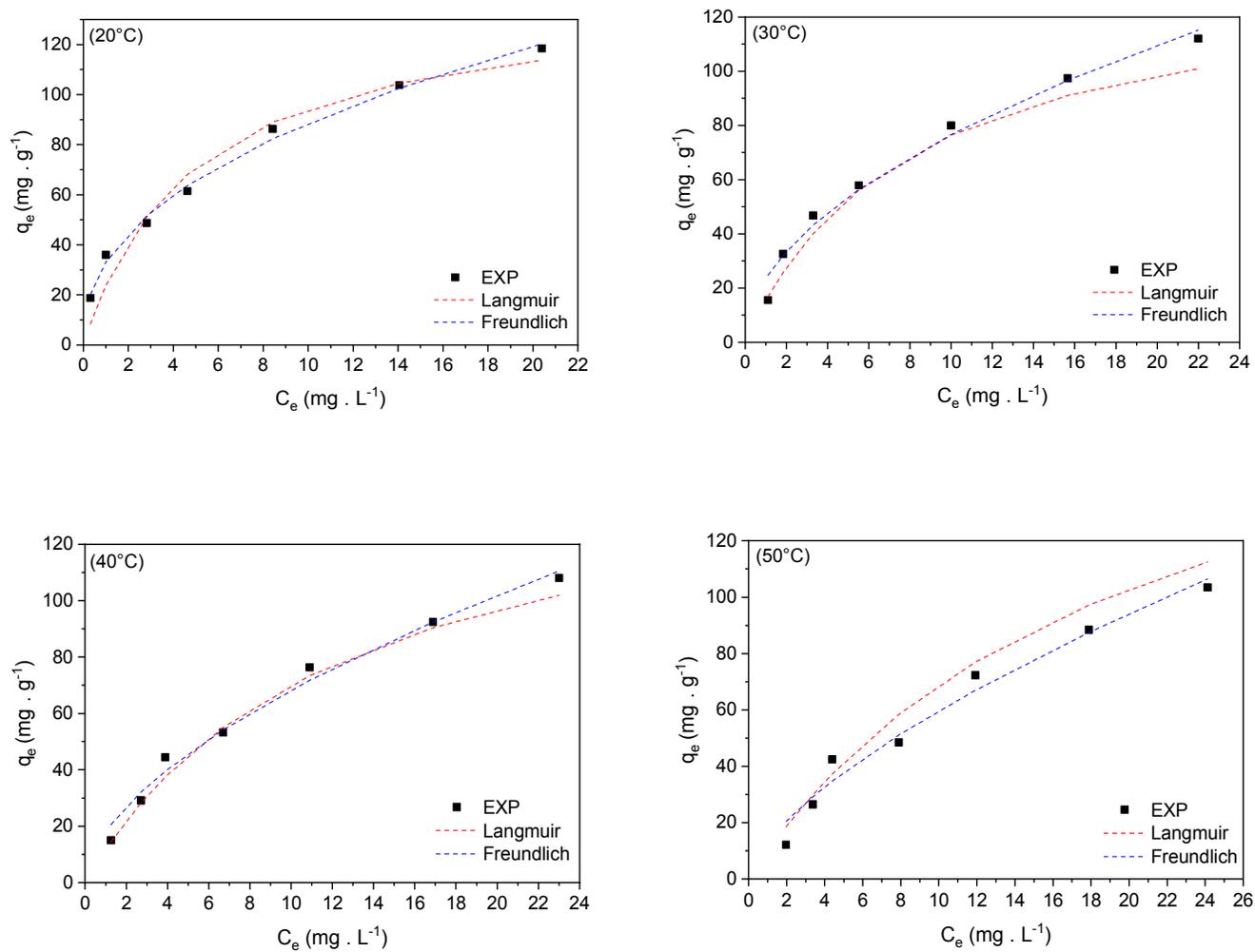


Figure IV. 13: Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du RR 141 sur les CACC pour différentes concentrations initiales et températures ($V = 100 \text{ mL}$, dose de l'adsorbant $0,25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$).

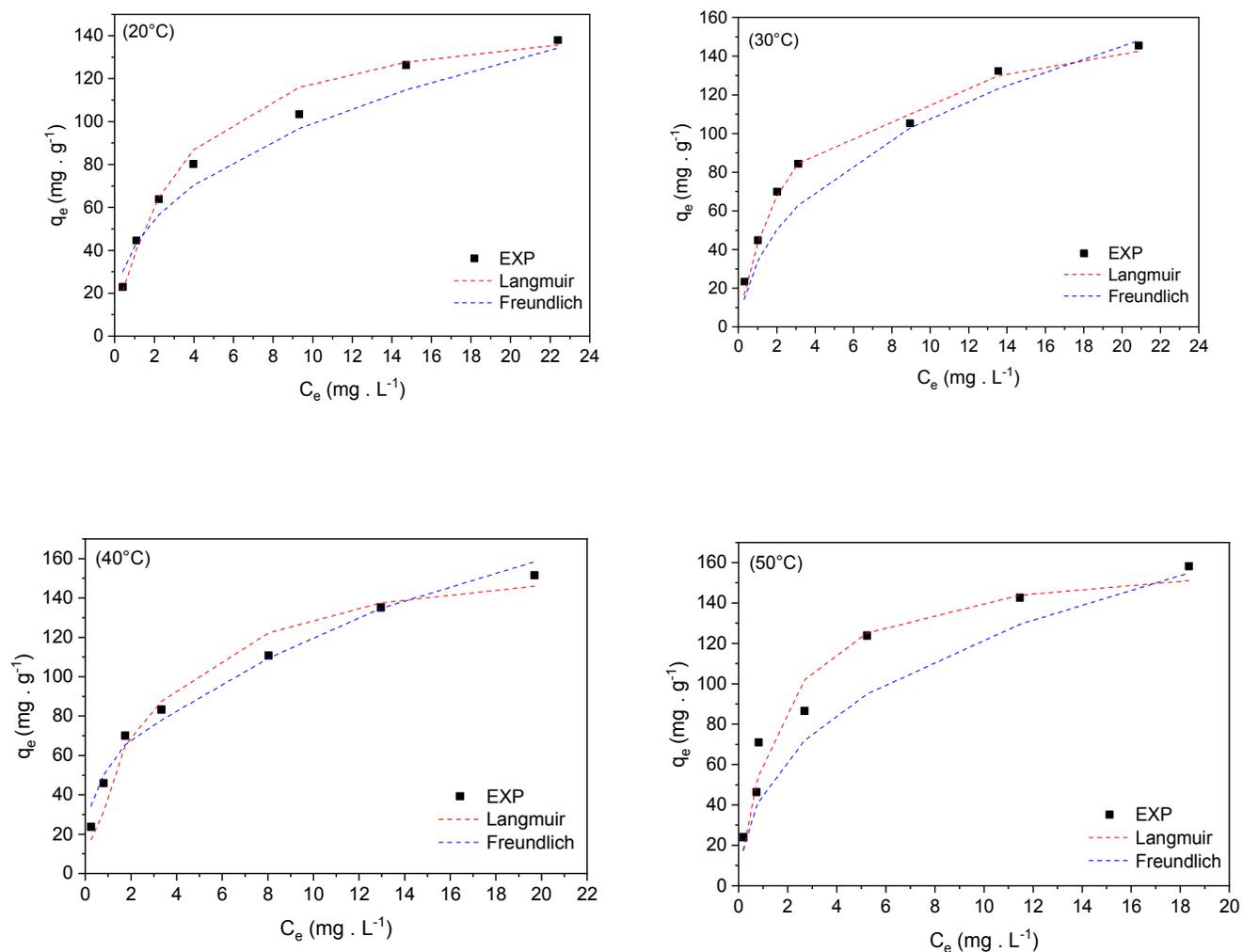


Figure IV. 14: Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BB9 sur les CAFC pour différentes concentrations initiales et températures ($V = 100 \text{ mL}$, dose de l'adsorbant $0,25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 9$).

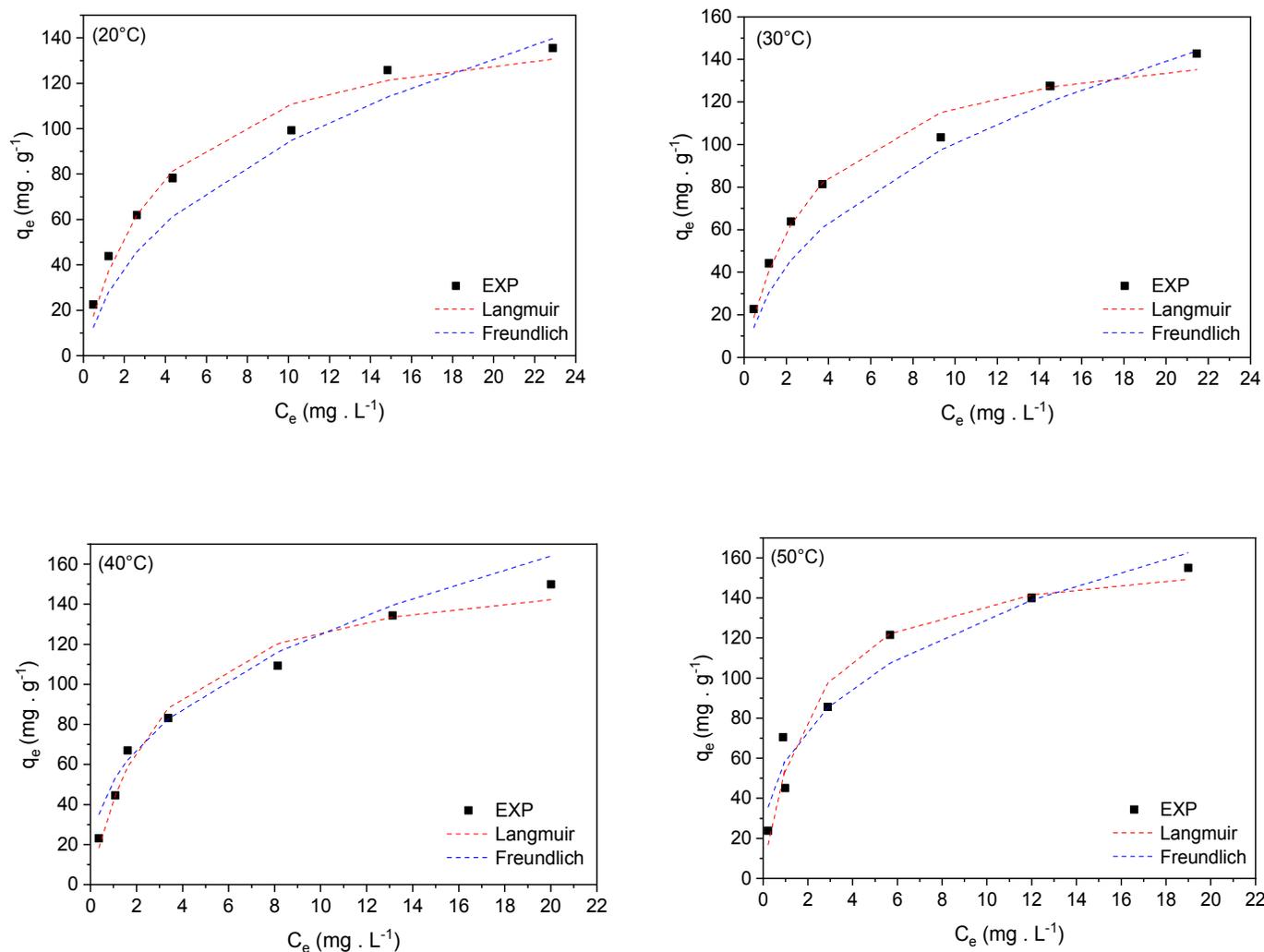


Figure IV. 15: Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption du BB9 sur les CACC pour différentes concentrations initiales et températures ($V = 100 \text{ mL}$, dose de l'adsorbant $0,25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 9$).

IV. 4 Etude des interactions colorants-charbons par une approche de la physique statistique

Les modèles classiques des isothermes tel que le modèle de Langmuir et Freundlich donnent des interprétations phénoménologiques très limitées. Par ailleurs, pour éclaircir plus l'explication du comportement et de l'évolution des systèmes physiques, le modèle basé sur la théorie de la physique statistique fourni des paramètres stériques associés à l'adsorption et leurs analyses donne une description complémentaire du mécanisme d'adsorption du colorant, pour ces raisons nous avons opté pour cette approche de la physique statistique.

Le modèle (eq.II.9) a été appliqué aux données expérimentales d'adsorption du **RR 141** et **MB** sur **CAFC** et **CACC**. Les valeurs de R^2 obtenues indiquent que le modèle peut décrire d'une manière satisfaisante les données expérimentales. D'autre raison de plus, les critères de choix du modèle ne se limitent pas au coefficient de corrélation R^2 , mais également sur la signification physique des paramètres obtenus.

Les figures IV.16 - IV.19 illustrent l'excellente correspondance entre les données expérimentales et le modèle de physique statistique. Les paramètres du modèle sont donnés dans le tableau IV.5 expliquent les comportements et les qualités physiques de l'adsorption des colorants **RR141**, **BB9** sur **CACF** et **CACC** de manière détaillée.

