

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE



Université MOHAMMED SEDDIK BENYAHIA -Jijel



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Filière : Sciences et Génie de l'Environnement

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de *Master* en

Génie des Procédés de l'Environnement

Thème :

***Elaboration d'un charbon actif pour
l'élimination de la Rhodamine B en phase
aqueuse par adsorption***

Réalisé par :

- BOUFENAR Kenza
- LITIM Amina

Encadré par :

Pr. K RIDA

Année Universitaire 2019/2020

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITER I

Tableau I. 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.	4
Tableau I. 2 : Classification des colorants	4
Tableau I. 3 : Les propriétés physico-chimiques de la rhodamine B	6
Tableau I. 4 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	8
Tableau I. 5 : Formes linéaires de l'isotherme de Langmuir	14
Tableau I. 6 : Caractérisation des principaux adsorbants industriels.	20
Tableau I. 7 : Classification de porosité	22
Tableau I. 8 : Quelques travaux des différents chercheurs.	25

CHAPITER III

Tableau III. 1 : Position et identification des bandes observées par IR pour le CAC.	35
Tableau III. 2 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de la Rh B sur le CAC. ..	41
Tableau III. 3 : Paramètres caractérisant le modèle de Langmuir.	44
Tableau III. 4 : Paramètres caractérisant le modèle d'isotherme d'adsorption	45
Tableau III. 5 : Conditions optimales de l'adsorption de la Rh B sur le CAC.	45
Tableau III. 6 : Comparaison de la capacité d'adsorption de la rhodamine B	46
Tableau III. 7 : Perte de masse des quatre charbons préparés.	47
Tableau III. 8 : Caractérisation du CAP4	49

REMERCIEMENTS

Nous remercions d'abord le bon Dieu tout puissant qui nous à donné la santé, le courage, la force de résister et la volonté d'accomplir ce travail.

*Nous remercions profondément notre encadreur Monsieur **K. RIDA**, professeur au département de génie des procédés, université de Jijel, avec qui nous avons eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce mémoire. Nous lui adressons notre gratitude pour ses conseils, encouragement et amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre collaboration.*

*Nous remercions madame **K.ROUIBAH**, d'avoir accepté de présider le jury de notre soutenance. Nos remerciements s'adressent aussi à Madame **N.BENHAMAD**, pour l'intérêt qu'elle apporté à notre travail en acceptant de l'examiner.*

*Un grand merci est destiné à monsieur **B. BOUIDER** pour l'intérêt constant qu'il a réservé à ce travail, pour sa disponibilité permanente, ses savoirs, ses conseils, son aide et ses encouragements.*

Nous remercions également tous les enseignants qui ont contribué efficacement à notre formation.

Merci du fond du cœur à tous nos collègues de la promotion 2020 sans exceptions.

*Nous n'oublions de remercier tous les membres et les ingénieurs de laboratoire **MPCA***

Enfin nous remercions vivement tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce mémoire.

Bref, Un grand merci à tous.

DEDICACES

Je dédie ce travail en signe du respect, d'amour et de reconnaissance à :

Mes très très chers parents

Mes très chères sœurs Nedjla, Nabila et Maroua

Mes très chers frères Aymen, Salim et Yahia

Les nouveaux membres de la famille Adam et Mohamed Abderrahmane

Mes petites familles LITIM et BAOUNI grand et petit, proche et loin

Mon adorable binôme Kenza avec qui j'ai eu le plaisir de travailler

Mes amis et tous mes collègues le long de mes études

A toute la promotion de Génie des procédés de l'environnement 2019/2020

A toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail

À tous ceux que j'ai oublié de citer

Enfin,

*Je vous souhaite à tous une vie pleine de bonheur et de Succès et que Dieu, le tout
puissant, vous protège et vous garde.*

Amina

DEDICACES

Je dédie cet humble travail aux deux êtres les plus chers au monde

À ma très chère maman et à mon très cher père,

pour leur amour, leur soutien,

pour les prières de ma mère pendant mes moments les plus difficiles.

Et que Dieu leur procure bonne santé et longue vie

Je dédie aussi ce travail à :

Mes sœurs Sabiha, Karima, Samia, Baya et Ahlem

Comme vous êtes merveilleuses !

Mon frère Mohamed et sa femme Donia, mon frère Salah

Mes beaux frères Rabah, Abdel Ali et Soufien.

Mes chers neveux et nièces : Nidal, Abderrahmane, Abdeljalil, Nourhane.

À mon cher ami Hicham,

Qui m'a soutenue tout au long de la réalisation de ce travail.

