

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche**  
**Scientifique Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de**  
**Bordj Bou Arréridj**



**Faculté des sciences et des**  
**Technologies Domaine des sciences**  
**de la matière Filière : Chimie**  
**Spécialité : Chimie Analytique**  
**Mémoire de master**

**Thème**

**Adsorption des polluants organiques par les**  
**charbons actifs**

**Présenté par :**

**KHALFAOUI Bachir**  
**BENBACHA Raid Wassim**

**Encadré par :**

**Pr. Bouzid Abderrazak**  
**Mr .BEHLOUL Hamza**

**Promotion : Septembre 2020**

**Jury de soutenance :**

Président:	Nom	& Prénom,	Grade,	Affiliation
Encadreur:	Nom	& Prénom,	Grade,	Affiliation
Co-Encadreur:	Nom	& Prénom,	Grade,	Affiliation
Examineur 1:	Nom	& Prénom,	Grade,	Affiliation
Examineur 2:	Nom	& Prénom,	Grade,	Affiliation

**2019-2020**

# *Remerciements*

*Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Nos remerciements spéciaux vont au **Professeur Bouzid Abderrazak** notre encadreur et Mr **Behloul Hamza** Notre co-encadreur de mémoire pour leurs gentillesse, pour ses conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans notre travail.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à **Docteur Ferkous Hana**, ex-chef du département de Science de la matière.*

*Aussi nous tenons également à exprimer notre gratitude aux **membres de jury** pour avoir accepté de discuter et d'évaluer ce travail.*

*Enfin, grands merci à nos familles respectives et nos amis qui nous ont aidés.*

*Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce projet, nous dis Merci*

## *Dédicaces*

*Nous dédions ce modeste travail, comme preuve de respect, de gratitude, et de reconnaissance à :*

*Nos chers parents : Qui n'ont jamais cessé de nous encourager et nous conseiller, Ils nous ont beaucoup aidé tout en long de notre chemin, grâce à leur amour, leur compréhension, leurs sacrifices, leur tendresse, leurs prières et leur patience sans jamais nous quitter des yeux ni baisser les bras et leurs soutien moral et matériel, on ne saurait jamais traduire ce qu'on ressent vraiment envers eux.*

*Nos chers frères et sœurs : Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral, pour leur indulgence en notre faveur qu'ils touchent ici l'affection la plus intime qu'on ressent à leur égard.*

*Nos amis et collègues : Pour leur compagnie et bons moments passés ensemble.*

*Et tous ceux qui nous sont chers...*

*Merci d'être toujours là pour nous.*

*Que Dieu vous garde*



*Table des matières*



## Table des matières

Introduction générale .....	1
REFERENCES .....	3
<b>CHAPITRE I Colorants et environnement</b>	
<b>I.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>5</b>
<b>I.2. PHENOL ET DERIVES.....</b>	<b>5</b>
<b>I.3. PRESENTATION DES CHLOROPHENOLS ET DES     NITROPHENOLS.....</b>	<b>5</b>
I.3.1. LES CHLOROPHENOLS (CPH) .....	6
<i>I.3.1.1. UTILISATION .....</i>	<i>7</i>
I.3.2. GENERALITE SUR LES COMPOSES NITROAROMATIQUES (CNAR).....	7
I.3.3. L'ORIGINE ET LA TOXICITE DES NITROPHENOLS .....	8
<b>I.4. PRESENTATION DES NITROTOLUENES .....</b>	<b>8</b>
<b>I.5. CONCLUSION.....</b>	<b>9</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>10</b>
<b>CHAPITRE II PHENOMENE D'ADSORPTION</b>	
<b>II.1. L'ADSORPTION .....</b>	<b>13</b>
II.1.1. INTRODUCTION .....	13
II.1.2. GENERALITES SUR L'ADSORPTION .....	13
II.1.3. TYPES D'ADSORPTION .....	14
<i>II.1.3.1. Adsorption physique ou physisorption .....</i>	<i>14</i>
<i>II.1.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption .....</i>	<i>14</i>
II.1.4. LE MECANISME D'ADSORPTION .....	14
II.1.5. PARAMETRES AFFECTANT L'ADSORPTION .....	15
<i>II.1.5.1. Surface spécifique .....</i>	<i>16</i>
<i>II.1.5.2. pH .....</i>	<i>16</i>
<i>II.1.5.3. La masse de l'adsorbant.....</i>	<i>16</i>
<i>II.1.5.4. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée.....</i>	<i>16</i>
<i>II.1.5.5. Température .....</i>	<i>16</i>
II.1.6. ADSORPTION EN SYSTEME BATCH.....	17
<i>II.1.6.1. Les isothermes d'adsorption .....</i>	<i>17</i>
<i>II.1.6.2. Classification principales d'isothermes .....</i>	<i>19</i>
<i>II.1.6.3. Modélisation des isothermes concaves .....</i>	<i>20</i>

II.1.7 CINETIQUE D'ADSORPTION.....	21
II.1.7.1. Modèle du pseudo-premier ordre .....	22
II.1.7.2. Modèle du pseudo-second ordre.....	22
<b>II.2. CHARBON ACTIF.....</b>	<b>22</b>
II.2.1. GENERALITE .....	22
II.2.2. ORIGINE DE FABRICATION DU CHARBON ACTIF.....	23
II.2.3. PROCEDES DE FABRICATION DU CHARBON ACTIF.....	23
II.2.3.1. Carbonisation.....	23
II.2.3.2. Activation .....	24
II.2.4. LES DIFFERENTES FORMES DU CHARBON ACTIF .....	25
II.2.4.1. Les charbons actifs en poudre (CAP) .....	25
II.2.4.2. Les charbons actifs en grain (CAG) .....	25
II.2.4.3. Les charbons actifs en tissu (CAT) .....	26
II.2.5. UTILISATION DE CHARBON ACTIF.....	26
<b>II.3. CONCLUSION.....</b>	<b>27</b>
<b>References .....</b>	<b>28</b>
<b>CHAPITRE III Etude expérimental (exemplaire)</b>	
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>32</b>
<b>III. 2. Matériels et méthodes .....</b>	<b>33</b>
III.2.1. PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS .....	33
III.2.2. LES CONDITIONS DE LA CARBONISATION .....	35
III.2.3. LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES .....	35
III.2.4. CINETIQUE DE L'ADSORPTION.....	37
III.2.5. RESULTATS ET DISCUSSION .....	39
III.2.5.1. Études sur la cinétique de l'adsorption.....	39
<b>III.3. Conclusion.....</b>	<b>42</b>
<b>Références .....</b>	<b>43</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>45</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Structure des chlorophénols. [5] .....	6
<b>Figure I.2</b> : Structure des nitrotoluènes. [14] .....	9
<b>Figure II.1</b> : Mécanisme d'adsorption [8] .....	15
<b>Figure II.2</b> : Classification des isothermes d'adsorption. [12] .....	18
<b>Figure II.3</b> : Classes des isothermes d'après Gilles et al. [16].....	20
<b>Figure II.4</b> : Type de charbons actifs à poudre CAP [30] .....	25
<b>Figure II.5</b> :Type de charbon actif granulaire CAG [30] .....	26
<b>Figure III.1</b> : Déchets des pépins de melon, marc de café et les écorces d'orange. ....	33
<b>Figure III.2</b> : Schéma synoptique des différentes étapes de préparation du charbon actif à partir des déchets lignocellulosiques.....	34
<b>Figure III.3.</b> : Adsorption de o-nitrophénol (a et b) et de p-nitrotoluène (c et d) sur différents charbons actifs. ....	40

**Liste des Tableaux**

**Tableau III.1** : Conditions opératoires de la carbonisation. ....35

**Tableau III.2** : Caractéristiques principales des charbons actifs. ....36

**Tableau III.3** : Pseudo-paramètres cinétiques du premier et du second ordre de l'o-nitrophénol (o-NP) sur la COP, la GCC et la CMS. ....41

**Tableau III.4** : Pseudo-paramètres cinétiques du premier et du second ordre de p-nitrotoluene (p-NT) sur la COP, la GCC et la CMS. ....41



*Introduction  
générale*



## **Introduction générale**

L'environnement désigne l'ensemble des éléments qui entourent une espèce et qui lui permettent de vivre. C'est notre support de vie et toutes ses composantes ; notre élément clé de notre survie, est dangereusement affecté par nos activités. En effet, les milieux (air, sols, eau) sont massivement pollués.

Le développement considérable des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société, s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets polluants. De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [1, 2]

Il existe dans le monde de nombreux cas de sites pollués par des substances organiques à la suite de pollutions accidentelles ou de mauvaises pratiques de stockage ou de traitement des déchets et des effluents industriels, Parmi les plus connues , on peut citer les PCB, les hydrocarbures, les pesticides, les dioxines, le TBT, les solvants chlorés, les dérivés du benzène ou encore les médicaments.

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte beaucoup de cycles biologiques. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables. [3]

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

L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisés et facile à mettre en œuvre. L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux. L'adsorption

de molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité. Pour cette raison, de nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs recherches ces dernières années. [3]

Ce travail est structuré en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à l'étude des polluants organiques,
- ❖ Dans le deuxième chapitre, nous présenterons deux grandes parties, dans la 1<sup>er</sup> Partie nous présenterons le phénomène d'adsorption, les mécanismes d'adsorption, leurs caractéristiques et types d'adsorption. Dans la 2<sup>ème</sup> partie on va définir le charbon actif, leur origine et procédé de fabrication, leurs différentes formes et utilisations.
- ❖ Enfin, le troisième et dernier chapitre porte un exemplaire d'une étude expérimentale d'adsorption d'un polluant industriel sur des charbons actifs fabriqués à partir des déchets végétaux.

## **References**

- [1] T. Rana, S. Gupta, D. Kumar, S. Sharma, M. Rana, V.S. Rathore and B.M.J. Pereira, 'Toxic Effects of Pulp and Paper-Mill Effluents on Male Reproductive Organs and Some Systemic Parameters in Rats', *Journal of Environmental Toxicology and Pharmacology*, Vol. 18, N°1, pp. 1 - 7, 2004.
- [2] M. Ali and T.R. Sreekrishnan, 'Aquatic Toxicity from Pulp and Paper Mill Effluents – A Review', *Journal of Advances in Environmental Research*, Vol. 5, N°2, pp. 175 - 196, 2001.
- [3] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus. Laboratoire de Chimie Physique, Equipe de Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, Agadir, B. P. 8106 Cité Dakhla, Agadir, MAROC. P155.
- [4] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. of Envir. Chem. Engin* 1, 2013, 629-641.