IV. 4. 1 Les paramètres stériques

IV. 4. 1. 1 Paramètre n

Le paramètre n est un coefficient stéréographique qui régit l'adsorption. Son interprétation peut fournir des informations sur le processus d'adsorption, comme le degré d'agrégation des molécules, représentant le nombre de sites occupés par une molécule [52–54].

Ce paramètre fournit des informations sur la géométrie d'adsorption des molécules en indiquant la position de la molécule d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant [55], soit l'adsorption des colorants est **multimoléculaire** ou **multiancré**. Si la valeur calculée pour le paramètre n est <1 , la molécule est multi-ancrée sur la surface avec une position parallèle [52, 55]. Si n est >1 , la molécule est multimoléculaire sur la surface avec une position perpendiculaire, ce qui fait que la molécule n'interagit qu'avec un seul site récepteur [55].

Pour les deux colorants **rouge réactif 141**, **bleu basique 9**, nous remarquons que les valeurs de n sont inférieures à l'unité avec les deux charbons. Les molécules des colorants sont multi-ancrées position parallèle sur la surface des adsorbants. Les valeurs n sont proches avec la température. La

température n'a presque aucun effet sur n , Ceci indique que le phénomène d'agrégation est catalysé par l'augmentation de la densité des sites récepteurs. On définit le nombre $n'=1/n$, appelé nombre d'ancrage qui représente le nombre de sites occupés par une molécule. Le numéro de l'ancrage une molécule sera adsorbée sur une association de deux sites (dans cas **RR 141** sur **CACC** et **BB9** sur **CAFC** et **CACC**) et deux sites plus un fragment d'un troisième segment **CACF** avec **RR 141**. A température **50° C** **RR 141** avec **CACC** n égal à **1,03** ($n' = 0,97$), ce résultat indique que dans ce cas la fixation des molécules de colorant **RR141** sont perpendiculaire à la surface de **CACC** et que le processus d'adsorption est multimoléculaire chaque site adsorbe une ou plusieurs molécules[56]. A haute température l'agrégation des molécules de colorant **RR141** est favorise due à leur caractère aromatique élevé, à leur structure planaire qui permet la superposition les molécules grâce à leurs groupes sulfonates dans des directions opposées comme effet de l'augmentation des collisions thermiques [56].

Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que l'adsorption des deux colorants peut se produire sur des sites multiples des adsorbants.

IV. 4. 1. 2 Paramètre N_m et N_{sat}

Le paramètre N_m représente la densité du nombre de sites récepteurs du charbon actif occupés par les molécules du colorant tout au long du processus d'adsorption jusqu'à il atteint la saturation. Les valeurs de ce paramètre sont déterminées par l'ajustement des données expérimentales [57]. N_m est proportionnel à la capacité d'adsorption, son étude est donc une méthode indirecte pour rechercher les conditions optimales pour améliorer la capacité d'adsorption.

Le tableau IV.5 illustre la variation du nombre de sites récepteurs effectivement occupés N_m , en fonction de la température. Dans tous les cas, il apparaît que les supports présentent une densité de sites récepteurs très élevée. Nous pouvons également remarquer que lorsque la température varie la densité N_m diminue clairement pour **RR 141** et légèrement pour **BB 9** avec la température, ce comportement est probablement dû à l'augmentation du nombre de molécules par site avec l'augmentation de la température [52], ce qu'est aussi la conséquence de l'influence de l'agitation thermique rendant les sites non énergétiques incapables d'adsorber les molécules agitées, diminuant ainsi la valeur calculée de N_m [54]. L'effet de l'augmentation de n , une réduction des valeurs de N_m puisqu'il y a un empêchement stérique de la molécule. Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé lors de l'étude du nombre d'ancrage mentionné précédemment.

La capacité d'adsorption, ou la quantité adsorbée à saturation N_{asat} dépend des paramètres n et N_m , c'est le produit du nombre de molécules par site par la densité de sites récepteurs.

La quantité adsorbée à saturation N_{asat} du **RR 141** tend à diminuer considérablement avec l'augmentation de la température, ce qui peut expliquer la nature exothermique de la réaction d'adsorption [54]. Les valeurs de N_{asat} indiquent que l'adsorption est favorisée à basse température, où la contribution de l'effet d'agitation thermique est plus faible. En effet, l'augmentation de la température a provoqué l'augmentation des collisions thermiques et donc les molécules ne peuvent pas être facilement fixées sur la surface de l'adsorbant [58] et ceci peut être constaté par la diminution de N_m à haute température. Ces résultats sont en accord avec les isothermes expérimentales.

D'après les résultats du **BB 9** nous constatons que N_{asat} diminue légèrement malgré la faible augmentation de n avec la température. Ce fait illustre une bonne capacité des charbons pour l'adsorption **BB 9** dans les différentes températures de travail. Contrairement au cas de l'adsorption du **RR 141**, l'augmentation de la température n'affecte pas considérablement la quantité de colorant adsorbé sur **CAFC** et **CACC**. La température n'a donc pas d'effet important sur les forces ioniques qui interviennent entre l'adsorbant et l'adsorbat pendant le processus d'adsorption [56].

IV. 4. 1. 3 Paramètres énergétiques C_1 et $-\Delta E$

Les études énergétiques sont fondamentales pour étudier en profondeur le processus d'adsorption. Pour cette raison, nous proposons une étude ultérieure de quelques quantités énergétiques caractérisant le système adsorbat- adsorbant. Ces paramètres énergétiques nous permettent d'interpréter tous les résultats expérimentaux.

A partir de l'ajustement des isothermes expérimentales, nous avons pu calculer le paramètre C_1 . Ce paramètre est lié à l'énergie d'adsorption des colorants les adsorbants. Nous déduisons qu'à basse température, il y a une différence considérable entre les valeurs de C_1 comme pour le paramètre N_m . Pour **RR 141** la valeur de C_1 diminue significativement, probablement en raison de la contribution des sites de **Van der Waals** [56]. En revanche une légère diminution pour le colorant **BB 9**. Selon l'expression mathématique de l'équation donnant l'énergie d'adsorption à partir du paramètre C_1 , nous remarquons que plus C_1 est grand, plus le module de l'énergie d'adsorption est faible et plus la température est élevée, plus l'énergie d'adsorption en module est élevée.

Les valeurs d'énergie d'adsorption des colorants (**tableau IV.5**) sont toutes inférieures à **80 kJ.mol⁻¹** indiquent qu'il s'agit d'une adsorption physique (interactions de Van der Waals, ou liaison hydrogène) [59, 60]. $-\Delta E$ augmentent avec la température confirmant la présence d'une surface

hétérogène comme le prouve le paramètre n [61]. L'augmentation de la température a pour conséquence de diminuer la distance entre les sites récepteurs actifs et l'énergie de surface devient alors plus importante [56]. Nous pouvons conclure que les paramètres stériques et énergétiques donnés grâce au modèle utilisé sont liés entre eux et peuvent décrire le processus d'adsorption au niveau moléculaire.

Tableau IV. 5: Paramètres de physique statistique pour l'adsorption RR 141 et BB9 sur CAFC et CACC.

Charbon	Colorant	Température (°K)	n	N _m	n'	C ₁ (mg.g ⁻¹)	N _{asat}	-ΔE (J.mol ⁻¹)	R ²	RMSE
CAFC	RR 141	293	0.40	2420.07	2.49	1338.80	970.34	11.495	0.998	2.3216
		303	0.50	517.14	1.98	18.08	260.92	22.73	0.996	2.5528
		313	0.51	450.95	1.96	15.71	229.69	23.848	0.996	2.6779
		323	0.43	960.96	2.31	197.95	416.29	17.805	0.998	1.4707
CACC	RR 141	293	0.47	1768.73	2.13	907.20	831.10	12.44	0.991	3.1850
		303	0.84	221.13	1.20	13.48	184.81	23.47	0.992	3.5005
		313	0.88	227.62	1.14	19.30	199.19	23.31	0.995	3.3458
		323	1.03	174.66	0.97	18.05	179.29	24.24	0.995	5.5464
CAFC	BB 9	293	0.64	334.32	1.55	9.19	215.44	20.41	0.999	3.2851
		303	0.63	353.17	1.59	7.97	222.15	21.47	0.999	6.3963
		313	0.71	289.21	1.41	4.64	204.99	23.58	0.996	2.0704
		323	0.66	325.69	1.52	3.79	213.98	24.88	0.994	9.4499
CACC	BB 9	293	0.64	367.67	1.57	13.48	233.72	19.48	0.992	4.8887
		303	0.66	344.44	1.52	10.06	226.23	20.88	0.994	4.6798
		313	0.65	364.62	1.54	8.86	236.25	21.90	0.995	5.5903
		323	0.67	316.11	1.49	4.34	212.70	24.51	0.990	10.9644

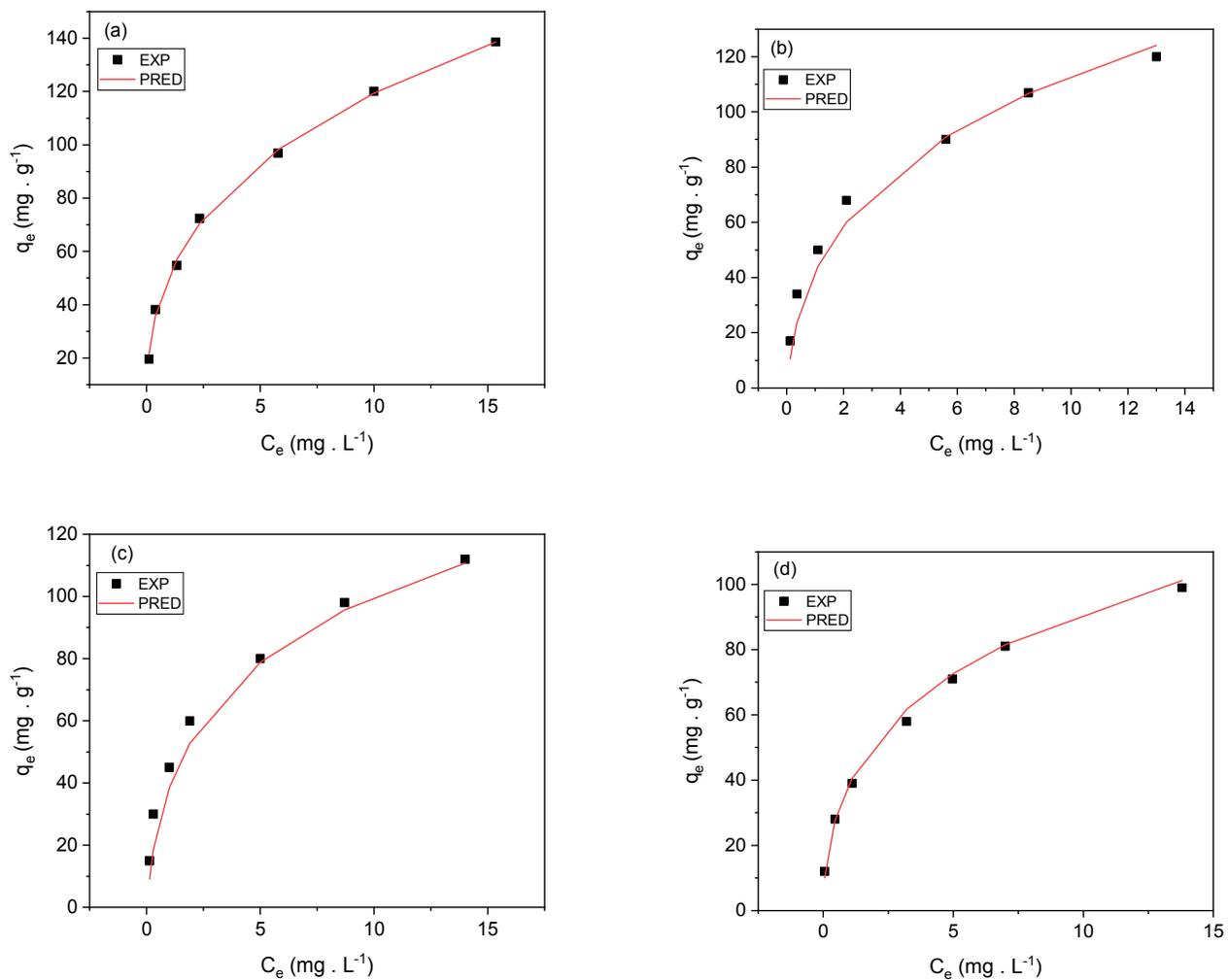


Figure IV. 16: Résultats de la modélisation physique statistique des isothermes du RR 141 sur CAFC (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C : Isothermes expérimentaux (EXP) et prédits (PRED).