À mes chères amies

À ma chère binôme Amina et sa famille

A tous ceux qui me sont proches et chers

Kenza

LISTES DES FIGURES

CHAPITER I

Figure I. 1 : Structure chimique de la rhodamine B	6
Figure I. 2 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux	9
Figure I. 3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	12
Figure I. 4 : Représentation schématique des différents types de pores	19
Figure I. 5 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....	19

CHAPITER II

Figure II. 1 : Le spectrophotomètre UV-Visible.....	27
Figure II. 2 : Spectre UV-Visible de la Rh B à différentes valeurs de pH.....	27
Figure II. 3 : La courbe d'étalonnage.	28
Figure II. 4 : La croute du déchet utilisé pour la préparation du charbon actif.	29
Figure II. 5 : Organigramme représentant la préparation du charbon actif.....	30
Figure II. 6 : Dispositif expérimental des isothermes d'adsorption.	32

CHAPITER III

Figure III. 1 : Image MEB pour CAC.....	34
Figure III. 2 : Spectre IR de CAC.....	35
Figure III. 3 : pH de point de charge nulle.	36
Figure III. 4 : Influence du temps de contact et de la concentration initiale	37
Figure III. 5 : Effet de la masse de CAC.	38
Figure III. 6 : Effet du pH de la solution.	38
Figure III. 7 : Effet de la température.	39
Figure III.8 : Modèle de diffusion externe	40
Figure III. 9 : Modèle de diffusion intraparticulaire.....	40
Figure III.10 : Modèle de pseudo premier ordre.....	40
Figure III.11 : Modèle de pseudo deuxième ordre.....	40
Figure III. 12 : Isotherme de l'adsorption de la Rh B sur le CAC.	43

Figure III. 13: Linéarisation du modèle de Langmuir II.....	44
Figure III. 14 : Linéarisation du modèle de Freundlich.....	44
Figure III.15 : Linéarisation du modèle de Temkin.....	44
Figure III.16 : Linéarisation du modèle d'Elovich.....	44
Figure III. 17 : La cinétique d'adsorption des CAC et CAP.	47
Figure III. 18 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote de CAP4.	48
Figure III. 19 : Distribution de la taille des pores de CAP4.	49

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Rh B : Rhodamine B.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier.

UV : Ultra-violet.

Abs : Absorbance ou densité optique.

pH : Potentiel Hydrogène.

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry.

q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g).

q_{max} : La capacité maximale de l'adsorbant (mg/g).

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg/L).

C_t : Concentration du substrat à l'instant t (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

m : Masse du support (g).

t : Temps (min).

R : La constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K).

T : La température absolue (K).

k₁ : Constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹).

k₂ : Constante de vitesse de second ordre (g/mg.min).

k_{fd} : Coefficient de diffusion externe (cm/s).

k_{int} : Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/g.min^{-0.5}).

I : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

K_F : Constante de Freundlich (mg^{1-(1/n)} .L^(1/n) .g⁻¹).

n : Constante de Freundlich.

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

K_T : Constant de Temkin (L/mg).

K_E : Constant d'Elovich (L/mg).

K_d : Constante de distribution (L/mg).

S_{BET} : Surface spécifique BET.

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

CAC : Charbon actif commercial.

CAP : Charbon actif préparé.

λ : longueur d'onde (nm).

ε : Coefficient d'extinction molaire (L/cm.mol).

ΔH : Variation d'enthalpie (Joule/mole).

ΔS : Variation d'entropie (Joule/mole K).

ΔG : Variation d'enthalpie libre (Joule/mole).

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABRIVIATIONS ET DES SYMBOLES

Table de matières

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I Synthèse bibliographique

I.1	La pollution et l'eau.....	3
I.2	Généralités sur les colorants	3
I.2.1	Définition	3
I.2.2	Classification des colorants	4
I.2.3	Utilisation des colorants	5
I.2.4	Toxicité des colorants.....	5
I.2.5	Aperçu sur la Rhodamine B	6
I.2.6	Méthodes de traitement des l'effluents colorés	7
I.3	Phénomène d'adsorption	7
I.3.1	Types d'adsorption	8
I.3.2	Description du mécanisme d'adsorption	8
I.3.3	Cinétique d'adsorption	9
I.3.4	Isothermes d'adsorption	12
I.3.5	Approche thermodynamique	16
I.3.6	Principaux facteurs influençant sur le procédé d'adsorption	17
I.3.7	Les Adsorbants	18

I.4	Le charbon actif comme adsorbant.....	20
I.4.1	Méthodes de préparation du charbon actif	20
I.4.2	Propriétés du charbon actif.....	22
I.4.3	Principales applications.....	23
I.4.4	Méthodes de régénération du charbon actif	23
I.5	Quelques travaux de la littérature sur l'adsorption de la rhodamine B sur le charbon actif en mode batch.....	25

Chapitre II Méthodes expérimentales

II.1	L'adsorbat.....	26
II.2	Préparation des solutions du colorant.....	26
II.3	Analyse par spectrophotomètre UV-Visible.....	26
II.4	Préparation du charbon actif.....	28
II.4.1	Le déchet utilisé (précurseur).....	28
II.4.2	Le protocole opératoire	29
II.5	Détermination du pH de point de la charge nulle	30
II.6	Etude de l'adsorption de la rhodamine B sur le charbon actif commercial.....	31
II.6.1	Etude paramétrique.....	31
II.6.2	Isotherme d'adsorption.....	32
II.7	Etude de l'adsorption de la Rh B sur les CAP.....	32