# *Chapitre I*

**Les polluants organiques**



## I.1. INTRODUCTION

Les composés chimiques polluants (composés organiques volatils, pesticides,...) constituent actuellement une préoccupation majeure en écotoxicologie en raison de leurs effets toxiques sur la vie aquatique et terrestre. Les origines de ces composés sont extrêmement variées (rejets industriels ou agricoles), ce qui explique leur présence dans tous les compartiments de l'environnement.

De nombreux efforts sont consacrés afin de mettre au point des méthodes analytiques appropriées pour l'étude de leurs toxicités et pour comprendre et prévoir les mécanismes de migration et d'accumulation de ces composés dans les différents compartiments de la biosphère.[1]

## I.2. PHENOL ET DERIVES

Les phénols sont des composés aromatiques hydroxylés comprenant le phénol et ses dérivés tels que les chlorophénols (mono-, di-, tri-, tétra-, penta-), les nitrophenols, les crésols, les diméthylphénols [2]. Ils peuvent être naturellement présents dans l'eau et le sol, en tant que produits de décomposition des végétaux ainsi que des déchets végétaux et animaux [3].

Les phénols sont utilisés dans l'industrie des matières plastiques, dans l'industrie pharmaceutique ainsi que dans la fabrication de nombreux produits : adhésifs, explosifs, coke, engrais, gaz d'éclairage, peintures, caoutchouc, articles renfermant de l'amiant, agents de préservation du bois et des textiles, médicaments, préparations pharmaceutiques, parfums. Ils servent aussi à la fabrication de détergents, de colorants, de pesticides (notamment les chlorophénols) [4].

Les phénols proviennent également de la dégradation des insecticides organophosphorés et des herbicides chlorophénoxyacides [2].

## I.3. PRESENTATION DES CHLOROPHENOLS ET DES NITROPHENOLS

Les chlorophénols et les nitrophenols sont considérés par l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (E.P.A.) comme des polluants majeurs. Il existe une littérature abondante traitant les aspects toxicologiques [5] et analytiques de ces composés mais leurs propriétés physico-chimiques sont peu connues.

Nous parlerons ici des chlorophénols et nitrophenols possédant :

- Un ou plusieurs atomes de chlore pour les chlorophénols,
- Éventuellement un ou plusieurs groupements nitrés dans le cas des nitrophenols.

L'Agence de Protection Environnementale des Etats Unis (USEPA) a classé le paranitrophénol dans la première classe des produits dangereux, il pénètre dans l'environnement par les eaux usées et les eaux agricoles. De plus il est soluble, stable dans l'eau donc il peut affecter les sols. Le p-nitrophénol (4-NP) a un effet nuisible sur la santé publique ; il est mutagène et cancérigène et il s'accumule dans la chaîne alimentaire [6].

### I.3.1. LES CHLOROPHENOLS (CPh)

Les chlorophénols sont des phénols chlorés renfermant un nombre variable de chlore dans leur molécule, depuis le monochlorophénol (MCP) jusqu'au pentachlorophénol (PCP).

Ils sont des acides organiques faibles, qui comportent une fonction hydroxy (-OH) et un noyau benzénique sur lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de chlore. On distingue le phénol (PhOH), les monochlorophénols (MCP), les dichlorophénols (DCP), les trichlorophénols (TCP), les tétrachlorophénols (TeCP) et le pentachlorophénol (PCP). Nous avons présentés sur la Figure I.1 la formule développée des chlorophénols [5].

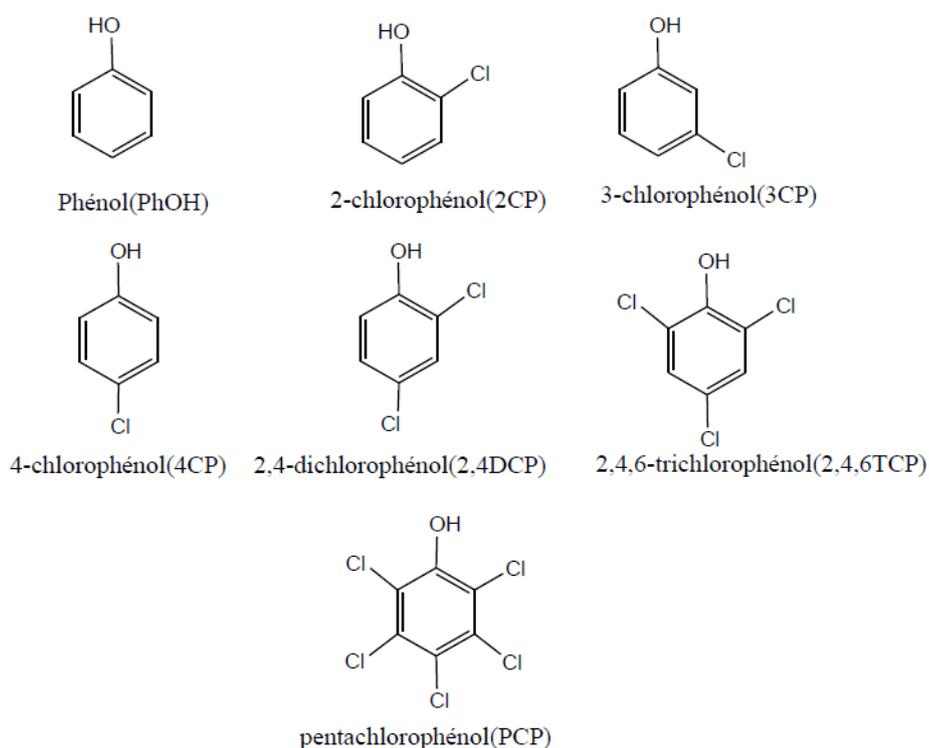


Figure I.1 : Structure des chlorophénols. [5]

### **I.3.1.1. UTILISATION**

#### **I.3.1.2.1. LE PHENOL (PhOH)**

Le phénol est utilisé dans l'industrie des matières plastiques, des fibres synthétiques, du raffinage du pétrole, dans l'industrie pharmaceutique et dans la fabrication des détergents et des pesticides.

#### **I.3.1.2.2. MONOCHLOROPHENOLS (MCP)**

Ce sont tous des antiseptiques, le 4-chlorophénol par exemple est un précurseur de synthèse du 2-benzyl-4-chlorophénol employé comme germicide.

#### **I.3.1.2.3. DICHLOROPHENOLS (DCP)**

Le 2,4-dichlorophénol est un agent antimite, un antiseptique et un germicide. Il peut former, avec l'acide chloroacétique, l'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique qui est un herbicide.

#### **I.3.1.2.4. TRICHLOROPHENOLS (TCP)**

Ils se présentent sous forme de flocons à forte odeur de phénol; ils sont très peu solubles dans l'eau, mais solubles dans de nombreux solvants organiques comme l'acétone, l'éthanol, etc. Le 2,4,5-trichlorophénol est un fongicide et un bactéricide utilisé pour le traitement du bois.

#### **I.3.1.2.5. TETRACHLOROPHENOLS (TeCP)**

Les tétrachlorophénols sont des fongicides, des insecticides et des bactéricides utilisés pour le traitement du bois.

#### **I.3.1.2.6. PENTACHLOROPHENOLS (PCP)**

Le pentachlorophénol est le plus utilisé de tous. C'est un insecticide, un fongicide, un herbicide et un produit de traitement très efficace pour le bois et des produits à base de bois ou de cellulose (pâte de bois, amidon, colles, tissus, etc) [7].

### **I.3.2. GENERALITE SUR LES COMPOSES NITROAROMATIQUES (CNAr)**

Les composés nitroaromatiques (CNAr) sont largement distribués dans l'environnement en raison de leur utilisation étendue comme herbicides, fongicides, insecticides, explosifs, et précurseurs pour des colorants et des plastifiants [8]. Les CNAr peuvent provoquer l'écotoxicité, mutagénicité, carcinogénèse, immunotoxicité, toxicité reproductrice et tumeurs de l'appareil urinaire [9,10].

Plusieurs nitroaromatiques sont bioactifs pour produire des carcinogènes et des promutagènes une fois métabolisés dans le foie et/ou dans l'intestin par la flore microbienne

[42]. Habituellement, ils sont mal dégradés dans les systèmes de traitement biologiques conventionnels, mais peuvent l'être par adsorption sur le charbon actif.

Parmi les mononitrophénols, le para-nitrophénol, méta-nitrophénol et orthonitrophénol.

- p-NP, aussi connu sous le nom de 4-nitrophénol (4-NP)
- o-NP, aussi connu sous le nom de 2-nitrophénol (2-NP)
- m-NP, connu sous le nom de 3- nitrophénol (3-NP)

Les pesticides ainsi que les teintures et les produits pharmaceutiques contiennent aussi des produits organiques très dangereux qui rentrent dans leur fabrication ou qu'ils se forment après leur dégradation tels que le 4-nitrophénol [12].

### I.3.3. L'ORIGINE ET LA TOXICITE DES NITROPHENOLS

Les nitrophénols sont des CNAr nocifs. Ils peuvent être des intermédiaires environnementaux de transformation des herbicides phénoliques. L'exposition aux nitrophénols peut causer des effets néfastes aux algues et aux organismes aquatiques.