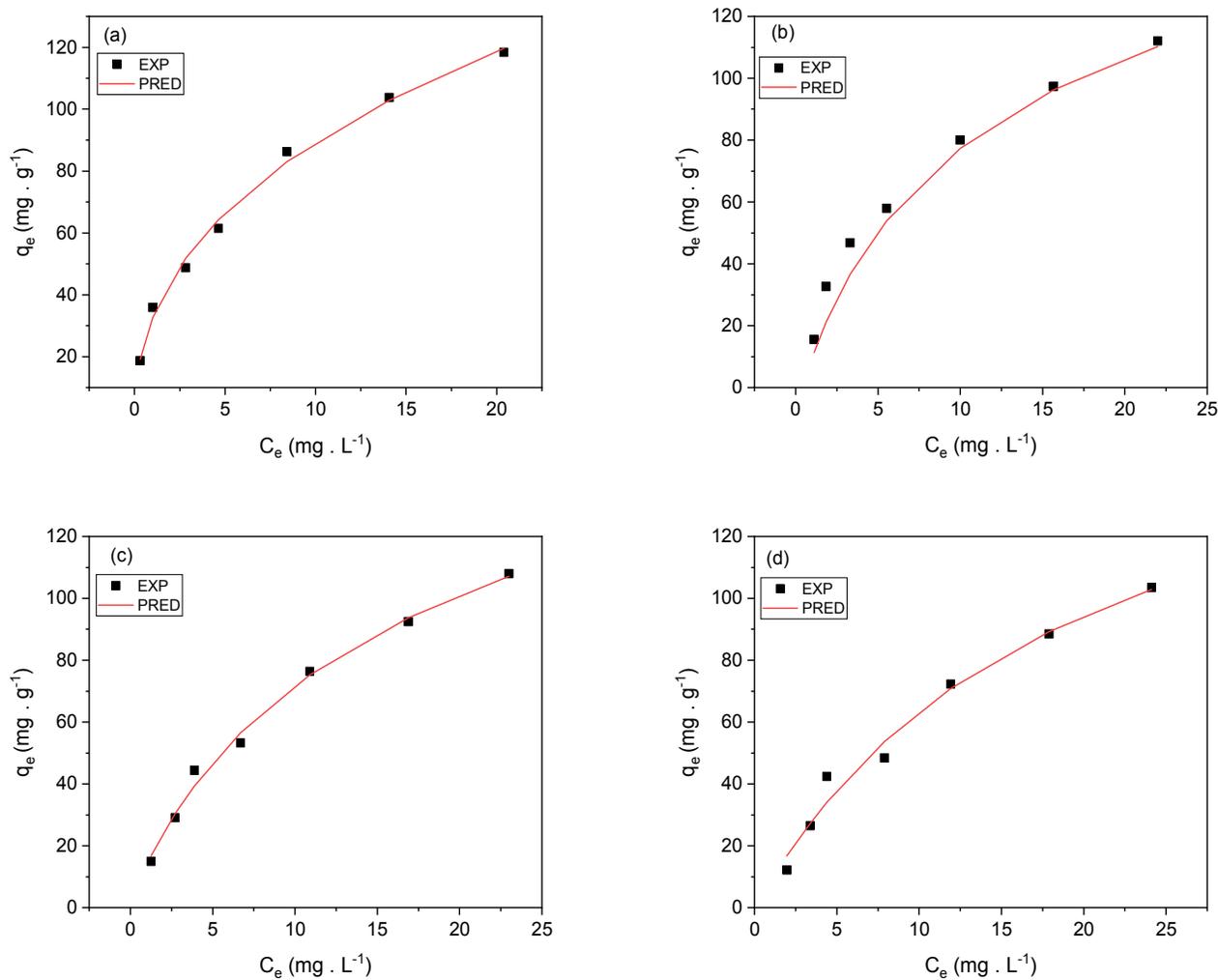


Figure IV. 17: Résultats de la modélisation physique statistique des isothermes du RR 141 sur CACC (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C : Isothermes expérimentaux (EXP) et prédits (PRED).

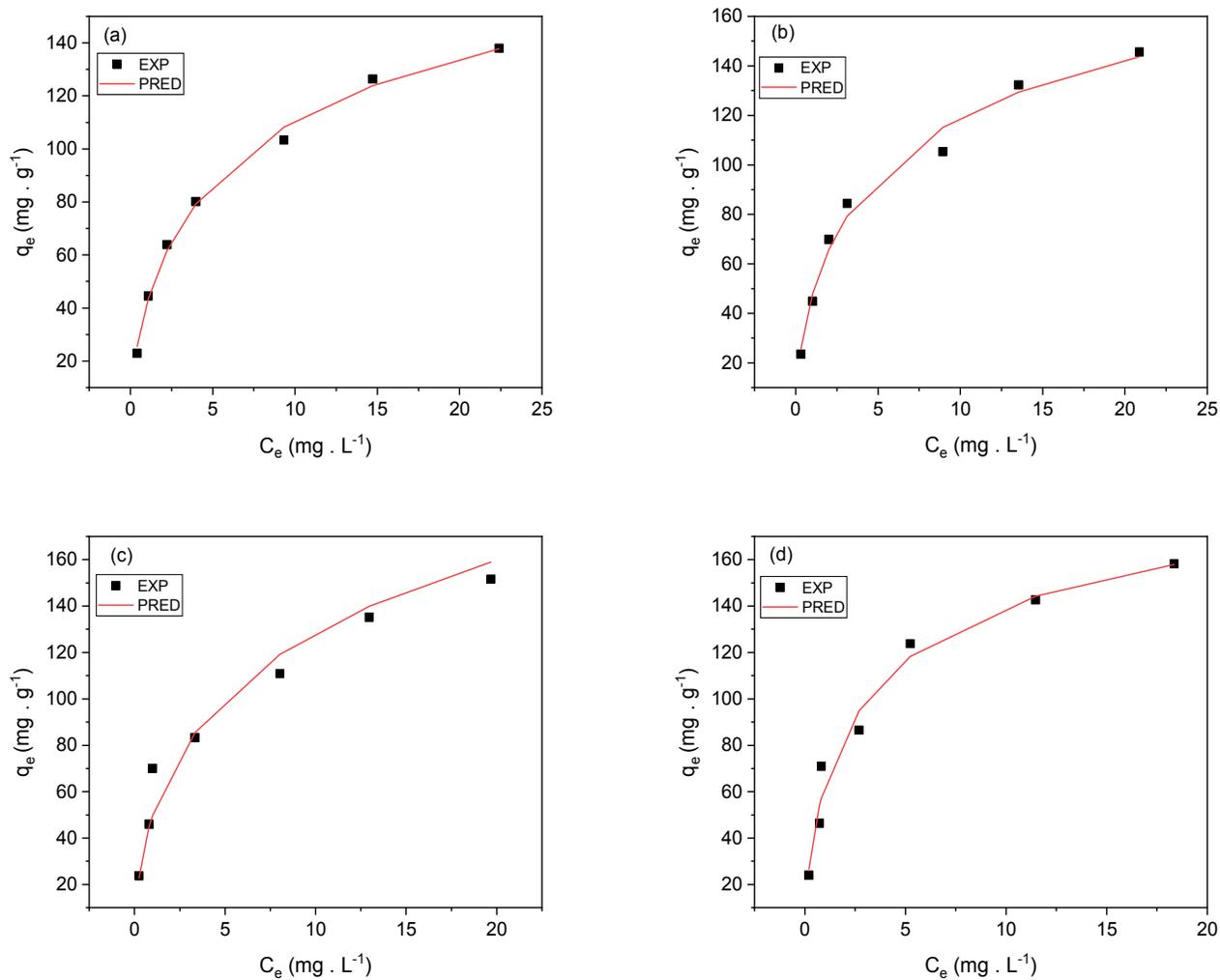


Figure IV. 18: Résultats de la modélisation physique statistique des isothermes du BB 9 sur CAFC (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C : Isothermes expérimentaux (EXP) et prédits (PRED).

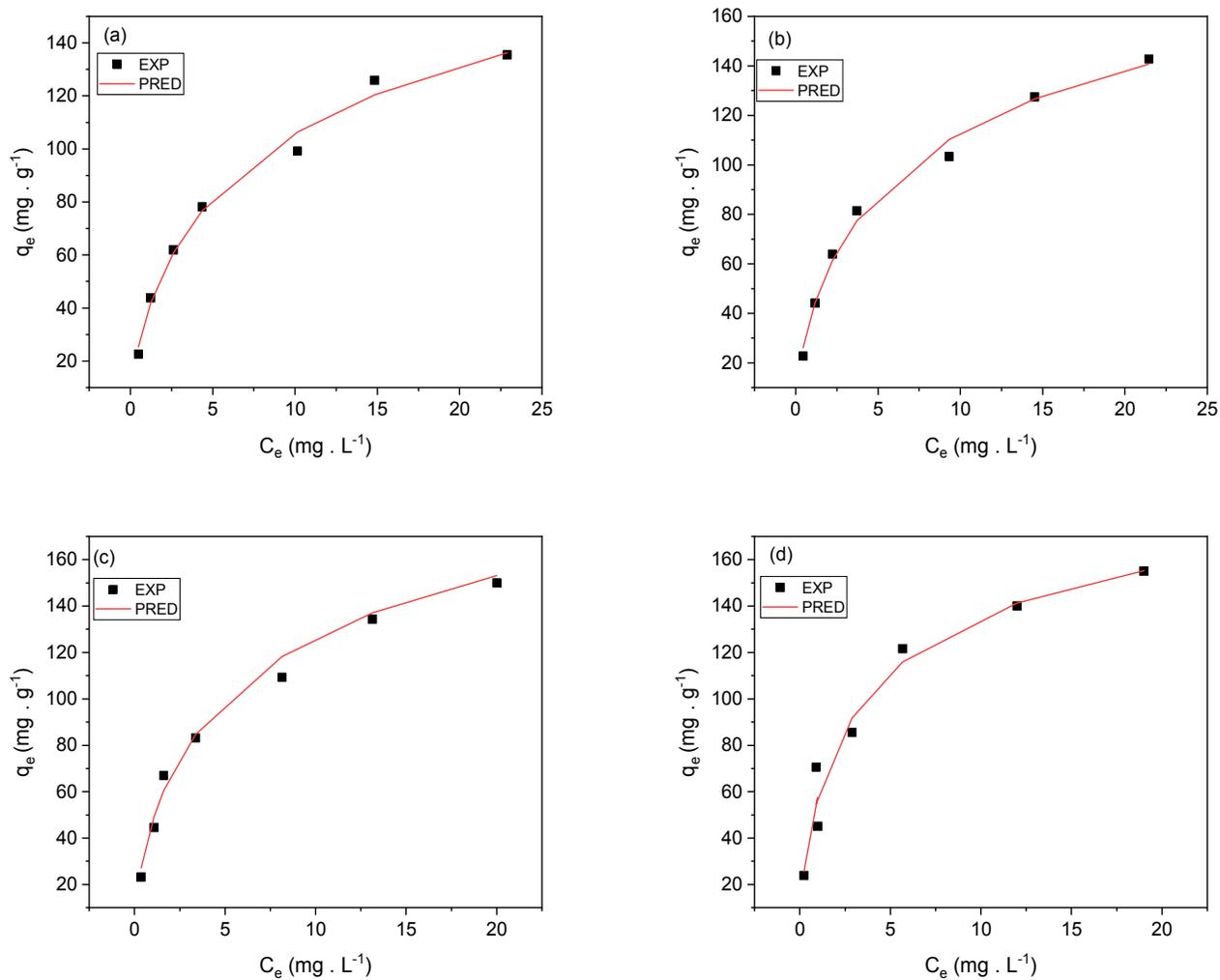


Figure IV. 19: Résultats de la modélisation physique statistique des isothermes du BB 9 sur CACC (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C : Isothermes expérimentaux (EXP) et prédits (PRED).

IV. 5 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique adsorption est très importante pour comprendre l'affinité colorant/ surface CA à l'équilibre. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques chimiques ou/et physiques de l'adsorbant ainsi que du transport de masse [62]. A cet égard, la cinétique d'adsorption est étudiée pour différentes concentrations **5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50 mg.L⁻¹** à **pH 3** pour **RR 141** et à **pH 9** pour **MB**, jusqu'à atteindre le plateau d'équilibre.