Chapitre III Résultats et discussion

III.1	Caractérisation physico-chimique du charbon actif commercial.....	34
III.1.1	Analyse texturale : Surface spécifique et MEB.....	34
III.1.2	Analyse par spectroscopie FTIR	35
III.1.3	Détermination du pH de point de charge nulle.....	36
III.2	Etude de l'adsorption de la Rh B sur CAC.....	37

III.2.1	Études paramétriques	37
III.2.2	Modélisation de la cinétique d'adsorption	39
III.2.3	Etude d'isotherme d'adsorption du Rh B sur CAC	43
III.2.4	Conclusion.....	45
III.3	Etude de l'adsorption de la Rh B sur les CAP.....	46
III.3.1	Choix du meilleur charbon actif élaboré	46
III.3.2	Caractérisation de CAP4	48
Conclusion générale		51

Références bibliographiques

Annexes

Annexes

Annexe A

1. Spectroscopie UV-Visible

Cette technique est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration [28].

$$A = \epsilon.l.C$$

Avec :

- ϵ : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm),
- l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),
- C : concentration de la solution à analyser.

2. La BET (Bruauer, Emmet et Teller)

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondants aux hypothèses suivantes [64]:

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

On utilise en pratique l'expression linéaire de formation de la monocouche dont le domaine de validité est : $0.05 < P/P_0 < 0.35$

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

Où :

- V : le volume adsorbé à la pression relative (cm^3/g).
- V_m : Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche mono moléculaire (cm^3/g).
- C : La constante BET.

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

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

A partir de la pente (P) et l'ordonnée à l'origine (O) de la droite BET on peut alors calculer C et V_m par les relations : $C = \frac{O+P}{O}$ et $V_m = \frac{1}{O+P}$

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

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot N_a \cdot a_m}{m \cdot V_m}$$

Où :

- S_{BET} : La surface spécifique en (m^2/g).
- N_a : Constante (nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$).
- a_m : La surface occupée par la molécule de N_2 (0.1627 nm^2 /molécule d'azote).
- m : La masse de l'échantillon (g)
- V_m : Le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et de déduire la rugosité de la surface [65].

Le principe de l'analyse basée sur les interactions électrons-matière, un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface en trois dimensions [65].

4. Spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse qualitative et quantitative, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de caractériser et d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau [66].

Annexe B

Tableau B: Tableau récapitulatif de la courbe d'étalonnage (C= de 5 à 20 mg/L, V=50 ml, pH libre (6.23), température ambiante (22±2), $\lambda_{\text{max}} = 554$ nm).

Concentration (mg/L)	5	10	15	20
Absorbance	0,7791	1,5311	2,3028	2,9323

Annexe C

Tableau C.1 : Tableau récapitulatif sur l'effet des concentrations initial sur l'adsorption de la Rh B sur le CAC

(V = 500 ml, m = 0,25 g, pH libre (6.23), température ambiante (22±2), λ_{\max} = 554 nm, le temps d'agitation = 120min).

C₀ = 10 mg/l										
t (min)	5	10	20	30	40	50	60	80	100	120
Abs	0.0776	0.1187	0.1180	0.1180	0.1180	0.1180	0.1180	0.1180	0.1180	0.1180
taux d'élimination (%)	96.341	94.403	94.3989	94.3989	94.3989	94.3989	94.3989	94.3989	94.3989	94.3989
C_t (mg/L)	0.00001	0.2779	0.2786	0.2786	0.2786	0.2786	0.2786	0.2786	0.2786	0.2786
q_t (mg/g)	19.9999	19.4441	19.4537	19.4537	19.4537	19.4537	19.4537	19.4537	19.4537	19.4537
C₀ = 30 mg/l										
t (min)	5	10	20	30	40	50	60	80	100	120
Abs	0.9377	0.6924	0.4648	0.3395	0.2815	0.2332	0.2035	0.1672	0.1480	0.1480
taux d'élimination (%)	66.6130	74.9740	83.2000	87.7290	89.8250	91.5710	92.6440	93.9569	94.6508	94.6508
C_t (mg/L)	5.9400	4.2440	2.6700	1.8040	1.0430	1.0690	0.8640	0.6132	0.4860	0.4860
q_t (mg/g)	48.1180	51.5100	54.6580	56.3900	57.1920	57.8600	58.2720	58.7730	59.0260	59.0260
C₀ = 50 mg/l										
t (min)	5	10	20	30	40	50	60	80	100	120
Abs	2.7668	2.6833	2.5518	2.5151	2.3823	2.2700	2.2607	2.0876	2.0516	1.9497
taux d'élimination (%)	0.9000	3.900	8.6090	9.9240	14.6800	18.7020	19.0350	25.2346	26.5239	30.1733
C_t (mg/L)	18.5874	18.0100	17.1008	16.8471	15.9289	15.1524	15.0881	13.9360	13.6700	12.9370
q_t (mg/g)	62.8250	63.9790	6.7980	66.2980	68.1420	69.6950	70.2190	72.1270	72.7152	74.1800

Tableau C.2 : Tableau récapitulatif de l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de la Rh B sur le CAC(C= 50 mg/L, V= 50 ml, pH libre (6.23), température ambiante (22±2), $m_{ax} = 554$ nm, le temps d'agitation = 120min).