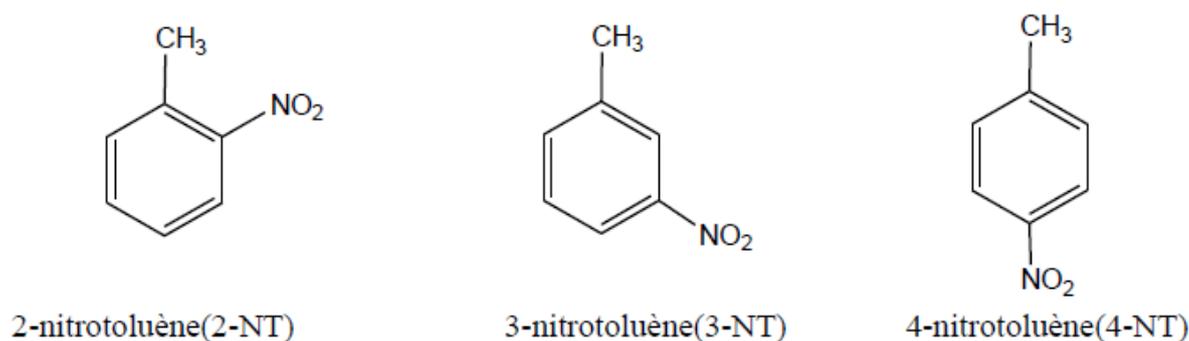
La biodégradation de ces composés n'empêche pas leur accumulation dans le sol et les eaux souterraines pendant les mois d'hiver, ce qui peut endommager le développement des plantes pendant le printemps. Une voie alternative de transformation des nitrophénols dissous dans les eaux de surface est représentée par certains processus photochimiques dont la photolyse [13].

### I.4. PRESENTATION DES NITROTOLUENES

Le nom de toluène dérive du nom plus ancien toluol qui fait référence à l'extrait de tolu, un extrait aromatique de l'arbre tropical *Myroxylon balsamum* duquel il a été extrait pour la première fois. On doit ce nom au chimiste Suédois Jöns Jacob Berzelius. Sa synthèse fut découverte par Rudolf Fittig.

Le toluène, également appelé méthylbenzène ou phénylméthane est un hydrocarbure aromatique qui se présente sous la forme d'un liquide transparent, très répandu et utilisé comme produit de départ industriel ou comme solvant. Il dissout un grand nombre d'huiles, graisses, résines (naturelles ou de synthèse). Il a une odeur caractéristique (type dissolvant pour peinture) rappelant celle, douceâtre, du benzène apparenté [14].

Le nitrotoluène est un composé aromatique de formule brute  $C_7H_7NO_2$ , obtenu par nitration du toluène. Il existe 3 isomères de ce composé :



**Figure II.2 :** Structure des nitrotoluènes. [14]

Il s'agit d'un intermédiaire de la synthèse du trinitrotoluène obtenu par la nitration du toluène avec de l'acide nitrique catalysé par de l'acide sulfurique.

Le 2-nitrotoluène est principalement un intermédiaire réactionnel dans la production d'autres composés, particulièrement l'*o*-toluidine et le 2,4-dinitrotoluène qui sont eux-mêmes utilisés pour la production des produits agrochimiques (pesticides, tels que le métolachlore), de produits en caoutchouc, des explosifs (TNT) et des pigments.

Le 4-nitrotoluène se décompose en chauffant fortement, produisant des fumées toxiques d'oxydes d'azote. Il réagit violemment avec les oxydants forts et l'acide sulfurique ainsi qu'avec le feu et présente des risques d'explosion. Le 4-nitrotoluène attaque certaines matières plastiques, le caoutchouc et certains revêtements.

Il est irritant pour les yeux et la peau. Il peut avoir des effets sur le sang, entraînant la formation de méthémoglobine, les effets pouvant être retardés.

Une exposition prolongée peut avoir un impact sur le sang et le foie [15,16].

## I.5.CONCLUSION

Les composés organiques aromatiques sont des matériaux importants dans les industries chimiques. Ils sont généralement utilisés comme matières premières et souvent aussi en tant que solvant dans divers procédés de fabrication. Ils sont classés comme agents inflammables, toxiques, cancérigènes, et / ou mutagènes, et leur présence dans les flux d'eau, même à de faibles concentrations constitue une préoccupation environnementale majeure. [17]

L'élimination des polluants organiques des flux d'eau est essentielle pour assurer la sécurité des approvisionnements en eau. Des efforts considérables ont été consacrés dans ce sens.

Plusieurs méthodes de traitement des eaux de rejets ont été proposées et développées dont le plus largement utilisé est le procédé d'adsorption. [1]

## Références bibliographiques

- [1] M. Jaoui, Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des chlorophénols et des nitrophénols en solution Aqueuse, Thèse de doctorat, Université de Metz, 1998.
- [2] Jeannot, R., Lemièrre B., Chiron S. Augustin F. & Darmendrail D., Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement. France, 2000.
- [3] D.C. Dobbins, J. Thornton-Manning, D.D. Jones & T.W. Federle, Mineralization potential for phenol in subsurface soils, *Journal of Environmental Quality*, 16 (1987) 54–58.
- [4] C. Boucheseiche, E. Cremille, T. Pelte & K. Pojer, Pollution toxique et écotoxicologique : notions de base. Guide technique N°7. Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse, Montpellier (France), 2002.
- [5] Chlorinated Phenols: Criteria for Environmental Quality. National Research Council of Canada, NRC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, NRCC No. 18578; NRCC Publications: Canada, 1982.
- [6] Li. Wenhong, Y. Qinyan, T. Peng, M. Zuohao, G. Baoyu, L. Jinze, X. Xing, Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge, *Chemical Engineering Journal* 178 (2011) 197– 203.
- [7] R.M Stephenson, S. Malanowski, *Handbook of the Thermodynamics of organic Compounds*: Elsevier, New York, 1987.
- [8] Y. Du, M. Zhou, L. Lei, Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process, *Journal of Hazardous Materials B136* (2006) 859–865.
- [9] Z. G. Pei, X. Q Shan, B Wen, S. Zhang, L. Yan, S. U. Khan, Effect of copper on the adsorption of p-nitrophenol onto soils, *Environmental Pollution* 139 (2006) 541-549.
- [10] D. Sreekanth, D. Sivaramakrishna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Thermophilic degradation of phenolic compounds in lab scale hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactors, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 1532-1539.
- [11] N. S. Wan, J. D. Gu, Y. Yan, Degradation of p-nitrophenol by *Achromobacter xylosoxidans* Ns isolated from wetland sediment, *International Biodeterioration & Biodegradation* 59 (2007) 90-96.
- [12] Ö. Aktas, F. çegen, Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 956-961.

- [13] A. Albinet, C. Minero, D. Vione, UVA irradiation induces direct phototransformation of 2,4-dinitrophenol in surface water samples, *Chemosphere* 80 (2010) 759-763.
- [14] Juanito V. Parales, Ashwani Kumar 1, Rebecca E. Parales, David T. Gibson, Cloning and sequencing of the genes encoding 2-nitrotoluene dioxygenase from *Pseudomonas* sp. JS42, *Gene* 181 (1996)57-61.
- [15] S. Ramalingam, S. Periandy, M. Govindarajan, S. Mohan, FTIR and FTRaman spectra, assignments, ab initio HF and DFT analysis of 4-nitrotoluene, *Spectrochimica Acta Part A* 75 (2010) 1308–1314.
- [16] K. June Dunnick, T. Leo Burka, J. Mahler, R. Sills, Carcinogenic potential of onitrotoluene and p-nitrotoluene, *Toxicology* 183 (2003) 221-234.
- [17] S.L. Ng, C.E. Seng, P.E. Lim , Quantification of bioregeneration of activated carbon and activated rice husk loaded with phenolic compounds, *Chemosphere*, 75 (2009) 1392–1400.



# *Chapitre II*

*Phénomène d'adsorption*



## **II.1. L'ADSORPTION**

### **II.1.1. Introduction**

Les phénomènes d'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785. La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre, pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. C'est au début du 20<sup>ème</sup> siècle que les techniques d'adsorption se sont développées, grâce aux connaissances scientifiques accumulées dans ce domaine.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications.

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations. [1]

### **II.1.2. Généralités sur l'adsorption**

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. [2]

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide.

Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Il est spontané et provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types distincts d'adsorption : la chimisorption et la physisorption. [3]

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase. [4]

### II.1.3. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

- Adsorption physique (physisorption).
- Adsorption chimique (chimisorption). [5]

#### II.1.3.1. Adsorption physique ou physisorption

Physisorption ou adsorption de Van Der Waals résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules. Elle met en jeu des interactions faibles, telles que les forces d'attraction de type Van Der Waals et les forces d'interaction électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et la surface adsorbante peut être recouverte d'une ou de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ/mole. [5]

#### II.1.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. [6]

### II.1.4. Le mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. **La figure II.1** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide. [7]

1. **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide.

2. **Diffusion interne** : les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.
3. **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide. [8]

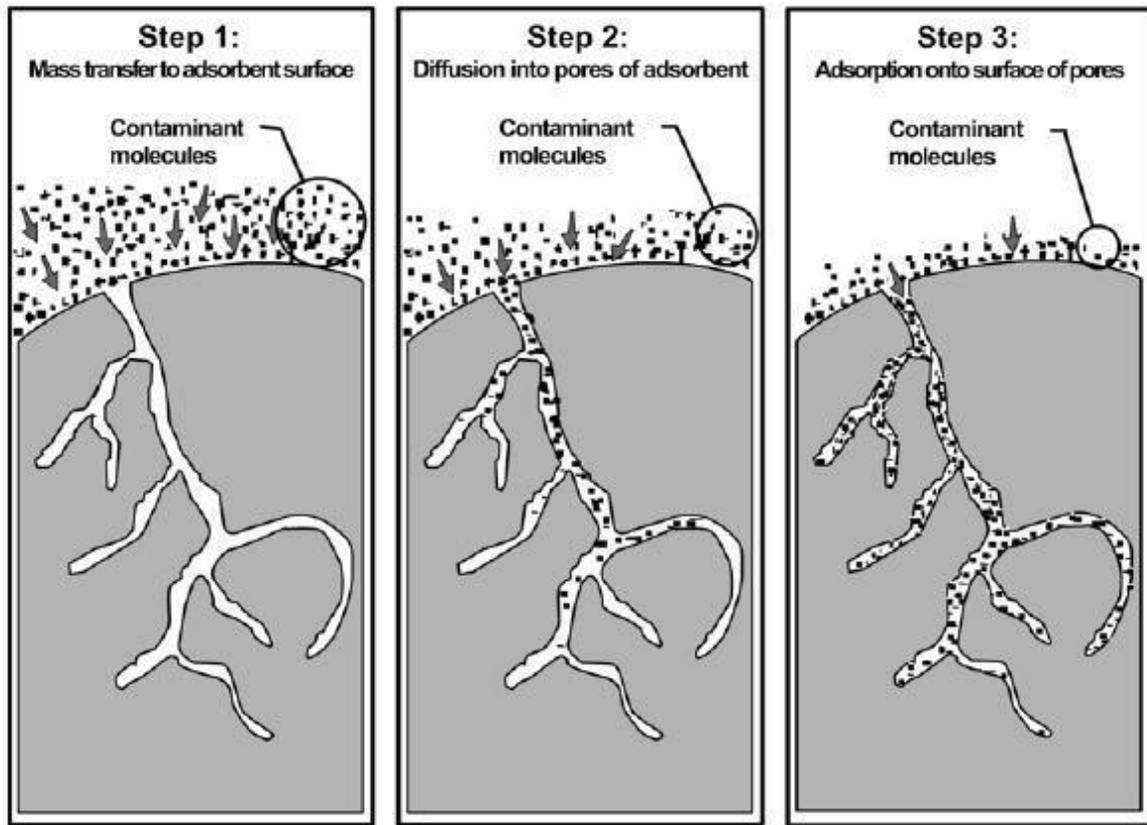


Figure III.1 : Mécanisme d'adsorption [8]

### II.1.5. Paramètres affectant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : [9]

**II.1.5.1. Surface spécifique**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption.

Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, de la surface des crevasses, des marches, des pores et autres imperfections de surface. Elle dépend aussi de la taille des solides (adsorbant). Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée. [9]

**II.1.5.2. pH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. [10]

**II.1.5.3. La masse de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide/solide optimal est recommandé. [11]

**II.1.5.4. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée**

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à adsorber (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.

Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction).

La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption. [10]

**I.1.5.5. Température**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). [10]

### II.1.6. Adsorption en système batch

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et au coefficient de diffusion dans les pores. [11]

#### II.1.6.1. Les isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de relations non cinétiques  $q_e = f(C_e)$ , que l'on nomme isothermes.

En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C^0$  et la concentration finale du soluté  $C$ . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre  $q_e$  est donnée par l'équation suivante : [12]

$$q_e = (C^0 - C_e) V/m \quad \text{II.1}$$

Avec :

$q_e$  : quantité adsorbée ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

$V$  : volume de la solution (l).

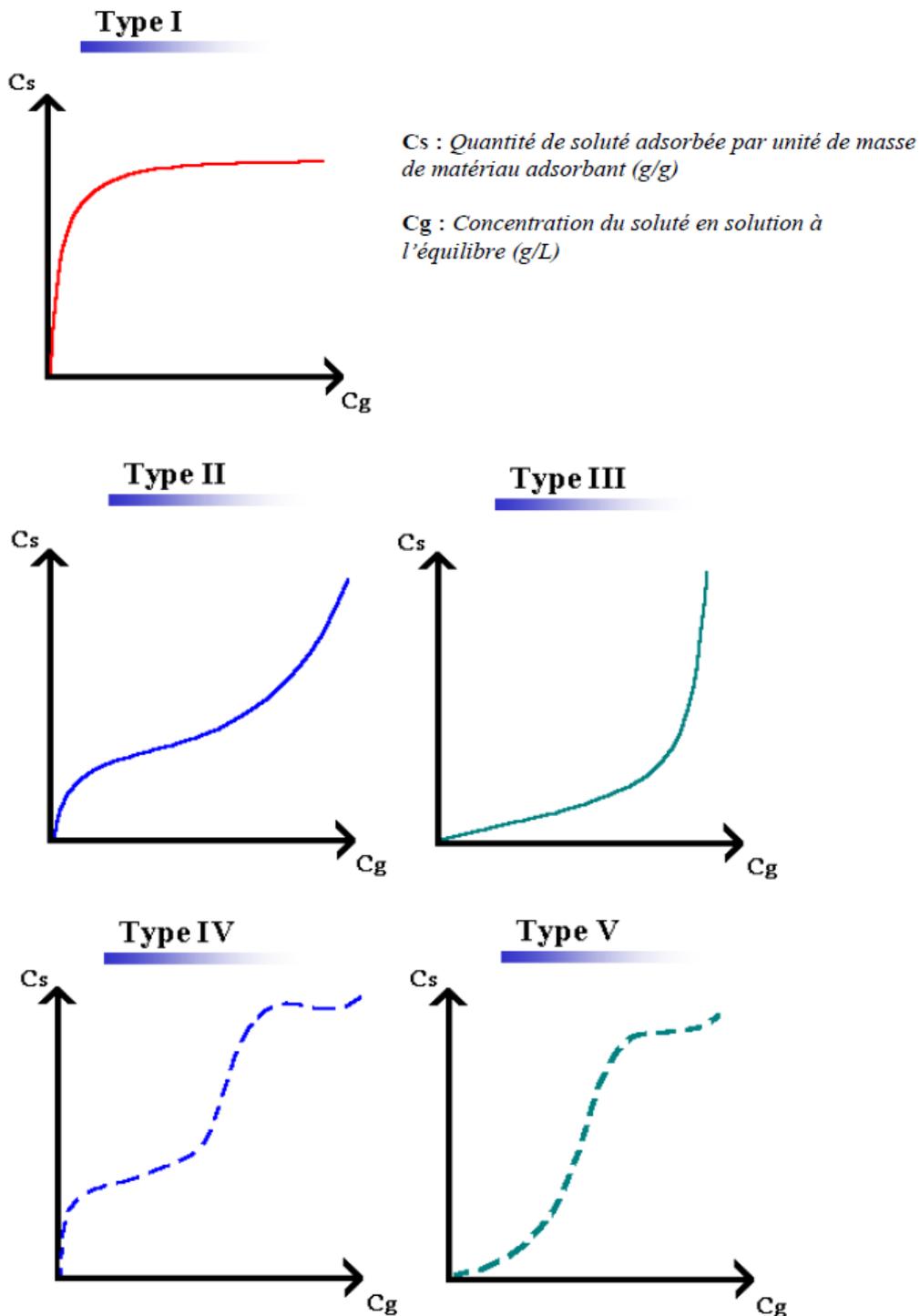
$m$  : masse d'adsorbant (g).

$C^0$  : concentration initiale de l'adsorbat ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

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

La capacité d'adsorption est en fonction de la concentration, de la nature du produit à adsorber, de la température, de l'humidité relative ainsi que de la structure poreuse de l'adsorbant.

De façon générale, les isothermes d'adsorption peuvent être classées selon le profil en cinq types décrits par Brunauer, Deming, Teller dès 1940 et illustrés sur la (**Figure II.2**).



**Figure II.2 :** Classification des isothermes d'adsorption. [12]

Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas d'adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

Les isothermes de type II et III sont observées avec des adsorbants ayant des distributions larges des tailles des pores et une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

Enfin, les isothermes de type V traduisent l'existence d'interactions intramoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. [13]

### II.1.6.2. Classification principales d'isothermes

Gilles et coll. en 1974 ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées. Ces classes sont représentées sur la Figure 21. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes : [14]

- la forme de l'isotherme.
- l'existence de paliers sur les isothermes.
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire).
- l'orientation des molécules adsorbées.

#### II.1.6.2.1. Les isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution  $K_d$  ( $\text{l.kg}^{-1}$ ) elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores. [15]

#### II.1.6.2.2. Les isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [14]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant. [15]

#### II.1.6.2.3. Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut

pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique. [16]

#### II.1.6.2.4. Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative. [16]

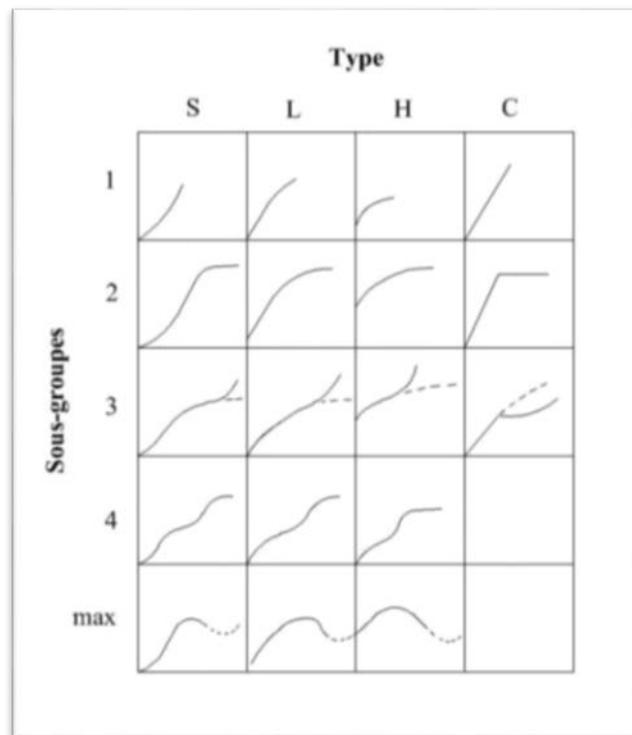


Figure II.3 : Classes des isothermes d'après Gilles et al. [16]

#### II.1.6.3. Modélisation des isothermes concaves

##### II.1.6.3.1. Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir traite l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé comme linéaire, réversible, et réaction chimique monocouche. Développée par I. Langmuir en 1915, cette équation est une équation relativement simple qui suppose que la surface de l'adsorbant est complètement homogène, et que chaque "site" de l'adsorbant peut se lier à un maximum d'une molécule de l'adsorbé, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules de l'adsorbé. Le modèle d'adsorption de Langmuir peut être exprimé sous la forme suivante [17]

$$q_e = \frac{Q_q K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{II.2}$$

Où :

$q_e$  : charge d'équilibre sur l'adsorbant (**mg/g**).

$Q_0$  : capacité d'adsorption ultime de l'adsorbant (**mg/g**).

$K_L$  : énergie relative d'adsorption, également connue sous le nom de constante d'équilibre –typiquement déterminé empiriquement (**L/mg**), aussi appelé **b**.

$C_e$  : Concentration d'équilibre dans le flux de déchets (**mg/L**).

Les avantages de l'équation de Langmuir comprennent la simplicité et l'applicabilité à un large éventail de données. Les limites du modèle comprennent l'hypothèse de monocouche, la réversibilité de la liaison et les taux d'absorption constants [17].