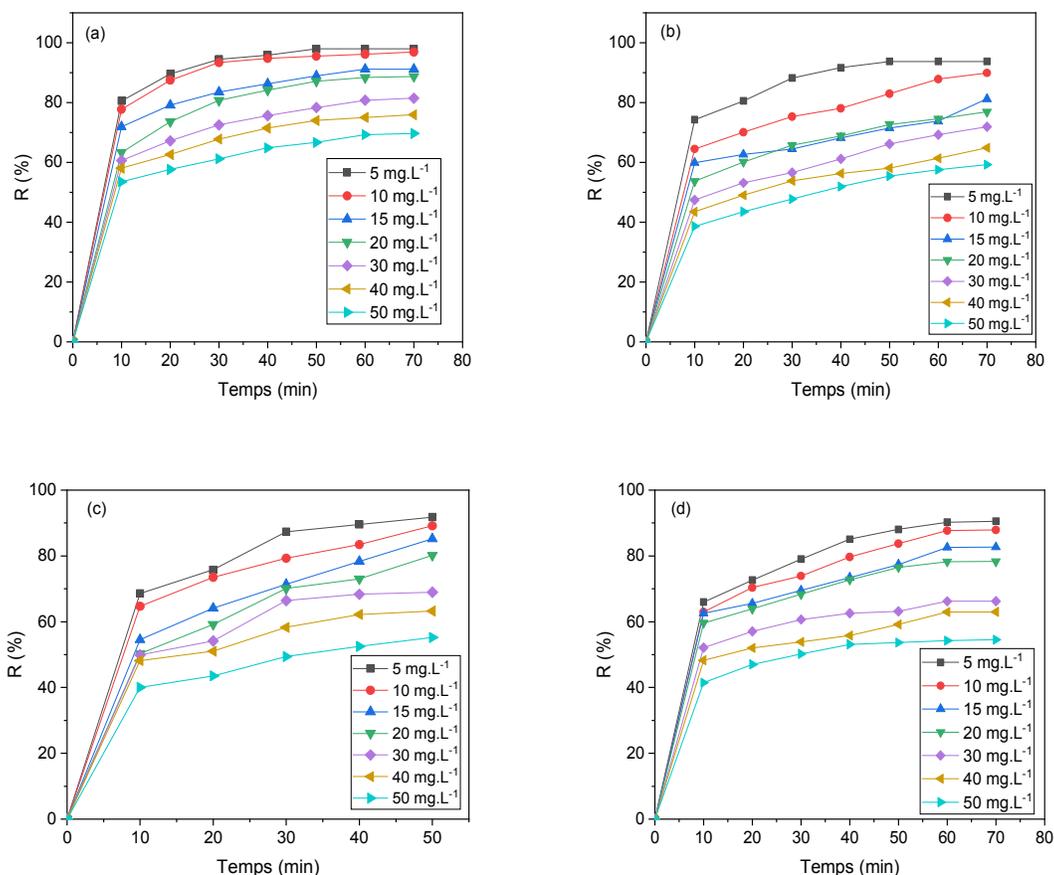


Figure IV. 20: Cinétiques d'adsorption du RR141 (a, b) sur CAFC et CACC et du BB9 (c, d) sur CAFC et CACC en fonction des différentes concentrations initial.

Les courbes des équations des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire sont représentées respectivement dans les figures **IV.21**, **IV.22** et **IV.23**. Les paramètres des modèles cinétiques et les coefficients de corrélation sont donnés dans les **tableaux IV.6** et **IV.7**.

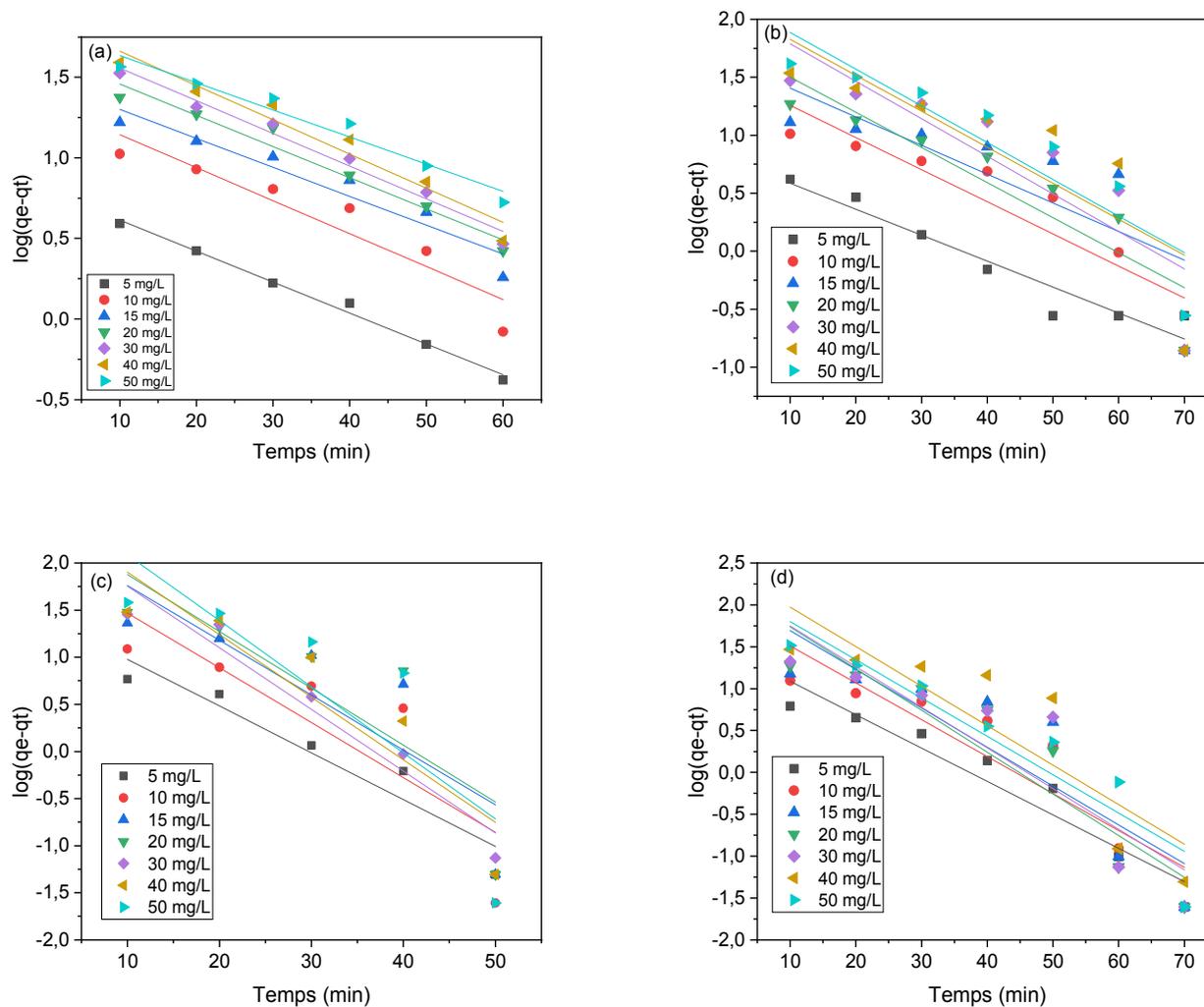


Figure IV. 21: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour la adsorption RR 141 (a, b) et BB 9 (c, d).

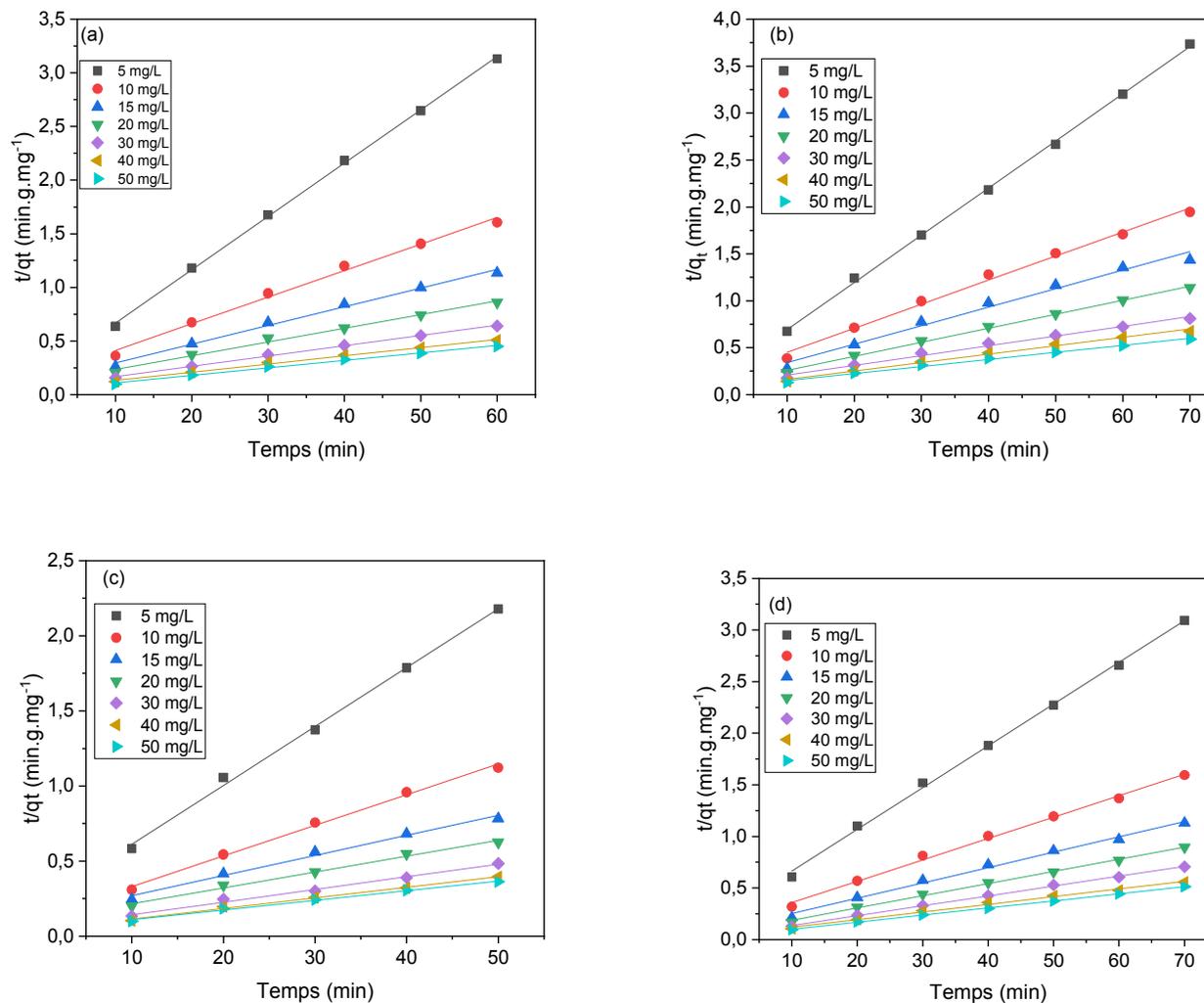


Figure IV. 22: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour la adsorption RR 141 (a, b) et BB 9 (c, d).

Tableau IV. 6: Paramètres des modèles cinétiques pseudo- premier et deuxième ordre de l'adsorption du RR 141 et BB 9 sur CAFC et CACC différentes concentrations.

CA	Colorant	C_0 (mg.L ⁻¹)	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre				
			$q_{e,exp}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Δq (%)	$q_{e,cal}$ (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	Δq (%)
CAFC	RR 141	5	19,58	6,37	0,058	0,991	25,49	20,14	0,01435	0,999	1,08
		10	38,19	22,24	0,055	0,886	15,78	40,33	0,00373	0,992	2,12
		15	54,70	30,13	0,050	0,921	16,97	57,40	0,00249	0,993	1,86
		20	72,34	44,71	0,050	0,962	14,43	78,12	0,00153	0,991	3,02
		30	96,88	57,67	0,049	0,978	15,29	104,27	0,00128	0,997	2,88
		40	120,04	74,62	0,051	0,955	14,30	130,54	0,00105	0,995	3,30
		50	138,60	63,50	0,041	0,958	20,47	143,67	0,00120	0,995	1,38
	BB 9	5	22,94	29,81	0,114	0,908	35,90	25,49	0,0070	0,997	6,62
		10	44,56	112,96	0,134	0,708	11,61	49,01	0,003	0,995	6,22
		15	63,85	220,98	0,134	0,711	14,79	74,51	0,0013	0,989	10,2
		20	80,15	301,84	0,138	0,709	10,29	94,33	0,0010	0,991	8,27
		30	103,38	257,06	0,150	0,940	12,68	118,48	0,0012	0,991	3,49
		40	126,42	368,37	0,152	0,837	4,262	141,04	0,0011	0,994	5,61
		50	138,01	614,10	0,161	0,710	7,853	154,79	0,0009	0,994	1,82
CACC	RR 141	5	18,74	6,47	0,0515	0,921	26,73	19,90	0,0132	0,999	2,52
		10	35,96	34,21	0,0637	0,824	1,98	39,01	0,0033	0,993	3,46
		15	48,72	44,95	0,0568	0,599	3,15	50,78	0,0026	0,984	1,72
		20	61,48	63,65	0,0697	0,821	1,43	66,88	0,0020	0,997	3,58
		30	86,30	129,61	0,0745	0,752	20,48	96,15	0,0010	0,990	4,65
		40	103,75	137,19	0,0714	0,679	13,16	112,23	0,0010	0,993	3,33
		50	118,41	159,69	0,0729	0,827	14,23	132,97	0,0007	0,994	5,02
	BB 9	5	22,62	30,58	0,091	0,920	14,35	24,70	0,0063	0,998	3,74
		10	43,94	89,08	0,101	0,842	41,93	48,21	0,0028	0,996	3,96
		15	61,99	143,38	0,106	0,788	53,59	67,34	0,0021	0,993	3,51
		20	78,27	172,06	0,114	0,866	48,91	84,81	0,0020	0,997	3,41
		30	99,30	171,17	0,111	0,810	29,54	104,82	0,0022	0,998	2,26
		40	125,92	278,08	0,108	0,774	49,32	135,31	0,0011	0,993	3,04
		50	136,30	181,77	0,105	0,872	13,61	145,13	0,0016	0,999	2,64