m (g)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.10	0.20
Abs	2.7992	2.5151	0.8544	0.2373	0.2310	0.2310	0.2310
Taux d'élimination (%)	62.3772	66.3058	89.2706	97.8042	97.8934	97.8934	97.8934

Tableau C.3 : Tableau récapitulatif de l'effet de pH sur l'adsorption de la Rh B sur le CAC(C= 50 mg/L, V= 50 ml, m = 0.05g, température ambiante (22±2), $\lambda_{max} = 554$ nm, le temps d'agitation = 120min).

pH₀	2.83	4.89	7.98	9.78	11.77
Abs	0.1616	0.1125	0.1144	0.1222	0.0980
Taux d'élimination (%)	94.2124	95.9709	95.9028	95.6235	96.4902

Tableau C.4 : Tableau récapitulatif de l'effet de la température sur l'adsorption de la Rh B sur le CAC(C= 50 mg/L, V= 50 ml, m = 0.05g, pH libre (6.23), $\lambda_{max} = 554$ nm, le temps d'agitation = 120min).

T (°C)	20	30	40	50
Abs	0.1219	0.1093	0.1573	0.1364
Taux d'élimination (%)	95.6342	96.0855	94.3664	95.115

Annexe D

Tableau D.1 : Tableau récapitulatif de l'isothermes d'adsorption de la Rh B sur le CAC ($C =$ de 5 à 100 mg/L, $V = 25$ ml, $m = 0,0125$ g, pH libre (6.23), température ambiante (22 ± 2), $\lambda_{\max} = 554$ nm, le temps = 4 h).

C (mg/L)	5	10	15	20	25	30	40	50	80	100
Abs	0.0791	0.0826	0.1017	0.1068	0.1206	0.1147	0.1720	1.5120	2.8341	2.8721
C_e (mg/L)	0.0041	0.0280	0.1600	0.1700	0.1950	0.2910	0.3010	0.5460	4.5110	15.052
q_e (mg/g)	9.9900	19.9400	29.6800	39.6600	49.6100	59.4810	79.3980	98.9080	150.9780	169.8960

Tableau D.2 : Tableau récapitulatif de la linéarisation de modèle de LANGMUIR II.

C_e (mg/L)	0.0041	0.0280	0.1600	0.1700	0.1950	0.2910	0.3010	0.5460	4.5110	15.0520
C_e/q_e (g/L)	0.0004	0.0014	0.0053	0.0049	0.0039	0.0049	0.0038	0.0055	0.0299	0.0886

Tableau D.3 : Tableau récapitulatif de la linéarisation de modèle de FREUNDLICH

ln C_e (mg/L)	- 5.4968	- 3.5756	- 1.8326	- 1.7720	- 1.6348	- 1.2344	- 1.2006	0.6051	1.5065	2.7115
ln q_e (mg/g)	2.3020	2.9927	3.3905	3.6803	3.9042	4.0857	4.3745	4.5942	5.0171	5.1352

Tableau D.4 : Tableau récapitulatif de la linéarisation de modèle de TEMKIN.

ln C_e (mg/L)	- 5.4968	- 3.5756	- 1.8326	- 1.7720	- 1.6348	- 1.2344	- 1.2006	0.6051	1.5065	2.7115
q_e (mg/g)	9.9900	19.9400	29.6800	39.6600	49.6100	59.4810	79.3980	98.9080	150.978	169.896

Tableau D.5 : Tableau récapitulatif de la linéarisation de modèle d'ELOVICH.

q_e (mg/g)	9.9900	19.9400	29.6800	39.6600	49.6100	59.4810	79.3980	98.9080	150.978	169.896
ln (q_e/C_e)	7.7700	6.5682	5.2230	5.4522	5.5389	5.2311	5.5751	5.1993	3.5106	2.4236

Annexe E

Tableau E.1 : Tableau récapitulatif de test d'adsorption pour le CAP1 (600°C, 60 min).

t (min)	10	20	30	45	60	90	120
Abs	2.8341	2.8341	2.8341	2.8341	2.8341	2.8341	2.8341
Taux d'élimination (%)	61.8944	61.8944	61.8944	61.8944	61.8944	61.8944	61.8944
C_t	19.0527	19.0527	19.0527	19.0527	19.0527	19.0527	19.0527
q_t	30.9472	30.9472	30.9472	30.9472	30.9472	30.9472	30.9472

Tableau E.2 : Tableau récapitulatif de test d'adsorption pour le CAP2 (600°C, 90 min).

t (min)	10	20	30	45	60	90	120
Abs	2.8341	2.8341	2.8341	2.8341	2.8341	2.8341	2.8341
Taux d'élimination (%)	61.8944	61.8944	61.8944	61.8944	61.8944	61.8944	61.8944
C_t	19.0527	19.0527	19.0527	19.0527	19.0527	19.0527	19.0527
q_t	30.9472	30.9472	30.9472	30.9472	30.9472	30.9472	30.9472

Tableau E.3 : Tableau récapitulatif de test d'adsorption pour le CAP3 (800°C, 60 min).