### II.1.6.3.3. Isotherme Freundlich

L'équation de Freundlich est un modèle logarithmique dérivé empiriquement qui tente de tenir compte des effets des divers niveaux d'énergie d'adsorption. Le modèle suppose que le nombre de sites associés à une énergie libre d'adsorption particulière diminue de façon exponentielle à mesure que le niveau d'énergie libre augmente. Le modèle d'adsorption de Freundlich peut être exprimé sous la forme suivante [18]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{II.3}$$

Où :

$q_e$  : charge d'équilibre de l'adsorbant (**mg/g**).

$K_F$  : la capacité d'adsorption à la concentration unitaire (**mg/g**) (**L/mg**)<sup>1/n</sup>

$1/n$  : intensité d'adsorption  $\beta$  généralement déterminée empiriquement, et parfois notée comme (sans dimension).

$C_e$  : concentration d'équilibre dans le flux de déchets (**mg/L**).

### II.1.7 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides. [19]

### II.1.7.1. Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{II.4}$$

Où :

**q<sub>e</sub>** et **q<sub>t</sub>** représentent respectivement la capacité d'adsorption (en **mg/g**) à l'équilibre et à temps **t**.

**t** est le temps (en **min**)

**k<sub>1</sub>** est la constante de vitesse d'adsorption (en **g/mg.min**).

Après intégration de l'équation (II.4) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales : [20]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 \cdot t \quad \text{II.5}$$

### II.1.7.2. Modèle du pseudo-second ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{II.6}$$

Où :

**q<sub>e</sub>** et **q<sub>t</sub>** représentent respectivement la capacité d'adsorption (en **mg/g**) à l'équilibre et à un temps **t**.

**t** : est le temps (en **min**).

**k<sub>2</sub>** : est la constante de vitesse d'adsorption (en **g/mg.min**).

Après intégration de l'équation (II.6) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante : [21]

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{II.7}$$

## II.2. CHARBON ACTIF

### II.2.1. Généralité

Le charbon actif est un grand nom de famille de la matière n'ont pas une structure chimique spécifique, types connus de charbon actif, certains d'entre certaines de leurs

propriétés ou caractéristiques adsorption propriétés catalytiques, Selon le Environmental Protection Agency des États-Unis rapport (États-Unis - EPA). [22]

En 1991, et en 1995, que l'adsorption sur la surface du charbon actif est la meilleure technologie disponible pour répondre à chacune des eaux souterraines, l'eau de surface des composés suivants : les solvants organiques, les hydrocarbures polycycliques, les chlorures des phénols, des pesticides, des polluants dissous des métaux lourds.

Les charbons actifs ont une caractéristique essentielle qu'est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquent, ces derniers constituent les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. [23]

### **II.2.2. Origine de fabrication du charbon actif**

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers [24]

Il est l'un des premiers matériaux adsorbants utilisé à grande échelle. L'utilisation du charbon remonte à l'antiquité. Dans le cadre de la médecine et du traitement des odeurs, les propriétés d'adsorption des charbons actifs ont été utilisées par les Égyptiens dans les années 1550 avant Jésus Christ. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable, la pétrochimie, l'agroalimentaire. [25]

### **II.2.3. Procèdes de fabrication du charbon actif**

Les procédés industriels de production de CA comportent généralement deux (02) étapes : la carbonisation et l'activation.

#### **II.2.3.1. Carbonisation**

La carbonisation est la décomposition thermique (pyrolyse) des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène) La microstructure de base se développe vers 500°C, mais les pores ainsi formés contiennent divers produits de décomposition. Elle est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant

une grande capacité d'adsorption, car elle donne des produits ayant une structure poreuse rudimentaire ne leur permettant pas d'être utilisés comme adsorbants sans une activation supplémentaire. [26]

### **II.2.3.2. Activation**

L'activation permet de développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique. [26]

#### **II.2.3.2.1. L'activation physique**

Permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO<sub>2</sub>, ou encore d'un mélange de ces gaz. Les propriétés adsorbantes finales du CA dépendent du gaz oxydant, de sa concentration, de la température, de sa durée d'activation, de la quantité et de la nature des phases minérales présentes dans le CA, mais aussi de la nature des additifs inorganiques ajoutés durant l'activation. En effet, au cours de l'activation les atomes de carbone à valence non saturée créés en bordure des feuillets pendant la carbonisation réagissent avec des hétéroatomes tels que l'oxygène, hydrogène, l'azote et le soufre pour former différents groupements fonctionnels de surface. [26]

#### **II.2.3.2.2. L'activation chimique**

Est un autre procédé d'obtention du charbon actif. Elle consiste à imprégner le matériau de départ dans une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, soude...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C sous une atmosphère inerte ; ces températures sont inférieures puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydisperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur. [27]

## II.2.4. Les différentes formes du charbon actif

Il existe des différences utilisations du charbon actif est de plus en plus variée (purification, dépollution, décoloration, récupération, protection, extraction..).

Cette diversité accepte la diversité sous forme de charbon actif. En fonction des contextes d'applications envisagées et de la granulométrie, on distingue : les charbons actifs en poudre (CAP), les charbons actifs en grains (CAG) les charbons actifs en billes (CAB) et les charbons actifs en tissu (CAT). [28]

### II.2.4.1. Les charbons actifs en poudre (CAP)

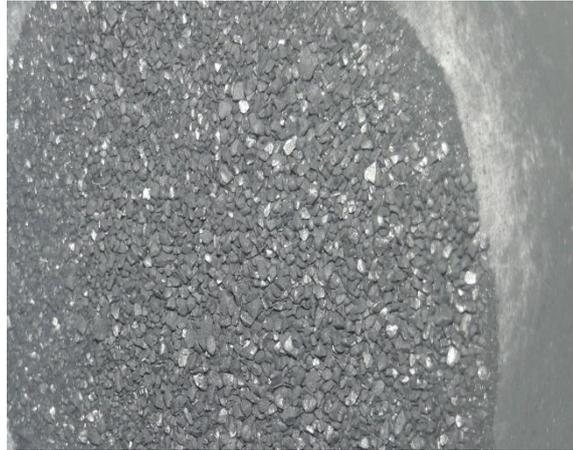
Ils sont caractérisés par une granulométrie de 20 $\mu$ m, des pores mesoporeux et une surface spécifique d'environ 658 m<sup>2</sup>/g Les CAP sont destinés en général aux traitements en phase aqueuse. On les mélange avec le produit à purifier, la dose à employer variant suivant les cas. Ils sont récupérés, après utilisation, par filtration ou décantation [29]



**Figure II.4 :** Type de charbons actifs à poudre CAP [30]

### II.2.4.2. Les charbons actifs en grain (CAG)

Les CAG ont une granulométrie comprise entre 0,3 et 0,5 mm à pH acide et une surface spécifique d'environ 550 m<sup>2</sup>/g, Ils sont aussi bien utilisés en phase gazeuse (désodorisation d'un gaz, récupération de vapeurs de solvants, dépollution) [29]



**Figure II.5** Type de charbon actif granulaire CAG [30]

#### **II.2.4.3. Les charbons actifs en tissu (CAT)**

Ils trouvent leur utilisation principale en phase gazeuse (séparation de gaz rares). Ils pourraient également, en phase liquide, servir à la récupération d'un solvant ou à l'extraction de l'or d'un minerai pauvre ou la caféine du café. Les limites d'utilisation des CAT se situent au niveau des risques de déchirement pour des débits de fluide élevés. Il faut toutefois signaler que les charbons actifs ne sont pas les seuls matériaux à présenter une structure poreuse propice à l'adsorption, on peut aussi utiliser les argiles et les zéolithes. [29]

#### **II.2.5. Utilisation de charbon actif**

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [31] :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. [31].
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du Charbon Actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales, ..)
- L'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Enfin, il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par [31] :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à l'autre procédé de traitement telle que la biodégradation.

### **II.3. CONCLUSION**

L'adsorption est un phénomène qui se produit quand une surface solide (adsorbant l'adsorbant le plus connue est le Charbon actif) est exposée à un gaz/liquide (adsorbat généralement l'eau comme liquide). Ce phénomène est représenté par des isothermes d'équilibre (Freundlich, Langmuir, BET,..) dont le but est d'indiquer la relation entre la concentration à l'équilibre d'adsorbat et la quantité adsorbée sur la surface. [32]

L'adsorbant le plus connu et le plus utilisé est le charbon actif, qui est d'origine végétale, avant de l'utilisé comme matériau adsorbant il est activé puis carbonisé.

Le charbon actif obtenu est utilisé généralement dans les traitements des eaux usées (spécialement dans l'élimination des colorants). [32]

## References

- [1] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin\*, Adsorption by Powders and Porous Solids, Elsevier Ltd, Second edition 2014, page 06
- [2] El Azzouzi., préparation des composites bentonite-dérives de p4vp : application à la rétention des colorants textile, 1999.
- [3] G. Crini., Badot, P.-M., et Morin-Crini, N., Traitement des eaux par du chitosane intérêts, méthodes et perspectives. Technologies de l'eau, RE 126, 2009, p 1-13.
- [4] T. Daoud, Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue Hassan Badi, El-Harrach –Alger, 2007.
- [5] M. Kaustubha, Das D., BISWASOU M.N., Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation, Chemical Engineering Journal, vol 115, 2005, p 121–131.
- [6] R. Calvet, Terce M., Arvieu J.C., Ann. Agron 31, 1980, p 385-427.
- [7] N. Oubagha. « Decontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique », Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2011, P37.
- [8] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire<sup>1</sup>, 55, (1998), 80-115.
- [9] F. Edeline, " L'épuration physico-chimique des eaux ", (Théorie et technologie, 4ème Edition, CEBEDOC. SPRI), Liège, 1998.
- [10] A. B. Petriciolet, D. I. M. Castillo & H. E. R. Àvila, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Ed, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2017.
- [11] Q. Riaz, R.Abdul Hammed.A; study of adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions; J Chem: 26 (2002), 357-361.
- [10] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W.C. Wong, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, Journal of Colloid and Interface Science, V 291, 2005 , p 588-592.
- [12] E. ERRAIS, Réactivité de surface d'argiles naturelles –Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg (UMR 7517), 2011.
- [14] F. EDELINE L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.