D'après le **Tableau IV.6**, nous constatons que les coefficients de corrélation ($R^2 < 0,991$) et que l'ajustement du modèle cinétique de premier ordre pour les quatre systèmes ne correspondent pas de manière adéquate aux valeurs expérimentales et aux valeurs de l'écart-type normalisé Δq %. Pour l'adsorption **RR141**, Δq % varie de **14,30 % à 25,49%** pour **CAFC** et de **1,43 % à 26,73%** pour **CACC**. Concernant le **BB9** Δq % varie de **4,26 % à 35,90%** pour **CAFC** et de **13,61 % à 53,59%** pour **CACC**. En revanche, le modèle cinétique de pseudo-second ordre présente la meilleure corrélation. Il est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur les charbons actifs (**CAFC** et **CACC**). Les coefficients de corrélation pour le modèle pseudo-second ordre sont pour tous les systèmes et pour toute la gamme de concentrations initiales étudiées supérieurs à **0,984** (comme indiqué dans le **Tableau IV.6**). C'est une indication que le mécanisme est chimisorption, cette hypothèse a été citée par plusieurs auteurs dans le cas d'une cinétique du pseudo-second ordre [63, 64]. Les valeurs de $q_{e,cal}$ sont en accord avec les données expérimentales $q_{e,exp}$ (**tableau IV.6**). Les constantes de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption (k_2) diminuent lorsque la concentration de colorant augmente. Ceci revient à une augmentation de la compétition sur les sites actifs d'adsorption. Par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations [50]. De plus, les valeurs Δq % sont plus faibles, elles indiquent un meilleur ajustement des valeurs q_e , expérimentales et calculées. Ces valeurs calculées s'accordent de manière satisfaisante avec les valeurs expérimentales. Pour **RR 141** Δq % varie de **1,08 % à 3,30 %** pour **CAFC** et **1,72 % à 5,02 %** pour **CACC**. Concernant le **BB9** Δq % varie de **1,82 % à 10,23 %** pour **CAFC** et **2,26 % à 3,96 %** pour **CACC**. Ceci justifie encore que la cinétique d'adsorption des colorants par les charbons peut être modélisée par le modèle du pseudo second ordre. Des phénomènes similaires ont été observés dans l'adsorption du **RR 141** [20] et **BM** [51, 65].

Dans cette étude, la possibilité d'une diffusion intra-particulaire a été explorée en utilisant le modèle de **Weber-Morris (eq.II.15)** Les valeurs de k_{id} et C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'intercepte des courbes q_t en fonction $t^{1/2}$ (**Figure IV.23**). Les courbes obtenues pour les systèmes étudiés donnent une droite révélant une caractéristique linéaire, selon certains auteurs seule la diffusion intra-particulaire contrôle le mécanisme d'adsorption [63, 66]. Les différentes constantes de diffusion intra-particulaire k_{id} , C et le coefficient de corrélation sont représentés dans le **tableau IV.7**.

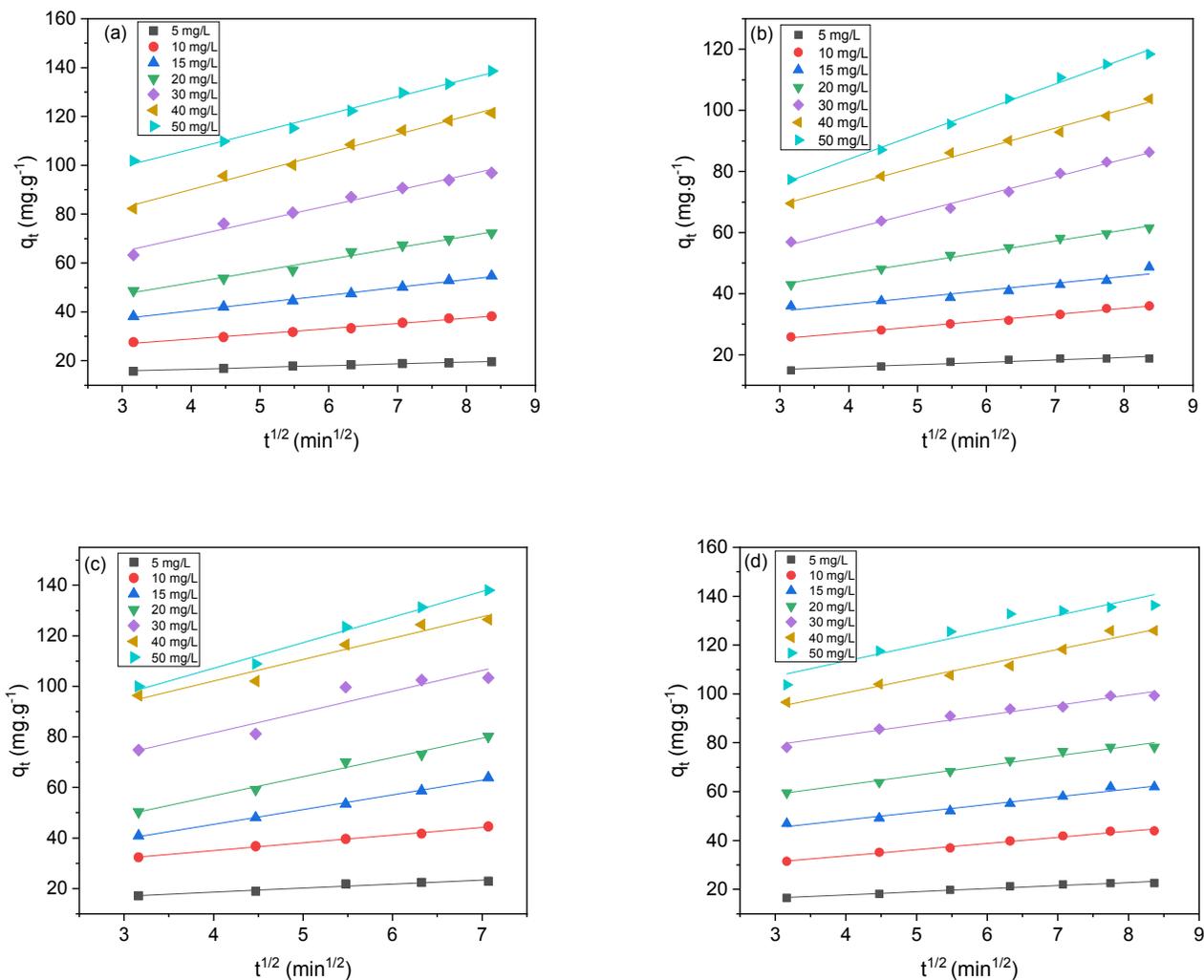


Figure IV. 23: Application du modèle diffusion intra-particulaire pour la adsorption RR 141 (a, b) et BB 9 (c, d).

Tableau IV. 7: Paramètres du modèle diffusion intra-particulaire de l'adsorption du RR 141 et BB 9 sur CAFC et CACC différentes concentrations.

CA	Colorant	C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _{e.exp} (mg.g ⁻¹)	q _{e.cal} (mg.g ⁻¹)	K _{id} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	C (mg.g ⁻¹)	R ²	Δq (%)
CAFC	RR 141	5	19.58	19.74	0.733	13.60	0.982	0.305
		10	38.19	38.18	2.119	20.44	0.990	0.0038
		15	54.70	54.45	3.216	27.55	0.995	0.173
		20	72.34	72.74	4.760	32.91	0.983	0.210
		30	96.88	98.37	6.265	45.95	0.981	0.578
		40	120.04	122.93	7.511	60.08	0.989	0.909
		50	138.60	137.87	7.171	77.86	0.992	0.198
	BB 9	5	22.94	23.44	1.580	12.27	0.949	1.084
		10	44.56	44.39	3.042	22.87	0.996	0.192
		15	63.85	63.30	5.825	22.11	0.997	0.431
		20	80.15	80.03	7.617	26.16	0.986	0.076
		30	103.38	106.88	8.230	48.68	0.903	1.690
		40	126.42	128.20	8.509	68.03	0.956	0.706
		50	138.01	138.25	10.126	66.64	0.986	0.088
CACC	RR 141	5	18.74	19.40	0.793	12.76	0.902	1.422
		10	35.96	35.89	1.994	19.20	0.991	0.079
		15	48.72	46.46	2.274	27.43	0.913	1.891
		20	61.48	62.16	3.581	32.19	0.992	0.451
		30	86.30	86.11	5.776	37.79	0.993	0.088
		40	103.75	102.73	6.284	50.15	0.991	0.400
		50	118.41	119.83	8.209	51.14	0.995	0.488
	BB 9	5	22.62	23.28	1.261	12.72	0.970	1.184
		10	43.94	44.76	2.522	23.65	0.987	0.760
		15	61.99	62.28	3.180	35.67	0.970	0.186
		20	78.27	80.06	3.943	47.07	0.977	0.932
		30	99.30	100.94	4.053	67.03	0.966	0.673
		40	125.92	126.31	5.926	76.73	0.970	0.127
		50	136.30	140.72	6.239	88.51	0.912	1.321

D'après la **Figure IV.23**, les courbes ont été tracées pour une plage de temps suffisante de contact entre les charbons et les colorants. Ces courbes ne passent pas par l'origine, ce qui est peut-être dû à la différence du transfert de masse des molécules d'adsorbat de la solution à la surface de l'adsorbant [67].

Dans tous les cas, les coefficients de corrélation sont suffisamment bons pour donner une description acceptable des points expérimentaux et pour conclure que la diffusion intra-particulaire est probablement une étape limitante de cette réaction d'adsorption entre **CAFC**, **CACC** et **RR141**, **BB9**.

Δq % allant :

- De **0.0038 % à 0.9098 %**, pour l'adsorption du **RR 141** sur le **CAFC** et de **0.079 % à 1.422 %** pour **RR141** sur **CACC**.
- De **0.088 % à 1.422%** et **0.127 % à 1.184%** pour l'adsorption de **BB9** sur **CAFC** et **CACC** respectivement.

Les valeurs $q_{e,cal}$ du modèle de diffusion intra-particulaire sont en accord avec les valeurs q_e expérimentales.

Nous remarquons que les valeurs de l'intercepte **C** augmentent avec l'augmentation de la concentration. Ces valeurs donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite, plus l'intercepte est élevé, plus l'effet de la couche limite est important. De plus, une telle déviation de l'origine indique que la diffusion des pores n'est pas la seule étape de contrôle du taux [66, 67]. Les valeurs de k_{ia} trouvées augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de **RR 141** et **MB**. Cette augmentation des paramètres de diffusion intra-particulaire calculés pour les deux charbons actifs démontrent également un effet de couche limite plus élevé indiquant que la diffusion du **RR141** et **BB9** dans les pores est rapide. Par conséquent, le modèle de cinétique pseudo-secondaire et le modèle de diffusion intra-particulaire sont applicables avec ces charbons actifs pour l'adsorption du **RR 141** et **MB**. L'applicabilité des deux modèles a montré que le processus d'adsorption est complexe et implique plus d'un mécanisme.

IV. 6 Les paramètres thermodynamiques

Pour déterminer la nature du processus d'adsorption du **RR141** et du **BB9** sur les deux charbons, nous nous sommes proposé dans ce sous paragraphe d'évaluer les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre, la chaleur d'adsorption (**enthalpie**) et l'entropie. Pour l'adsorption des deux colorants, ces paramètres sont déterminés en utilisant les **équations II.16 - II.19**.