t (min)	10	20	30	45	60	90	120
Abs	2.7992	2.7992	2.7992	2.7992	2.7992	2.7992	2.7992
Taux d'élimination (%)	62.3771	62.3771	62.3771	62.3771	62.3771	62.3771	62.3771
C_t	18.8114	18.8114	18.8114	18.8114	18.8114	18.8114	18.8114
q_t	31.1885	31.1885	31.1885	31.1885	31.1885	31.1885	31.1885

Tableau E.4 : Tableau récapitulatif de test d'adsorption pour le CAP4 (800°C, 90 min).

t (min)	10	20	30	45	60	90	120
Abs	2.7668	2.6351	2.1971	1.3290	1.0009	0.4412	0.2344
Taux d'élimination (%)	62.8252	64.6463	70.7031	82.7075	87.2446	94.9844	97.8441
C_t	18.5874	17.6768	14.6484	8.6462	6.3776	2.5077	1.0779
q_t	31.4125	32.3231	35.3515	41.350	43.620	47.490	48.920

Tableau E.5 : Tableau récapitulatif de test d'adsorption pour le CAC.

t (min)	10	20	30	60	120
Abs	0.3569	0.1566	0.1173	0.0912	0.0912
Taux d'élimination (%)	96.1501	98.9200	99.4636	99.8243	99.8243
C_t	1.9249	0.5399	0.2682	0.0878	0.0878
q_t	48.0750	49.4600	49.7317	49.9121	49.9121

Introduction générale

De nos jours, la protection de l'environnement est un problème majeur pour l'humanité. La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels, qui présentent un caractère toxique. Parmi les polluants les plus importants dans l'eau, nous mentionnons les colorants, qui ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradée. La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire.

Il existe plusieurs techniques de traitement de cette pollution, tel que l'adsorption sur différents types de supports solides. Le procédé d'adsorption sur les charbons actifs est un procédé beaucoup plus classique, très utilisé depuis longtemps, et justifié par l'importance de la surface d'échange développée, la distribution des pores et les groupements fonctionnels qui lui confèrent un haut pouvoir adsorbant. Le procédé d'adsorption jugée meilleur à d'autres techniques de séparation des polluants en termes de coût initial, la facilité d'utilisation, l'insensibilité à des substances toxiques et la très grande efficacité, même à faible concentration. Mais, ce dernier est onéreux et produit une pollution retardée, qui constitue elle-même une menace environnementale.

Depuis longtemps, le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif, très efficace pour le traitement des eaux colorées. Ce matériau, bien qu'il soit assez performant en qualité d'adsorbant et assez couteux. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche, dans la fabrication des charbons actifs à partir de dérivés, qui ne sont pas classiques comme les déchets. La valorisation des déchets végétaux est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable, ces applications environnementales des matériaux carbonés comme précurseurs, pour la production du charbon actif sont très intéressantes du point de vue économique. Ce qui a pour effet de protéger la nature, d'économiser les ressources naturelles et surtout de réduire le prix de revient du procédé d'adsorption en utilisant ce type de matériau.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour centre d'intérêt principal, la valorisation d'un déchet végétale disponible localement (la croute du fruit de l'arbre de *Brachychiton populneus*), pour la préparation d'un charbon actif, et son application pour l'élimination d'un polluant organique cationique (la Rhodamine B) en solution aqueuse par adsorption, et voir son efficacité par rapport au charbon actif commerciale.

Pour réaliser cette objective, notre travail est organisé sous forme de trois chapitres, qui se présentent comme suit :

- Le premier chapitre est consacré pour une étude bibliographique sur la pollution de l'eau, la classification des colorants et leur impact sur la santé et l'environnement. Des généralités sur le procédé d'adsorption et ses applications, et finalement les propriétés physico-chimiques de charbon actif et ses méthodes de préparation.
- Le second chapitre décrit, la méthode de synthèse du charbon actif à base de déchet végétal ainsi que la méthode d'analyse.
- Le dernier chapitre présent l'ensemble des résultats expérimentaux et leurs discussions, concernent la caractérisation et l'étude d'adsorption de la Rh B en phase aqueuse sur le charbon actif commercial et le charbon actif préparé.

Ce travail se termine par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus, et quelque perspectifs pour la continuation de ce travail.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

L'eau est indispensable à la vie pour les besoins de l'homme et de l'environnement. Elle doit être de bonne qualité, par son bon état écologique correspond à un bon fonctionnement du milieu, et il s'évalue au travers de la diversité aquatique (faune et flore).

Malgré toute l'importance que nous reconnaissons à l'eau pour notre santé et notre environnement, nous restons toujours le facteur principal de sa pollution, par toutes les activités de notre société industrielle, à la polluer et à en dégrader la qualité.

I.1 La pollution et l'eau

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel, qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects qu'entraîne une perturbation de l'écosystème, dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement.

La pollution de l'eau inclut toutes les matières qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement, autrement dit, n'importe quelles matières ajoutées à l'eau, qui sont au-delà de sa capacité à les détruire sont considérées comme de la pollution. La pollution peut, dans certaines circonstances être causée par la nature elle-même, comme lorsque l'eau coule à travers des sols ayant un taux élevé d'acidité. Par contre, la plupart du temps ce sont les actions humaines qui polluent l'eau.