- [15] G. LIMOUSIN, GAUDET J.P, CHARLET L, SZENKNET S, BARTHÈSE V, et KRIMISSA M, Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, vol. 22, 2007, pp 294-275.
- [16] N. NAIB Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [17] E. Robert Alley, Water Quality Control Handbook, 2nd ed, McGraw-Hill Companies, USA, 2007.
- [18] J. Deboer H., Lippens B.C., Studies on pore system in catalysts III. Pore-size distribution curves in aluminium oxide systems, Journal of catalysis, V3, 1964, p 38-43.
- [19] D. Guignard, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, Paris, 1992.
- [20] L. Mohamed et al, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline, Environ. Sci, 61049-1059, 2015.
- [21] G. Ozgul et al, Préparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia rigida by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, Applied surface science, 253 11 4843-4852, 2007.
- [22] C. Colin -Cruz, A., Barrera Cruz, A., Barrera Cruz, A., Barrera -Diaz, C., Jiménez Maleon, M.C.M., Cheick Fall. 2003 Activated Carbon from Sewage Sulldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4
- [23] F. Rodriguez-Reinoso F, Molina Reinoso F, Molina Reinoso F, Molina-Sabio M Sabio M Sabio M. 1992 1992 1992. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation
- [24] F. Rodriguez-Reinoso, Molina-Sabio M. 1998. Textural and chemical characterization of micro porous carbons. Advances in Colloid and Interface Science 76-77: 271-294.
- [25] T. Ferreira d'Oliveira (2011). Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université d'OLEANS. Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/ charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Ch.1 p36.
- [26] C. AYRAL, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE. Thèse pour obtenir le grade de DOCTORAT Ch.1 p8 et 9, avril 2009.

- [27] C. Manole Creanga (2007). Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE ; procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). pA
- [28] C. AYRAL, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE. Thèse pour obtenir le grade de DOCTORAT Ch.1, avril 2009.
- [29] Z. MVE Mexent, Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette. Thèse pour obtenir le grade de MASTER D'Université des Sciences et Techniques de Masuku. Ch.1 2012.
- [30] F. Çeçen and Özgür Aktaş. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment Integration of Adsorption and Biological Treatment. Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH Co.KGaA. Weinheim, Germany. 2012.
- [31] D. Mémento Technique de l'eau, 9<sup>ème</sup> édition Degrement Suez, Paris, France, 1989.
- [32] R. Reinoso F, Molina-Sabio M. 1998. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77: 271-294.



# *Chapitre III*

*Etude expérimental (exemplaire)*



### **III.1. Introduction**

Ces dernières années, la protection de l'environnement naturel, en particulier la qualité de l'eau, est devenue une préoccupation mondiale majeure.

De nombreuses activités industrielles consomment de grandes quantités d'eau et certaines d'entre elles, en particulier les industries du textile, du papier, du plastique, du charbon, de l'alimentation, de la pétrochimie, de la pharmacie et des colorants, rejettent des effluents contenant divers produits chimiques, dont la plupart sont toxiques pour l'homme et nocifs pour l'environnement.

Les nitrotoluènes sont utilisés dans la fabrication de teintures, d'explosifs, de toluidines et d'acides nitrobenzoïques ainsi que dans la formulation de détergents et d'agents de flottation, le P-nitrophénol est un intermédiaire chimique pour la conservation du cuir.

L'adsorption est souvent utilisée pour traiter les eaux usées en raison de l'élimination efficace des micropolluants organiques et de considérations économiques. L'efficacité de cette technique est principalement basée sur la qualité des matériaux adsorbants utilisés.

Le charbon actif est souvent utilisé pour traiter les eaux usées et constitue un moyen efficace de réduire les émissions de gaz à effet de serre adsorbant, en particulier des polluants organiques, grâce à une surface spécifique élevée et une affinité chimique contrôlée.

Cependant, pour réduire le coût du processus de traitement de l'eau, des études systématiques ont été menées pour développer des matériaux moins chers comme adsorbants alternatifs.

De nombreux chercheurs ont récemment étudié la faisabilité de la conversion des sous-produits et des déchets agricoles en charbon actif, ces matériaux sont disponibles localement en abondance et sont intéressants tant sur le plan économique qu'environnemental car ils peuvent être obtenus facilement et comprennent des matières premières renouvelables telles que les coquilles de noix de coco, les épis de maïs, le noyau d'abricot, le noyau d'olive, la peau de banane, les cerises à noyau, les noyaux de dattes, la peau d'orange, le marc de café et la peau de pamplemousse.

On trouve comme exemple de notre étude, le travail du **Mme Chahrazed DJILANI** en 2012 intitulé « **Possibilités d'élimination de polluants organiques contenus dans les eaux de rejets industriels** » sur une thèse en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat en sciences**, Soutenue le 25 Décembre 2012, au niveau de **L'Université 20 Août 1955-Skikda**.

L'objectif de leur travail était d'évaluer l'efficacité des charbons actifs préparés à partir de déchets agricoles tels que le marc de café (CCG), les pelures d'orange (COP) et les graines de melon (CMS) pour l'élimination des micropolluants organiques communément présents dans les résidus agricoles et les effluents industriels.

Elle a fait la transformation de trois déchets lignocellulosiques (**Figure III.1**), avec des techniques de préparation simplifiées, une carbonisation suivie d'une activation chimique, sous différentes conditions afin d'optimiser la capacité d'adsorption du matériau final



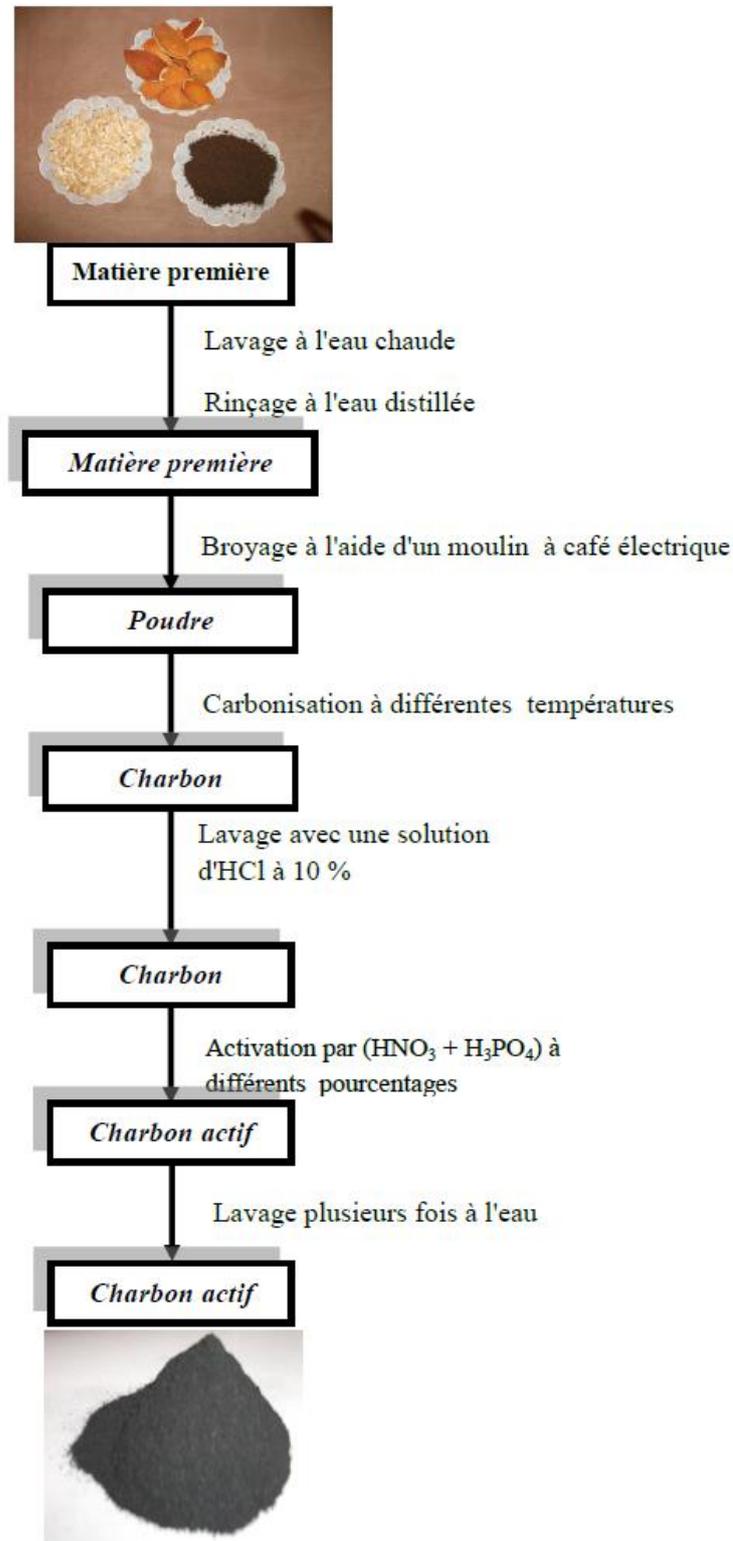
**Figure III.1** : Déchets des pépins de melon, marc de café et les écorces d'orange.

## III. 2. Matériels et méthodes

### III.2.1. Préparation des charbons actifs

Les écorces d'orange, obtenus à partir de fruits sains, sont bien lavées afin de supprimer les points noirs puis séchées à l'air libre. Le marc de café est lavé plusieurs fois à l'eau chaude jusqu'à obtention d'une eau de lavage limpide, bien essoré puis étalé sur une surface propre afin de sécher à l'air libre. Les pépins de melon sont récupérés à partir de fruits sains, lavés abondamment à l'eau, étalés sur plan propre et séchés à l'air libre. Les matières premières

parfaitement sèches sont finement broyées puis réduites en charbons en subissant les transformations physiques et chimiques indiquées sur le schéma suivant :



**Figure III.2 :** Schéma synoptique des différentes étapes de préparation du charbon actif à partir des déchets lignocellulosiques.

### III.2.2. Les conditions de la carbonisation

Les conditions opératoires de l'étape de carbonisation des différentes matières lignocellulosiques : écorces d'oranges (**EO**), marc de café (**MC**) et pépins de melon (**PM**), optimisées sont présentées dans le **Tableau III.1** :

**Tableau III.1** : Conditions opératoires de la carbonisation.

Matériau	EO	MC	PM
Température de carbonisation (°C)	550	550	600
Temps de carbonisation (h)	1	1	2
Rendement de carbonisation (%)	29.18	29.46	31.75

Les résultats de la carbonisation, présentés ci-dessus, exprimés en pourcentages massiques montrent que le meilleur rendement obtenu pour les écorces d'orange et le marc de café est de 29,18 % et 29,46%, respectivement, au bout de 1 heure de pyrolyse à 550 °C et de 31,75 % pour les pépins de melon, au bout 2 heures de pyrolyse à 600 °C.