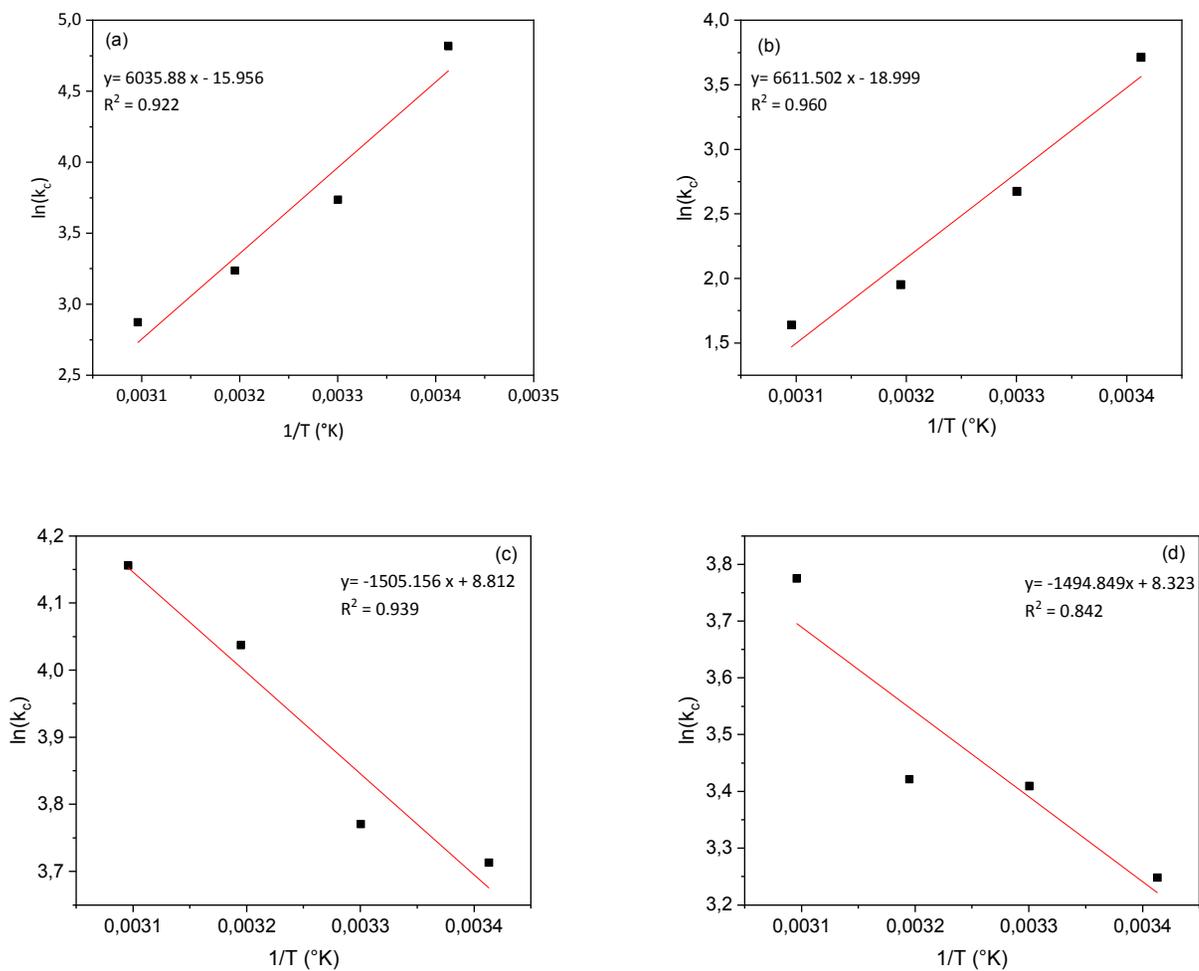


Figure IV. 24: Variation de $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RR141(a,b) et du BB9(c,d) sur les charbons actifs.

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le **tableau IV.8**. D'après ces résultats pour le colorant **RR141**, nous observons une variation négative de l'énergie libre ΔG° qui indique la spontanéité et la favorabilité de l'adsorption de **RR141** sur ces charbons actifs [48, 65]. De plus, ΔG° augmente avec la température, ce qui spécifie une bonne adsorption à basse température, ces valeurs augmentent dans l'ordre **CACC-RR141 < CAFC-RR141**, ce qui indique que l'adsorption est plus spontanée pour le système **CAFC-RR141** que pour le système **CACC-RR141**.

D'autre part les valeurs négatif de ΔH° de l'adsorption de **RR141** sur **CAFC** et **CACC** **-50,18 kJ.mol⁻¹** et **-54,96 kJ.mol⁻¹** respectives confirment la nature exothermique des réactions. A partir de ces valeurs nous pouvons déduire que les interactions adsorbant/adsorbat sont inférieures à **80 kJ.mol⁻¹** qui font référence à la physisorption [68, 69]. Les valeurs négatives de ΔS° **-132,66 J.K⁻¹.mol⁻¹** pour adsorption de **RR141** sur le **CAFC** et **-157,96 J.K⁻¹.mol⁻¹** pour adsorption de **RR141** sur le **CACC** suggèrent une diminution du désordre à l'interface solide-liquide en raison des mobilités plus faibles des molécules adsorbées [70].

Pour le colorant **BB9** on observe que les valeurs l'énergie libre sont négative, elles montrent que l'adsorption sur les deux charbons est spontanée [48, 65]. On constate aussi que ΔG° diminue avec la température, ce qui spécifie une bonne adsorption à haute température, les valeurs ΔG° pour **CACC-BB9 < CAFC-BB9**, indique que la spontanéité de processus d'adsorption est élevée pour le système **CAFC-BB9** que pour le système **CACC-BB9**. Les valeurs positives de ΔH° (**12,51kJ.mol⁻¹** pour **CAFC** et **12,42 kJ.mol⁻¹** pour **CACC**) confirment que le processus d'adsorption du **BM** sur les deux charbons sont exothermiques. A partir des valeurs de ΔH° , il est possible de déduire les interactions adsorbant/adsorbat. Les forces de liaison inférieures à **80 kJ.mol⁻¹** font référence à la physisorption tandis que les forces supérieures à **80 kJ.mol⁻¹** font référence à la chimisorption [71–73]. Dans ce sens, nous pouvons déduire que la physisorption s'est produite dans l'adsorption du **BB9** sur le **CAFC** et **CACC**. Les valeurs positives de ΔS° traduisent une augmentation du désordre au cours de processus d'adsorption à l'interface charbon actif-colorant pour chaque système examiné [74, 75]. Des résultats similaires ont été trouvés pour l'adsorption **MB** [76–78].

Tableau IV. 8: Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption du RR141 et BB9 sur les CAFC et CACC.

Colorant	CA	Température (°K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	R ²
RR141	CAFC	293	-11.31	-50.18	-132.66	0.922
		303	-9.98			
		313	-8.65			
		323	-7.33			
	CACC	293	-8,68	-54,96	-157,96	0,960
		303	-7,10			
		313	-5,52			
		323	-3,94			
BB9	CAFC	293	-8,95	12,51	73,26	0,939
		303	-9,68			
		313	-10,41			
		323	-11,15			
	CACC	293	-7,84	12,42	69,20	0,842
		303	-8,53			
		313	-9,23			
		323	-9,92			

Conclusion

Dans ce chapitre, la valorisation des déchets végétaux pour résoudre le problème des eaux usées chargées en colorants a été abordée. Dans ce but, deux charbons activés différents ont été préparés à partir des fibres de coton et des cônes cyprès par la méthode d'activation chimique. Les caractérisations physico-chimiques ont été réalisées et comparées avec d'autres travaux déjà réalisées. Les résultats encourageants justifient leur utilisation dans les procédés d'adsorption. Les charbons actifs élaborés ont été utilisés avec succès comme des adsorbants pour l'élimination du Bleu Basique 9 (BB 9) et du Rouge Réactif 141 (RR141) à partir de solutions aqueuses.

L'adsorption a été influencée par divers paramètres tels que le pH, la concentration initiale de colorant, et la dose d'adsorbant et la température. Les rendements ont augmenté avec la diminution de la concentration de colorant. L'efficacité croît avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. Le pH agit selon la nature du colorant, pour les colorants cationiques pH doit être basique et acide pour les colorants anioniques. L'efficacité d'élimination maximale des colorants a permis de constater que les charbons actifs préparés présentent de grandes capacités d'adsorption des colorants des eaux usées.

Références

Référence

- [1] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, and P. Blánquez, "Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product," *Chem. Eng. J.*, vol. 211, pp. 310–317, 2012.
- [2] A. Çelekli, G. İlğün, and H. Bozkurt, "Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*," *Chem. Eng. J.*, vol. 191, pp. 228–235, May 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.03.007.
- [3] K. D. Belaid and S. Kacha, "Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois," *Rev. Sci. L'eau*, vol. 24, no. 2, pp. 131–144, Oct. 2011, doi: 10.7202/1006107ar.
- [4] T. Calvete, E. C. Lima, N. F. Cardoso, S. L. P. Dias, and F. A. Pavan, "Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 155, no. 3, pp. 627–636, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.08.019.
- [5] A. A. Attia, B. S. Girgis, and N. A. Fathy, "Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies," *Dyes Pigments*, vol. 76, no. 1, pp. 282–289, 2008.
- [6] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. A. Vyvyan, *Introduction to spectroscopy*. Cengage learning, 2014.
- [7] S. Dey, S. R. Basha, G. V. Babu, and T. Nagendra, "Characteristic and biosorption capacities of orange peels biosorbents for removal of ammonia and nitrate from contaminated water," *Clean. Mater.*, vol. 1, no. April, p. 100001, 2021, doi: 10.1016/j.clema.2021.100001.
- [8] T. Calvete, E. C. Lima, N. F. Cardoso, S. L. P. Dias, and E. S. Ribeiro, "Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions Using Home Made Activated Carbons," *CLEAN - Soil Air Water*, vol. 38, no. 5–6, pp. 521–532, Jun. 2010, doi: 10.1002/clen.201000027.
- [9] M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencel, B. McEnaney, and F. Derbyshire, "Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation," *Carbon*, vol. 30, no. 7, pp. 1089–1096, 1992, doi: 10.1016/0008-6223(92)90140-R.
- [10] R. Kumar and M. A. Barakat, "Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel," *Chem. Eng. J.*, vol. 226, pp. 377–383, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.04.063.

- [11] R. Baccar, J. Bouzid, M. Feki, and A. Montiel, "Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 1522–1529, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.041.
- [12] B. Sukhbaatar, E. B. Hassan, M. Kim, P. Steele, and L. Ingram, "Optimization of hot-compressed water pretreatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses," *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, pp. 196–202, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.09.027.
- [13] T.-H. Liou, "Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation," *Chem. Eng. J.*, vol. 158, no. 2, pp. 129–142, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.12.016.
- [14] O. Faix, "Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy," *Holzforschung*, vol. 45, no. s1, pp. 21–28, Jan. 1991, doi: 10.1515/hfsg.1991.45.s1.21.
- [15] H. W. W. Shuahua, W. Meixia, X. Qiaoli, and N. Mei, "The Comparison Of Different Activation Techniques To Prepare Activated Carbon Materials From Waste Cotton Fabric," *Autex Res. J.*, vol. 17, no. 3, pp. 287–294, 2017, doi: doi:10.1515/aut-2016-0026.
- [16] A. Kanca, "Investigation on pyrolysis and combustion characteristics of low quality lignite, cotton waste, and their blends by TGA-FTIR," *Fuel*, vol. 263, no. August, pp. 116517–116517, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116517.
- [17] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, and J. L. Bueno, "Biomass proximate analysis using thermogravimetry," *Bioresour. Technol.*, vol. 139, no. March, pp. 1–4, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.197.
- [18] P. Parthasarathy and S. K. Narayanan, "Effect of Hydrothermal Carbonization Reaction Parameters on," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 33, no. 3, pp. 676–680, 2014, doi: 10.1002/ep.
- [19] A. R. Dinçer, Y. Güneş, and N. Karakaya, "Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution," *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 529–535, 2007.
- [20] M. A. Zazycki, M. Godinho, D. Perondi, E. L. Foletto, G. C. Collazzo, and G. L. Dotto, "New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions," *J. Clean. Prod.*, vol. 171, pp. 57–65, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.007.

- [21] G. O. El-Sayed, M. M. Yehia, and A. A. Asaad, "Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid," *Water Resour. Ind.*, vol. 7, pp. 66–75, 2014.
- [22] O. B. Insaf, B. AHMED, B. Ahmed, H. Hocine, and S. ZAHRA, "Discoloration of azo dye solutions by adsorption on activated carbon prepared from the cryogenic grinding of used tires," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 38, no. 1, pp. 121–126, 2014.
- [23] U. J. Etim, S. A. Umoren, and U. M. Eduok, "Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 20, pp. S67–S76, 2016.
- [24] B. K. Nandi, A. Goswami, and M. K. Purkait, "Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 387–395, 2009.
- [25] C. F. Iscen, I. Kiran, and S. Ilhan, "Biosorption of Reactive Black 5 dye by *Penicillium restrictum*: The kinetic study," *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 335–340, 2007.
- [26] S. W. Won and Y.-S. Yun, "Biosorptive removal of Reactive Yellow 2 using waste biomass from lysine fermentation process," *Dyes Pigments*, vol. 76, no. 2, pp. 502–507, 2008.
- [27] Z. Aksu and Ş. Ş. Çağatay, "Investigation of biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye by dried *Rhizopus arrhizus* in batch and continuous systems," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 48, no. 1, pp. 24–35, 2006.
- [28] M. C. Ncibi, B. Mahjoub, and M. Seffen, "Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres," *J. Hazard. Mater.*, vol. 139, no. 2, pp. 280–285, 2007.
- [29] K. S. Low, C. K. Lee, and K. K. Tan, "Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots," *Bioresour. Technol.*, vol. 52, no. 1, pp. 79–83, 1995.
- [30] M. K. Raman and G. Muthuraman, "Decolorization of Red HE-7B by *Hyparrhenia hirta* - A better carbonization method," vol. 4, no. 4, p. 7, 2015.
- [31] E. Yilmaz, S. Memon, and M. Yilmaz, "Removal of direct azo dyes and aromatic amines from aqueous solutions using two β -cyclodextrin-based polymers," *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 592–597, 2010.
- [32] A. H. Wazir, I. Waseem, I. Qureshi, and A. Manan, "Saccharum Arundinaceum Leaves as a Versatile Biosorbent for Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 737–745, 2020.