Les eaux de rejets de différentes industries sont devenues de vrais problèmes de santé et d'environnement. Car, non seulement ils rendent les milieux aquatiques inesthétiques et dangereux, mais polluent d'une façon certaine l'eau de consommation. Parmi les industries grandes consommatrices d'eau celle du textile, qui génèrent beaucoup de déchets organiques. Parmi ces déchets : phénols, hydrocarbures, détergents, pesticides, colorants ... etc. [1].

I.2 Généralité sur les colorants

I.2.1 Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme, un produit contenant le colorant organique pur, avec différents additifs, qui facilitent son utilisation [2].

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes [3].

Tableau I. 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [4].

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

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [3].

I.2.2 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs manières: la couleur, l'utilisation, le nom commercial, la constitution chimique, la base de l'application [5]. Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques qui repose sur la nature de groupe chromophore et sur les méthodes d'application aux différents : textiles, papier, cuir, matières plastiques... etc. [3].

Tableau I. 2 : Classification des colorants [6].

Classification chimique.	Classification tinctoriale.
- Les colorants azoïques.	- Les colorants réactifs.
- Les colorants indigoïdes.	- Les colorants directs.
- Les colorants xanthènes.	- Les colorants de cuve.
- Les colorants nitrés et nitrosés.	- Les colorants basiques ou cationiques.
- Les colorants triphénylméthanes.	- Les colorants acides ou anioniques.
- Les phtalocyanines.	- Les colorants mordants
- Les colorants anthraquinoniques.	

I.2.3 Utilisation des colorants

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels [9], tels que:

- L'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale ...).
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'imprimerie (encre, papier).
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie pharmaceutique.
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques, les enduits.
- L'industrie Agroalimentaire.
- Diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

I.2.4 Toxicité des colorants

Actuellement, de nombreux complexes de l'industrie rejettent des quantités importantes d'eau colorée dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par infiltrat du colorant dans les nappes phréatiques et de la poussière. Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques des colorants chez divers espèces. Ils peuvent causer de graves problèmes pour les êtres humains au niveau des reins, du foie, du cerveau et du système nerveux central [10].

Les rejets d'effluents chargés en colorants des industries textiles, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, est liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'autoépuration discours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatique.. etc.) ainsi dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganisme, etc....) [11].

Dans notre étude on s'intéresse aux colorants basiques (cationiques) en particulier : la Rhodamine B.

I.2.5 Aperçu sur la Rhodamine B

Les Rhodamines constituent une famille de composés organiques hétéro tricycliques fluorescents, basés sur la fluorone. On compte dans cette famille : la Rhodamine 6G, la Rhodamine B ou encore la Rhodamine 123.

Les colorants de Rhodamine sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoromètres.

La Rhodamine B est un composé organique colorant (teinture). Comme les autres Rhodamines, elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport.

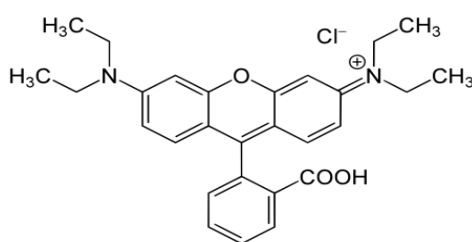


Figure I. 1 : Structure chimique de la rhodamine B

Tableau I. 3 : Les propriétés physico-chimiques de la rhodamine B [3].

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Masse molaire	479,01 ± 0,028 g/mol
Propriétés physiques	
Température de fusion	210-211 °C
Solubilité dans l'eau	50 g/L à 20 °C
Masse volumique	0,79 g.cm ⁻³
Max	554 nm

Ce colorant est irritant, dangereux pour l'environnement. Risque de lésions oculaires graves. Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

En Californie, la Rhodamine B est classée comme composé suspecté d'être cancérigène et tous les produits en contenant doivent l'indiquer clairement [8].

En conclusion, les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, d'où une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants.

I.2.6 Méthodes de traitement des l'effluents colorés

Le traitement des colorants, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement, assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...), et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [5] :

- Biologique
 - Traitement aérobie.
 - Traitement anaérobie.
- Chimique
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl et H₂O₂).
 - Résine échangeuse d'ions.
- Physique
 - Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation),
 - Incinération.
 - Adsorption (sur charbon actif).

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

I.3 Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant [12].

I.3.1 Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée, lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [13].

Tableau I. 4 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [14].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Élevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Énergie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

I.3.2 Description du mécanisme d'adsorption

Il y a quatre étapes qui décrivent l'adsorption de molécules d'un soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps et qui sont représenté dans la figure I.2 [15] :

1. Transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains.
3. Transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
4. Adsorption sur les sites actifs ; une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [17].