Elle constate que l'augmentation de la température de l'étape thermique réduit le rendement massique de chaque matériau. Dans leur cas, ce rendement reste supérieur à 24%, et se situe dans la fourchette des rendements obtenus dans différents travaux similaires utilisant la voie thermique ou thermo-chimique, mais en partant d'autres précurseurs lignocellulosiques.

Beaucoup d'auteurs affirment qu'à cette température optimisée, le matériau acquiert une structure de charbon et rendent compte qu'à partir de 400 °C, le matériau perd déjà quasiment la totalité des composés volatils qu'il contenait.

### III.2.3. LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

Le **tableau III.2** présente plusieurs paramètres physico-chimiques caractérisant les matériaux produits.

**Tableau III.2** Caractéristiques principales des charbons actifs.

Precursor	COP	CCG	CMS
Carbonisation temperature (°C)	550	550	600
Carbonisation time (h)	1	1	2
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> impregnation (wt.%)	50	50	50
pH	6.31	6.13	6.10
Humidity (%)	2.93	4.03	2.84
Apparent density (g/mL)	0.49	0.53	0.52
Ash (%)	3.94	3.49	2.47
Porosity (mg/g)	0.47	0.45	0.41
BM (mg/g)	182.7	206.5	194.6

Le pH de la surface du charbon actif a été déterminé en plaçant 0,5 g du matériau dans 50 ml d'eau distillée, dont le pH était d'environ 6,5. La solution a été agitée pendant 24 heures, puis le pH a été mesuré.

La capacité d'adsorption des charbons actifs a été déterminée à l'aide de l'indice de bleu de méthylène (MB). Cet indice correspond à la masse de MB exprimée en milligrammes adsorbée par 1 g de charbon actif à température ambiante constante. Les essais d'adsorption du MB ont été effectués en utilisant 0,300 g de charbon actif avec 100 ml de la solution aqueuse contenant 1000 mg/L de MB.

La solution a été agitée pendant 24 heures à température constante. Après séparation par filtration du charbon actif, la concentration résiduelle de MB a été mesurée à 660 nm par un spectrophotomètre UV-1700 de Shimadzu.

La teneur en cendres du charbon actif a été déterminée selon la norme ASTM D3174-73. Tout d'abord, un échantillon de 2 g a été séché pendant 12 h dans un four. Ensuite, il a été placé dans un creuset dans un four pendant une demi-heure à 500 °C et ensuite pendant 4 h à 800 °C. Immédiatement après l'incinération, le creuset a été refroidi à l'air dans un four et a ensuite été placé dans un dessiccateur pendant 30 minutes. Le taux de cendres (%) a été obtenu à l'aide de l'équation

$$T.C(\%) = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} \times 100 \quad \text{III.1}$$

Où :

P1 : poids de la capsule vide en (g).

P2 : poids de la capsule contenant l'échantillon avant incinération en (g).

P3 : poids de la capsule contenant l'échantillon après incinération en (g).

La porosité a été déterminée par la méthode volumétrique, qui consiste à remplir un cylindre calibré avec un volume V1 de charbon actif (masse m1) et de solvant (méthanol) jusqu'à atteindre un volume V2 (masse totale m2). La porosité de l'adsorbant a été calculée en utilisant la densité du solvant.

L'analyse thermogravimétrique (TGA/DTG) permet d'enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon dont la température augmente de façon linéaire. L'appareil utilisé était un TGA V5.4A de TA Instruments.

L'évolution thermique des matières premières a été suivie par une analyse thermogravimétrique (TGA) à partir de la température ambiante jusqu'à 600 °C. L'échantillon à analyser avait une masse d'environ 20 mg.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour visualiser la morphologie des matières premières et des matériaux préparés. Le MEB (HITACHI S-2360 N) a été utilisé, et la distribution élémentaire a été étudiée à l'aide d'un microscope FEI-Quanta 200 équipé d'un microscope EDX.

Les matières premières et les charbons actifs étaient caractérisés par la diffraction des rayons X sur poudre. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker, modèle D8 Advance, équipé d'une source de CuK et d'un détecteur rapide Lynxeyes (système -) et fonctionnant à la longueur d'onde du rayonnement monochromatique K1 du cuivre (= 1.5406Å).

#### **III.2.4. Cinétique de l'adsorption**

Des tests d'adsorption ont été réalisés avec l'o-nitrophénol et le p-nitrotoluène, deux micropolluants fréquemment présents dans les émissions industrielles. Un échantillon de matériau adsorbant d'une masse de 0,030 g a été placé dans un récipient contenant 50 ml de solution aqueuse d'o-nitrophénol ou de p-nitrotoluène à des concentrations initiales de 5 mg/L et 20 mg/L, respectivement. Les expériences ont été réalisées à température ambiante tout en remuant à 250 tours/minute. Les valeurs de pH de l'o-nitrophénol et du p-nitrotoluène étaient respectivement de 4,9 et 5,5. La solution a été échantillonnée pendant le processus d'adsorption, et les échantillons ont été analysés après filtration à travers une membrane RC de 0,45 µm. Les concentrations des échantillons ont été mesurées avec un spectrophotomètre UV-1700 de Shimadzu à des longueurs d'onde de 273 et 285 nm pour le o-nitrophénol et le p-nitrotoluène, respectivement.

La quantité de composés organiques adsorbés par gramme d'adsorbant ( $q_e$ , mg/g) au moment ( $t$ ) et le pourcentage d'adsorption ( $R$ , %) sont donnés par les relations suivantes (Eqs. (III.2) et (III.3)) :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{III.2}$$

$$R(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad \text{III.3}$$

Où

$m$  est la masse de l'adsorbant exprimée en (g),

$V$  est le volume de la solution en (L),

$C_i$  et  $C_e$  sont les concentrations initiale et d'équilibre, respectivement exprimées en (mg/L). Modélisation cinétique de l'adsorption

Plusieurs formalismes ont été établis dans la littérature pour décrire la cinétique de l'adsorption. Dans cette étude, la chercheuse a utilisé les lois cinétiques du premier et du second ordre.

La constante de vitesse pour l'adsorption du premier ordre est dérivée du modèle établi par Lagergreen. Les modèles sélectionnés sont simples et conviennent bien pour décrire la cinétique d'adsorption des composés organiques. L'équation régissant le modèle de cinétique du premier ordre est la suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad \text{III.4}$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  correspondent aux quantités de o-nitrophénol ou de p-nitrotoluène adsorbées (mg/g) à l'équilibre et après le temps  $t$ , respectivement, et  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) est la constante de vitesse d'adsorption.

Pour les deux adsorbats étudiés, on a obtenu le tracé linéaire de  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps, ce qui a permis d'obtenir les valeurs de  $k_1$  directement à partir des pentes de l'équation III.4.

La cinétique du second ordre est régie par une équation de la forme suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{III.5}$$

Où :

**qe** et **qt** représentent respectivement la capacité d'adsorption (en **mg/g**) à l'équilibre et à un temps **t**.

**t** : est le temps (en **min**).

**k<sub>2</sub>** : est la constante de vitesse d'adsorption (en **g/mg.min**).

L'intégration de **Eq.III.5** avec les conditions initiales **qt = 0** comme **t = 0** conduit à **Eq.III.6** :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad \text{III.6}$$

La forme linéaire de l'équation (**III.6**) est la suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{III.7}$$

L'équation (**III.7**) a été utilisée pour obtenir les paramètres du taux.

### III.2.5. Résultats et discussion

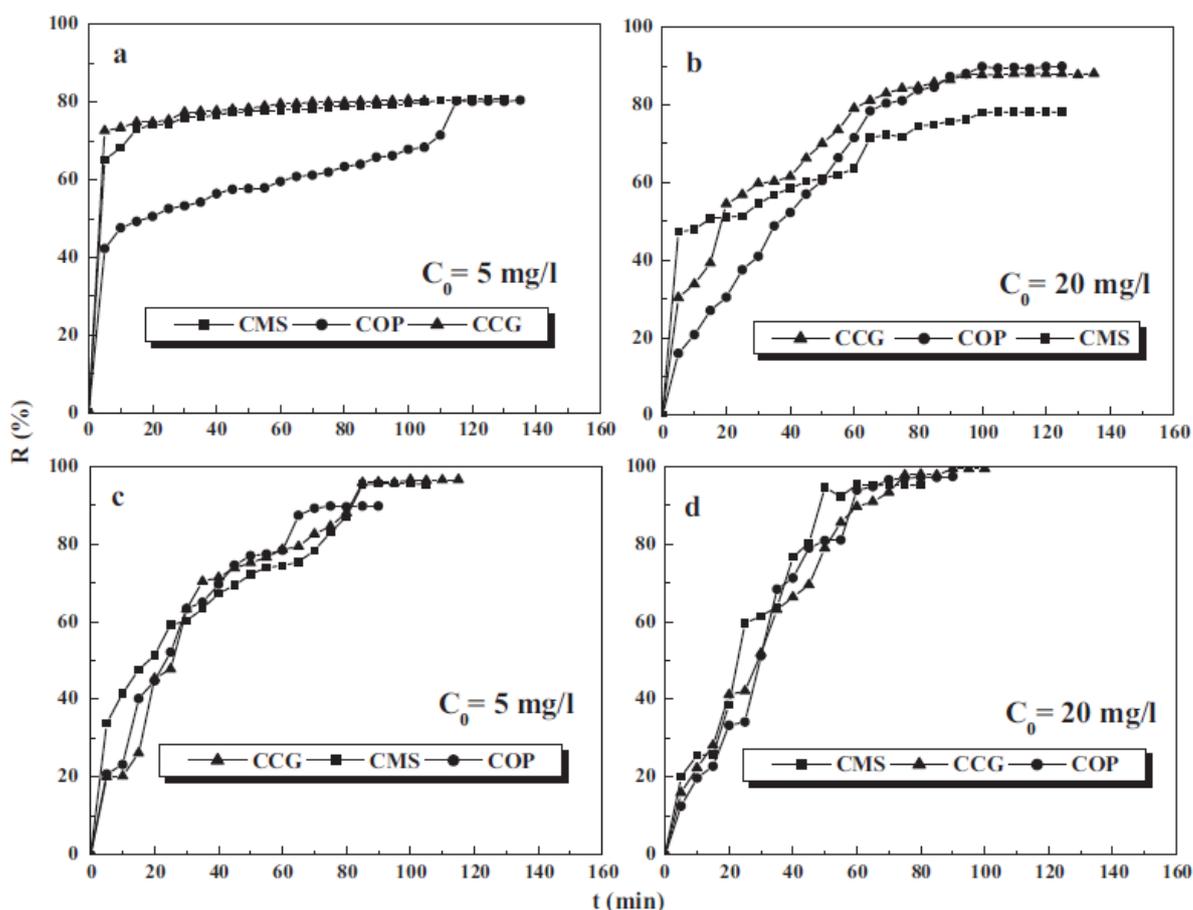
Les propriétés physiques des charbons actifs préparés sont indiquées dans le **tableau III.2**. Ces résultats montrent que les surfaces des charbons actifs préparés étaient principalement acides en raison de l'activation par  $H_3PO_4$  et  $HNO_3$ . La teneur en cendres des échantillons variait entre 2,4 et 3,9%, ce qui indique que les matériaux contenaient principalement des composés organiques. La faible teneur en cendres favorise la microporosité du matériau. Les valeurs de l'indice MB et du taux d'humidité sont proches de celles obtenues dans la littérature pour des matériaux similaires.