- [33] K. S. Bharathi and S. T. Ramesh, "Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review," *Appl. Water Sci.*, vol. 3, no. 4, pp. 773–790, 2013.
- [34] S. Boumaza, A. Yenounne, W. Hachi, F. Kaouah, Y. Bouhamidi, and M. Trari, "Application of *Typha angustifolia* (L.) Dead Leaves Waste as Biomaterial for the Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution," *Int. J. Environ. Res.*, vol. 12, no. 5, pp. 561–573, Oct. 2018, doi: 10.1007/s41742-018-0111-1.
- [35] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. Idris, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review," *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 1–13, 2011.
- [36] A. A. Adeyemo, I. O. Adeoye, and O. S. Bello, "Adsorption of dyes using different types of clay: a review," *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 543–568, 2017.
- [37] M. Auta and B. H. Hameed, "Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue," *Chem. Eng. J.*, vol. 237, pp. 352–361, 2014.
- [38] B. H. Hameed, "Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 939–944, 2009.
- [39] A. K. Patil and V. S. Shrivastava, "Alternanthera bettzichiana plant powder as low cost adsorbent for removal of Congo red from aqueous solution," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 2, no. 2, pp. 842–850, 2010.
- [40] R. Gong, X. Zhang, H. Liu, Y. Sun, and B. Liu, "Uptake of cationic dyes from aqueous solution by biosorption onto granular kohlrabi peel," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 6, pp. 1319–1323, 2007.
- [41] A. Bakshi, "Adsorption of reactive dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from plantain leaf sheath waste," *Chem. Biochem. Eng. Q.*, vol. 34, no. 3, pp. 169–180, 2020.
- [42] M. C. Silva *et al.*, "H₃PO₄–activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: Adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems," *J. Mol. Liq.*, vol. 324, p. 114771, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2020.114771.
- [43] Y. Nacéra and B. Aicha, "Equilibrium and kinetic modelling of methylene blue biosorption by pretreated dead streptomyces rimosus: Effect of temperature," *Chem. Eng. J.*, vol. 119, no. 2–3, pp. 121–125, 2006.

- [44] Z. Aksu and S. Tezer, "Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature," *Process Biochem.*, vol. 36, no. 5, pp. 431–439, 2000.
- [45] S. W. Won, H.-J. Kim, S.-H. Choi, B.-W. Chung, K.-J. Kim, and Y.-S. Yun, "Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* as a low-cost biosorbent," *Chem. Eng. J.*, vol. 121, no. 1, pp. 37–43, 2006.
- [46] W. J. Weber Jr and B. M. Van Vliet, "Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: overview and experimental comparisons," *Journal-American Water Works Assoc.*, vol. 73, no. 8, pp. 420–426, 1981.
- [47] A. Demirbas, "Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 1–9, 2009.
- [48] L. Yu and Y.-M. Luo, "The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 220–229, 2014.
- [49] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, 1974.
- [50] S. Dawood and 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 Res.*, vol. 46, no. 6, pp. 1933–1946, 2012.
- [51] M. J. Ahmed and S. K. Dhedan, "Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 317, pp. 9–14, 2012.
- [52] L. Sellaoui, H. Guedidi, S. Knani, L. Reinert, L. Duclaux, and A. B. Lamine, "Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 387, pp. 103–110, 2015.
- [53] M. B. Yahia, S. Knani, H. Dhaou, M. A. Hachicha, A. Jemni, and A. B. Lamine, "Modeling and interpretations by the statistical physics formalism of hydrogen adsorption isotherm on $\text{LaNi}_4\text{75Fe}_0\text{25}$," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 26, pp. 11536–11542, 2013.
- [54] F. Ayachi, E. C. Lima, A. Sakly, H. Mejri, and A. B. Lamine, "Modeling of adsorption isotherms of reactive red RR-120 on *spirulina platensis* by statistical physics formalism involving

- interaction effect between adsorbate molecules,” *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, vol. 141, pp. 47–59, 2019.
- [55] L. Sellaoui, N. Mechi, É. C. Lima, G. L. Dotto, and A. B. Lamine, “Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: statistical physics modeling and effect of adsorbate size,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 109, pp. 117–123, 2017.
- [56] M. Khalfaoui, M. H. V. Baouab, R. Gauthier, and A. B. Lamine, “Acid dye adsorption onto cationized polyamide fibres. Modeling and consequent interpretations of model parameter behaviours,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 296, no. 2, pp. 419–427, 2006.
- [57] Y. Vieira *et al.*, “Mechanistic insights and steric interpretations through statistical physics modelling and density functional theory calculations for the adsorption of the pesticides atrazine and diuron by *Hovenia dulcis* biochar,” *J. Mol. Liq.*, vol. 367, p. 120418, 2022.
- [58] M. Khalfaoui, A. Nakhli, S. Knani, H. V. Baouab, and A. Ben Lamine, “On the statistical physics modeling of dye adsorption onto anionized nylon: consequent new interpretations,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, no. 2, pp. 1091–1102, 2012.
- [59] Z. Bekçi, Y. Seki, and L. Cavas, “Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 1454–1460, 2009.
- [60] M. Khalfaoui, A. Nakhli, C. Aguir, A. Omri, M. F. M’henni, and A. B. Lamine, “Study of equilibrium isotherms of biosorption of lead ions onto *Posidonica oceanica* biomass: estimation of steric and energetic parameters using a statistical mechanics approach,” *Can. J. Phys.*, vol. 92, no. 10, pp. 1185–1195, 2014.
- [61] M. Bergaoui *et al.*, “Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and molecular simulation,” *J. Mol. Liq.*, vol. 272, pp. 697–707, 2018.
- [62] F. Kaouah, S. Boumaza, T. Berrama, M. Trari, and Z. Bendjama, “Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46,” *J. Clean. Prod.*, vol. 54, pp. 296–306, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.04.038>.
- [63] B. Hameed and F. Daud, “Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat,” *Chem. Eng. J.*, vol. 139, no. 1, pp. 48–55, May 2008, doi: [10.1016/j.cej.2007.07.089](https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.089).

- [64] S. Kocaman, "Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption on levulinic acid-modified natural shells," *Int. J. Phytoremediation*, vol. 22, no. 8, pp. 885–895, Jul. 2020, doi: 10.1080/15226514.2020.1736512.
- [65] A. K. Kushwaha, N. Gupta, and M. C. Chattopadhyaya, "Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 18, no. 3, pp. 200–207, 2014.
- [66] G. Annadurai, R. Juang, and D. Lee, "Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 92, no. 3, pp. 263–274, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0304-3894(02)00017-1.
- [67] V. V. Goud, K. Mohanty, M. S. Rao, and N. S. Jayakumar, "Phenol Removal from Aqueous Solutions by Tamarind Nutshell Activated Carbon: Batch and Column Studies," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 28, no. 7, pp. 814–821, Jul. 2005, doi: 10.1002/ceat.200500013.
- [68] N. Gopal and M. Asaithambi, "Adsorption of acid blue-40 (A textile dye) using *Prosopis juliflora* activated carbon embedded in polyaniline matrix," *Rasayan J. Chem.*, vol. 8, pp. 279–286, 2015.
- [69] Y. Liu and Y.-J. Liu, "Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 61, no. 3, pp. 229–242, 2008.
- [70] Y. Bouhamidi, F. Kaouah, L. Nouri, S. Boumaza, M. Trari, and Z. Bendjama, "Kinetic, thermodynamic, and isosteric heat of dibutyl and diethyl phthalate removal onto activated carbon from *Albizzia julibrissin* pods," *Part. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 2, pp. 235–243, 2018, doi: 10.1080/02726351.2016.1243179.
- [71] P. Saha and S. Chowdhury, "Insight into adsorption thermodynamics," *Thermodynamics*, vol. 16, pp. 349–364, 2011.
- [72] D. Suteu and T. Malutan, "Industrial cellolignin wastes as adsorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions," *BioResources*, vol. 8, no. 1, pp. 427–446, 2013.
- [73] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Kushwaha, and P. Saha, "Removal of safranin from aqueous solutions by NaOH-treated rice husk: thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption," *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 2, pp. 236–249, 2012.
- [74] F. Çolak, N. Atar, and A. Olgun, "Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 150, no. 1, pp. 122–130, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2008.12.010.
- [75] N. Nasuha and B. H. Hameed, "Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 2, pp. 783–786, 2011.

- [76] J. Georjin *et al.*, “Adsorption and mass transfer studies of methylene blue onto comminuted seedpods from *Luehea divaricata* and *Inga laurina*,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 16, pp. 20854–20868, 2021.
- [77] T. Maneerung, J. Liew, Y. Dai, S. Kawi, C. Chong, and C.-H. Wang, “Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 200, pp. 350–359, 2016.
- [78] M. U. Rehman *et al.*, “Physicochemical characterization of Pakistani clay for adsorption of methylene blue: Kinetic, isotherm and thermodynamic study,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 269, p. 124722, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124722>.

Conclusion générale

Pour réaliser cette étude, nous avons collecté les informations bibliographiques nécessaires à la connaissance du problème de la pollution causé par les effluents de l'industrie textile chargés en colorants. Nous avons rappelé les notions de base de l'adsorption, de ses principes et de ses applications. Nous avons aussi réalisé une synthèse sur des recherches effectuées montrant l'efficacité de ce procédé pour lutter contre cette forme de pollution.

L'objectif de ce travail consiste à valoriser des déchets disponibles. L'extension de leurs domaines d'emploi au traitement des eaux, par la mise en œuvre d'un procédé d'élimination des colorants textiles par adsorption sur charbon actif.

Dans cette optique, nous avons préparé des charbons actifs à partir de fibre de coton et de cône de cyprès dont les conditions d'activation pour chaque précurseur ont été optimisées. Les agents chimiques activant utilisés sont $ZnCl_2$ et H_3PO_4 .

Afin d'examiner l'effet de l'activation appliqué et de mieux comprendre les charbons élaborés et ainsi que leurs morphologies, des techniques de caractérisation tel que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisées. Le pH_{pzc} , le taux d'humidité, le taux de cendre, la densité apparente et la porosité ont été également déterminés.

Les méthodes utilisées ont permis de déterminer des variations de comportement des charbons préparés par différents agents activant. Nous avons observé que les deux charbons activés avec H_3PO_4 et $ZnCl_2$ sont de caractère neutre. Ils montrent un développement considérable de la porosité de la surface avec une faible teneur en humidité et en cendre, ce qui indique que ces matériaux sont des bons adsorbants.

L'analyse par la spectroscopie infrarouge a mis en évidence la présence des groupements chimiques à la surface de chaque charbon.

Afin de visualiser la surface des charbons nous avons procédé à la microscopie électronique à balayage qui nous a permis d'observer et de comprendre la morphologie extérieure des charbons.

Les pourcentages d'élimination au cours de l'adsorption en mode batch du RR 141 et du BB 9 sur CACC et CAFC ont montré que le rendement d'adsorption des deux colorants est influencé par plusieurs paramètres opératoires : le temps de contact, le pH, la concentration initiale du colorant, la concentration en adsorbant et la température.

Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que le temps d'équilibre dans le cas :

- De RR 141
 - ✓ sur CAFC est à 60 min ($R\% = 96,87\%$),
 - ✓ sur CACC est à 70 min ($R\% = 87,81\%$).
- De BB 9
 - ✓ sur CAFC est à 50 min ($R\% = 89,17\%$),
 - ✓ sur CACC est à 70 min ($R\% = 87,69\%$).

Le pourcentage d'adsorption du colorants anionique (RR 141) est presque total à pH très acide ($pH = 3$) et il diminué significativement lorsque le pH atteint la valeur 11 (basique). Concernant le colorant cationiques, les résultats obtenus sont opposés à ceux trouvés pour le colorant anionique, une élimination maximal en milieu basique ($pH=9$) puis une diminution considérable du pourcentage d'élimination lorsque le pH de la solution diminue pour atteint la valeur 3.

De plus, une augmentation de la concentration initiale du colorant (de 5 à 50 $mg.L^{-1}$) entraine une diminution du pourcentage d'élimination qui est due à une force motrice plus élevée et à l'approche de la saturation des sites actifs, en revanche la quantité adsorbée augmente.

La variation de la masse de l'adsorbant (de 0,15 à 0,5 $g L^{-1}$) augmente la surface spécifique et donc le nombre de sites d'adsorption qui par conséquence l'augment la quantité de colorant adsorbé.

La température affecte l'efficacité d'adsorption et elle fournis une information sur la nature de l'adsorption. Quand la température augmente de 20 à 50°C, une diminution du rendement d'élimination du RR141 sur CAFC et CACC est constatée ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique. Une élévation de la température favorise une augmentation légère de la quantité adsorbée du BB 9, ce qui révèle que le processus adsorption est endothermique.

La modélisation des isothermes d'adsorption de deux colorants ont été réalisées à différentes températures. Les interprétations au niveau moléculaire sont réalisées sur la base de la physique statistique

L'adsorption des colorants sur les adsorbants ont été étudiée en utilisant le modèle de physique statistique à une seule couche. Il décrit d'une façon satisfaisante l'isotherme d'adsorption et il prédit de manière adéquate nos résultats qui sont en accord avec l'hypothèse que l'adsorbant comme prévu par le modèle. L'adsorption des molécules de RR141 et BB 9 sur CACF et CACC sont horizontale, sauf à $T = 50^{\circ}C$ pour RR141-CAFC la fixation des molécules de colorant sont

perpendiculaire à la surface. Les valeurs d'énergie d'adsorption des colorants montrent que l'adsorption est de type physisorption.