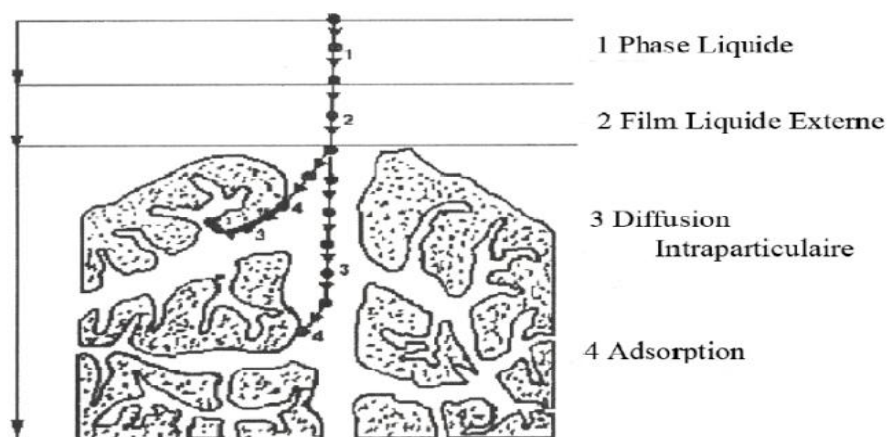


Figure I. 2 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux [16].

I.3.3 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques. Ce mécanisme dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant mais dépend aussi du transfert de matière [18].

I.3.3.1 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle est exprimée par la relation suivante [19] :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

- q_t : Capacité d'adsorption (mg/g).
- C_t : La concentration de la solution à l'instant t (mg/L).
- C_0 : La concentration initiale de la solution (mg/L).
- V : Le volume de la solution (L).
- m : La quantité d'adsorbant en solution (g).

I.3.3.2 Modalisation de la cinétique d'adsorption

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

1) modèles de réaction de surface

a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

LAGERGREN (1898) a proposé le modèle cinétique du pseudo premier ordre. Ce modèle peut être exprimé par l'équation de la forme suivante [20] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \text{(I.2)}$$

Avec :

- q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).
- q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \text{(I.3)}$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t .

b. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle peut être exprimé par l'équation de la forme suivante [22] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \text{(I.4)}$$

Où, k_2 est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$).

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \text{(I.5)}$$

Avec :

- q_e et q_t : représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t respectivement (mg/g).

- t: temps de contact (min).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 \cdot q_e^2$.

2) Modèles basés Sur la diffusion

a) Modèle de diffusion intraparticulaire

La diffusion intraparticulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [23]:

$$q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} + I \text{ (I.6)}$$

Avec :

- k_{int} : constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire en $(\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2})$.
- I : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

La représentation de q_t en fonction de $t^{1/2}$ permet de calculer la constante de vitesse K_{int} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

b) Modèle de la diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitant, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [24]:

$$\ln(1-F) = -k_{fd} \cdot t \text{ (I.7)}$$

Avec :

- $F = q_t/q_e$
- q_e et q_t : représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t respectivement (mg/g).
- k_{fd} : Coefficient de diffusion externe (cm/s).

Notons que k_{fd} est déterminé en traçant $\ln(1-F)=f(t)$.

I.3.4 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable, à une température donnée. La quantité de molécules (adsorbat) adsorbée à l'équilibre s'exprime en nombre de mole ou en masse d'adsorbat par masse de solide [25].

I.3.4.1 Classification des isothermes d'adsorption

Dans la littérature, plusieurs classifications des isothermes d'adsorption ont été proposées, on distingue celle de l'IUPAC, celle de Branauer et coll. et celle de Giles et coll. Cette dernière les a répertoriées en quatre principales classes pour des solutés à solubilité limitée [26].

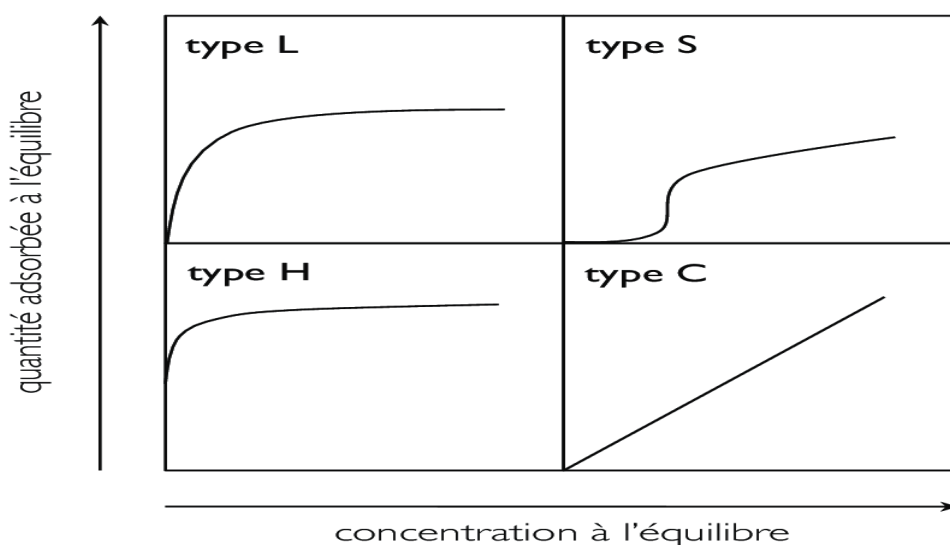


Figure I. 3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [26].