#### III.2.5.1. Études sur la cinétique de l'adsorption

La **figure III.3** présente la cinétique de l'adsorption de l'o-nitrophénol et du p-nitrotoluène sur trois charbons actifs. Chaque série d'expériences a été réalisée avec deux concentrations initiales d'adsorbats : 5 et 20 mg/L. L'absorption maximale de l'o-nitrophénol est environ 15 % inférieure à celle du p-nitrotoluène. Cela indique que la constante d'équilibre d'adsorption du premier est plus élevée en raison de la plus faible hydrophobicité de l'o-nitrophénol.

Toutes les courbes cinétiques montrent une adsorption très rapide à de faibles concentrations d'adsorbat. Ce phénomène est particulièrement évident en ce qui concerne l'adsorption des o-nitrophénols. Il est surprenant de constater que l'adsorption proche de

l'absorption maximale de l'o-nitrophénol a été atteinte après moins de 20 s dans des solutions diluées alors que le temps correspondant était beaucoup plus élevé dans le cas d'une solution plus concentrée (20 mg/L). La formation probable de dimmers d'o-nitrophénol ayant une affinité moindre pour la surface de l'adsorbant peut expliquer ce schéma.



**Figure III.3.** Adsorption de o-nitrophénol (a et b) et de p-nitrotoluène (c et d) sur différents charbons actifs.

La cinétique de l'adsorption du o-nitrophénol (**tableau III.3**) est correctement décrite par un modèle cinétique d'ordre pseudo-seconde (le coefficient de corrélation était toujours supérieur à 0,99, sauf pour le COP à 20 mg/L, où il était de 0,96).

Selon la littérature, ce résultat indique une chimisorption probable due à l'acidité relativement élevée,  $pK_a = 7,1$ , de ce composé. Il est démontré dans la littérature que la cinétique d'adsorption de divers composés organiques sur du charbon actif préparé à partir de déchets lignocellulosiques obéit à un modèle de pseudo-second ordre.

**Tableau II.3** Pseudo-paramètres cinétiques du premier et du second ordre de l'o-nitrophénol (o-NP) sur la COP, la GCC et la CMS.

Adsorbent	O-NP initial concentration (mg/L)	Pseudo first order		Pseudo second order	
		$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
COP	5	0.0111	0.9796	0.0156	0.9947
COP	20	0.0396	0.9662	0.0003	0.9608
CCG	5	0.0463	0.9660	0.0848	0.9999
CCG	20	0.0564	0.9119	0.0013	0.9947
CMS	5	0.0276	0.9656	0.0213	0.9994
CMS	20	0.0396	0.8731	0.2443	0.9893

Dans le cas du p-nitrotoluène, une adsorption proche de l'absorption maximale a été atteinte après 60-80 s dans les solutions diluées et après 40-50 s dans les solutions plus concentrées. Le processus d'adsorption est généralement plus rapide dans ce cas, mais il est difficile de proposer un modèle cinétique approprié pour l'adsorption. En effet, le coefficient de corrélation (**tableau III.4**) était compris entre 0,74 et 0,99.

**Tableau III.4** Pseudo-paramètres cinétiques du premier et du second ordre de p-nitrotoluène (p-NT) sur la COP, la GCC et la CMS.

Adsorbent	P-NT initial concentration (mg/L)	Pseudo first order		Pseudo second order	
		$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
COP	5	0.0272	0.9792	0.0026	0.9897
COP	20	0.0785	0.8778	0.0007	0.7382
CCG	5	0.0216	0.9749	0.0018	0.9574
CCG	20	0.0666	0.9324	0.0002	0.9629
CMS	5	0.0744	0.9069	0.0064	0.9826
CMS	20	0.0536	0.9563	0.0002	0.7509

Les meilleurs résultats ont été obtenus à une concentration de 5 mg/L en utilisant le modèle du pseudo-second ordre. Dans ce cas, le coefficient de corrélation correspondant varie de 0,96 à 0,99. Le p-nitrotoluène présente une faible acidité,  $pK_a = 21$ , et la chimisorption

n'est pas un mécanisme d'adsorption approprié. La forte propension à l'adsorption de ce composé est probablement due à son caractère hydrophobe.

À des concentrations plus élevées, les deux modèles n'ont pas pu reproduire les données expérimentales de manière satisfaisante. La chercheuse pense que la cinétique d'adsorption a été influencée par des processus qui se produisent en solution aqueuse et conduisent à la formation d'agrégats hydrophobes de o-nitrophénol.

### **III.3. Conclusion**

Dans ce travail, nous avons démontré que les déchets agricoles, en particulier le marc de café, les écorces d'orange et les graines de melon, peuvent être utilisés comme matières premières pour produire des charbons actifs peu coûteux et efficaces. L'efficacité de ces matériaux a été testée en utilisant deux polluants organiques communs : l'o-nitrophénol et le p-nitrotoluène.

Les taux d'élimination de ces composés se situent entre 70 et 90 % pour tous les nouveaux adsorbants (GCC, COP et CMS). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption était compris entre 75 et 135 min. Une analyse cinétique a montré que le mécanisme d'adsorption dépend de l'adsorbat et que les trois matériaux présentent des capacités d'adsorption très similaires.

L'adsorption du o-nitrophénol peut être décrite par un modèle de pseudo-second ordre. Ce modèle peut être utilisé pour décrire l'adsorption du p-nitrotoluène dans des solutions diluées uniquement.

En conclusion, la chercheuse pense que les charbons actifs obtenus à partir de marc de café, d'écorces d'orange et de graines de melon peuvent être utilisés avec succès pour purifier les eaux usées contenant des polluants organiques. [1]

## **Références**

- [1] C. Djilani. R. Zaghoudi. A. Modarressi. M. Rogalski. F. al Djazi. A. Lallam., Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste, *Chemical Engineering Journal*, 189– 190 (2012), P 203– 210.



*Conclusion*

*Générale*



## **Conclusion générale**

L'objectif fixé au cours de ce travail est de tester la capacité et l'efficacité des supports préparés au laboratoire à partir des déchets d'origine végétale en vue de la dépollution des eaux usées industrielles chargées en polluants organiques.

Nous aurions préparé un travail de laboratoire de trois charbons actifs à partir des déchets agricoles, malheureusement le confinement causé du virus Covid-19 nous n'avons pas pu préparer les travaux pratiques, Cependant, nous avons fait une étude théorique de travaux appliqués par un chercheur du même domaine.

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption maximale diffère d'un polluant à l'autre, et d'un charbon à l'autre. Ce comportement est dû essentiellement à la nature du polluant, son acidité et surtout sa taille puisque, si cette dernière dépasse celle des pores, la molécule ne peut pas y accéder et par conséquent, il n'y aurait pas d'adsorption.

D'autre part, le résultat obtenu diffère selon le modèle mathématique utilisé. Cette différence est due aux hypothèses adoptées pour chaque modèle.

Donc l'étude de la cinétique d'adsorption sur les trois supports élaborés, montre que la cinétique est réellement conforme à une cinétique décrite par le modèle de pseudo second ordre, ce modèle est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption sur les différents adsorbants.

Ceci nous amène à conclure que les charbons actifs préparés à partir des déchets lignocellulosiques pourraient bien être efficaces pour l'élimination de micropolluants organiques.

**Résumé :**

Dans le cadre de la valorisation des déchets d'origine végétale, cette étude a visé deux objectifs. Le premier porte sur la préparation d'un charbon actif à partir de trois déchets d'origine végétale "le marc de café (MC), les graines de melon (GM), les écorces d'orange (EO) ", Le second est celui de tester la capacité de rétention de ces matériaux sur les certains micropolluants organiques.

Les matériaux préparés ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de mettre en évidence leurs morphologies et leurs structures poreuses.

Les résultats expérimentaux montrent que les charbons actifs présentent un intéressant pouvoir adsorbant qui l'habilité à être aussi performant que les charbons commerciaux et le prédispose à la dépollution des effluents liquides industriels.

**Mots clés:** charbon actif, eau, dépollution, adsorption, polluants organiques.

**ABSTRACT:**

In this study is described the development of new adsorbents from wastes of vegetable origin. The wastes such as coffee grounds (CG), melon seeds (MS), orange peels (OP) were used for this purpose. The activated carbons obtained were characterised using infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA/DTG), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The adsorption efficiency of these new materials was tested with two model organic pollutants. The experimental results have shown that the activated carbon prepared from wastes of vegetable origin present an interesting adsorption power making it as performant as some commercial activated carbons and predispose it to the depollution of the liquid industry effluents.

**Keywords:** Activated carbon, Water, depollution, Adsorption, Lignocellulosic waste, Organic pollutants.