La capacité d'adsorption augmente considérablement avec la diminution de la température et elle atteint une capacité maximale à 293° K. Elle augmente légèrement dans la gamme de température étudiée pour BB9 et les différences n'ont pas été considérées comme étant significatives. Dans le cadre de comparaison, la capacité d'adsorption pour RR 141 est supérieure à celle de BB9 pour les deux adsorbats.

L'application des modèles cinétiques nous a permis d'évaluer l'ordre du processus d'adsorption et de mieux comprendre le mécanisme impliqué. Les résultats ont montré que l'adsorption pour toutes les concentrations du RR 141 et du BB9 sur les charbons actifs correspondent le mieux au modèle de pseudo second ordre avec les coefficients de corrélations qui sont supérieurs à 0.99. Le modèle développé par Weber et Morris a été utilisé pour calculer les coefficients de diffusion intra-particulaire. L'adsorption est probablement contrôlée à la fois par le transfert de masse externe et la diffusion intra-particulaire.

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus montrent des valeurs négatives de de l'énergie libre ΔG° . Elles indiquent la faisabilité, la spontanéité et la favorabilité de l'adsorption des colorants RR 141 et BM.

ΔG° augmente avec la température pour RR 141 ce qui indique une bonne adsorption à basse température.

ΔG° diminue avec la température pour BB9 indiquant une bonne adsorption à haute température.

les valeurs négatifs de ΔH° de l'adsorption du RR141 sur CACF et CACC confirme que le processus est exothermique. En revanche les valeurs positifs de ΔH° du BB9 fait référence à une adsorption endothermique.

Les interactions entre CAFC et CACC et RR 141 peuvent être déduites en utilisant la valeur de l'entropie standard ΔS° (-132,664 et -157,965 J.K⁻¹.mol⁻¹) qui suggère une diminution du désordre à l'interface solide-liquide due à la plus faible mobilité des molécules adsorbées.

Par contre les valeurs positive de ΔS° (73,267, 69,200 J.K⁻¹.mol⁻¹) de BB9, signifient qu'au cour du processus d'adsorption les molécules du colorant restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution.

En perspectives, à partir de ces résultats préliminaires, un des points les plus importants à éclairer est de mieux comprendre est le mécanisme d'adsorption de ces polluants sur les charbons actifs. Pour atteindre cet objectif, des analyses supplémentaires sont nécessaires liées à

la caractérisation de la surface et aux expériences d'adsorption. En ce qui concerne la caractérisation, d'autres méthodes telles que le titrage de Boehm, XPS pourraient compléter les données actuelles.

Pour améliorer les performances de l'adsorption nous proposons :

- ❖ A approfondir l'étude par la réalisation d'autres essais, d'activer le précurseur sélectionné par d'autres agents chimiques ou l'utiliser les méthodes physiques telles que micro-ondes et ultrason.
- ❖ D'étudier le procédé d'adsorption en mode dynamique.
- ❖ Tester le procédé intégré photocatalyse-adsorption.

Enfin, ce travail ne serait pas complet sans d'autres analyses prenant en compte les aspects économiques et environnementaux de la production de charbon actif. Les sources locales de déchets ou résidus disponibles, la compétitivité des coûts énergétiques et les impacts environnementaux doivent être considérés dans une approche globale de développement durable.

Annexe I

Courbes d'étalonnage pour les colorants RR 141 et BB 9

À partir d'une solution mère de 1g.L^{-1} , on prépare par la suite des solutions filles à des concentrations variées de 1 à 10 mg.L^{-1} . Les analyses de ces solutions sont effectuées par spectrophotométrie UV-visible Shimadzu UV-1700 à leur longueur d'onde maximale appropriée, λ_{max} , RR 141 = 544 nm, λ_{max} , BB 9 = 663 nm. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures A.1 et A.2.

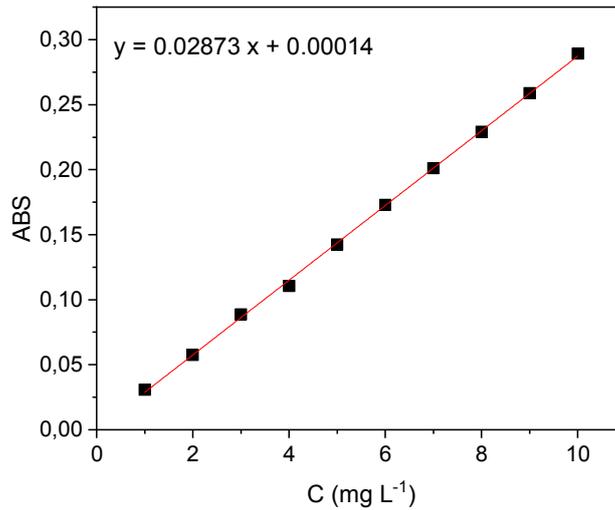


Figure A. 1: Courbes d'étalonnage RR 141 au maximum d'absorption.

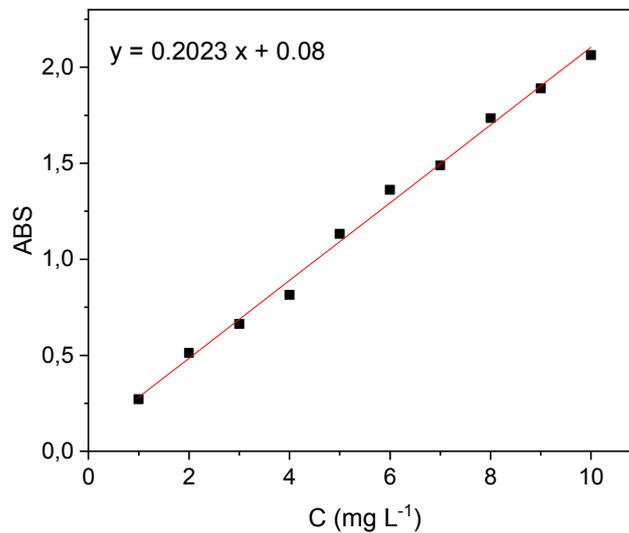
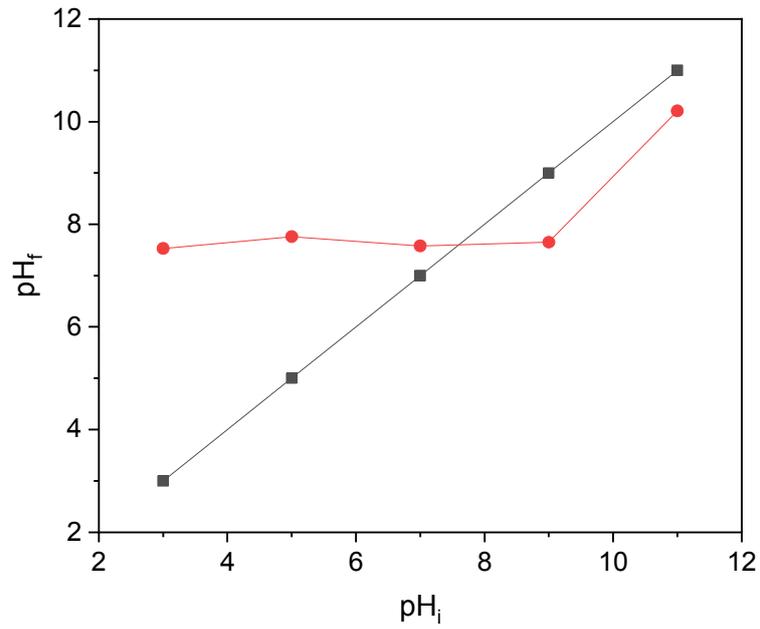
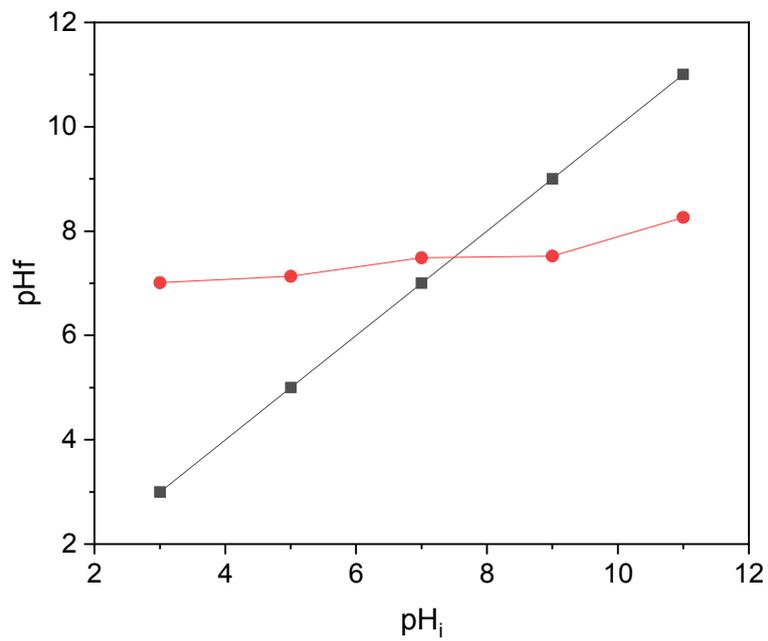


Figure A. 2: Courbes d'étalonnage BB 9 au maximum d'absorption.

pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) des charbonsFigure A. 3: Courbes pH_i en fonction pH_f pour CAFCFigure A. 4: Courbes pH_i en fonction pH_f pour CACC

Résumé

Cette étude vise à la valorisation des déchets d'origine végétale dans le but de dépolluer des eaux chargées en colorants textile. Deux charbons activés chimiquement à partir de fibres de coton et de cônes de cyprès ont été développés et appliqués. Ces charbons ont été utilisés pour l'adsorption des colorants (anionique RR 141 et cationique BB 9). Afin de caractériser les propriétés physiques et chimiques des adsorbants préparés les techniques ATG, FTIR et MEB ont été utilisées. Le pH de point de charge nulle (pH_{pcz}), la teneur en humidité, le taux de cendre, la densité apparente et la porosité ont été aussi déterminés. Les conditions de travail telles que le temps de contact, le pH, la concentration initiale des colorants, la concentration en adsorbant et la température ont été optimisés. Le mécanisme de processus d'adsorption, les données d'équilibre de la modélisation des isothermes sont représentés de manière adéquate par le modèle de la physique statistique. Les modèles pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire décrit correctement la cinétique d'adsorption. Dans la gamme de température étudiée, les valeurs thermodynamique déterminées ΔG° et ΔH° montrent que les processus d'adsorptions étudiés sont physisorption, spontané, exothermique pour RR 141 et endothermique pour BB9.

Mots clés : Adsorption, Colorants, Charbon Actif, Eau, Valorisation des déchets.

Abstract

This study aims at the valorisation of waste of plant origin in order to depollute water contaminated with textile dyes. Two chemically activated carbons from cotton fibres and cypress cones were developed and applied. These carbons were used for the adsorption of dyes (anionic RR 141 and cationic BB 9). In order to characterise the physical and chemical properties of the prepared adsorbents TGA, FTIR and SEM techniques were used. The zero charge point pH (pH_{pcz}), moisture content, ash content, bulk density and porosity were also determined. Working conditions such as contact time, pH, initial dye concentration, adsorbent concentration and temperature were optimised. The mechanism of the adsorption process, the equilibrium data of the isotherm modelling are adequately represented by the statistical physics model. The pseudo-second order models and the intra-particle diffusion correctly describe the adsorption kinetics. In the studied temperature range, the determined thermodynamic values ΔG° and ΔH° show that the studied adsorption processes are physisorption, spontaneous, exothermic for RR 141 and endothermic for BB9.

Keywords: Adsorption, Dyes, Activated carbon, Water, Waste valorization.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم النفايات ذات الأصل النباتي لإزالة تلوث المياه الملوثة بأصبغ النسيج. تم تطوير وتطبيق اثنين من الفحم المنشطة كيميائيا من ألياف القطن ومخاريط السرو. تم استخدام هذه الفحم لامتنزاز الأصبغ (RR 141 انيوني و BB 9 الكاتيوني). من أجل معرفة الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الماصة المحضرة تم استخدام تقنيات TGA و FTIR و SEM. كما تم دراسة الأس الهيدروجيني لنقطة الشحنة الصفرية (pH_{pcz}) ومحتوى الرطوبة ومحتوى الرماد والكثافة الظاهرية والمسامية. تم دراسة تأثير ظروف العمل مثل وقت، ودرجة الحموضة، وتركيز الأولي للصبغة، وتركيز الممتزاز، درجات حرارة. من أجل دراسة آلية عملية الامتنزاز، تم تمثيل بيانات التوازن بواسطة نمذجة الأيزوثرم، حركية الامتنزاز والديناميكا الحرارية.

الكلمات المفتاحية: الامتنزاز، الأصبغ، الفحم المنشط، المياه، تقييم النفايات.