- **Les isothermes de type L (Langmuir)**

Les courbes de type L dites de Langmuir sont les plus fréquentes. Elles sont caractérisées par une courbe concave tournée vers le bas par rapport à l'axe des concentrations, et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile, lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. La compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [27].

- **Les isothermes de type S (Sigmoïde)**

Les isothermes de cette classe présentent à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules [28].

▪ **Les isothermes de type H (haute affinité)**

La partie initiale de cette isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée apparaît importante à concentrations quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [29].

• **Les isothermes de type C (partition constante)**

Sous forme de ligne droite, signifient qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [17]. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [28].

I.3.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun de ces modèles est donné sous forme des courbes expérimentales qui représentent les variations de masse du substrat adsorbé liquide par poids d'adsorbant en fonction de la concentration en phase liquide [30]. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, on distingue :

a) Modèle de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte son nom. Elle est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogène et est basée sur les hypothèses suivantes [31] :

- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du solide.
- Chacun des sites peut adsorber une seule molécule, et par conséquent une seule couche des molécules peut être adsorbée.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour un certain soluté (surface d'adsorption énergétiquement homogène).
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

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

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + C_e K_L} \quad (\mathbf{I.8})$$

Avec :

- q_e : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- C_e : concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).
- q_m : est la capacité max d'adsorption en monocouche de l'adsorbant (mg/g).
- K_L : est la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg).

Les développements de cette équation conduisent à des formes linéaires, le tableau ci-dessous représente ces cinq formes linéaires de l'isotherme de Langmuir.

Tableau I. 5 : Formes linéaires de l'isotherme de Langmuir

	Expression linéaire	Tracé
Langmuir 1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Langmuir 2	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Langmuir 3	$q_e = -\frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
Langmuir 4	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_1 q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
Langmuir 5	$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} = f\left(\frac{1}{q_e}\right)$

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport R_L en fonction de la constante de Langmuir comme est présenté ci-dessous [17] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{(I.9)}$$

Si :

- $0 < R_L < 1$ adsorption favorable.
- $R_L > 1$ adsorption défavorable.
- $R_L = 1$ adsorption linéaire.
- $R_L = 0$ adsorption irréversible.

b) Modèle de Freundlich

En 1962, Freundlich a mis en place un modèle qui décrit l'adsorption en milieu liquide ou gazeux, dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), pas de mobilité des molécules à la surface, et pas

d'interaction entre les adsorbats. Son équation est représentée par deux paramètres (K_F et $1/n$). Le modèle de Freundlich peut être décrit par l'équation suivante [15] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{(I.10)}$$

Avec :

- q_e : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).
- C_e : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution (mg/L).
- K_F : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{(1/n)}/\text{g}$).
- n : constante, a une valeur supérieure à 1, en général comprise entre 2 et 10.

La linéarisation du modèle de Freundlich ($\ln q_e = f(\ln C_e)$) donne l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{(I.11)}$$

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $n > 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent ;
- Et lorsque $n < 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [32].

c) **Modèle de Temkin**

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbat dans l'isotherme d'adsorption. En effet, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec la couche recouverte [33].

$$q_e = B_T \cdot \ln (K_T \cdot C_e) \quad \text{(I.12)}$$

Sa linéarisation nous donne :

$$q_e = B_T \cdot \ln K_T + B_T \cdot \ln C_e \quad \text{(I.13)}$$

Avec :

$$B_T = \frac{R \cdot T}{b} \quad \text{(I.14)}$$

- R : La constante des gaz parfaits (8.31 J/mol.K).

- T : La température absolue (K).
- K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/mg).
- B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite $q_e = f(\ln C_e)$.

d) Modèle d'Elovich

Parmi les modèles utilisés pour décrire la chimisorption le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utiles [34], c'est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes, il est représenté par l'équation suivante [35] :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E \cdot C_e \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{I.15})$$

L'équation peut être arrangée sous la forme linéaire suivante :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_E \cdot q_m) + \left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (\text{I.16})$$

Avec :

- q_e : quantité adsorbée par gramme d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).
- k_E : constant d'Elovich (L/mg).
- C_t : la concentration de composé en solution à l'équilibre (mg/L).
- q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g).

En traçant $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ en fonction de q_e permet d'atteindre q_m et K_E .

I.3.5 Approche thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques : la chaleur d'adsorption (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) d'adsorption sont déterminées graphiquement en utilisant les équations suivantes [36] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I.17})$$

Avec :

- ΔH° : Variation d'enthalpie (Joule/mole)

- ΔS° : Variation d'entropie (Joule/mole.K)
- ΔG° : Variation d'enthalpie libre (Joule/mole)

La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T.\ln K_d \text{ (I.18)}$$

K_d : La constante du coefficient de distribution qui égale à : $K_d = \frac{q_e}{C_e} \text{ (I.19)}$

A l'équilibre : $\Delta G = 0$ Donc : $\Delta G^\circ = -R . T. \ln K_d \text{ (I.20)}$

D'autre part : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ (I.21)}$

Par conséquent : $\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \text{ (I.22)}$

Avec :

- q_e : Quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg/g).
- C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).
- C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).
- T : Température absolue (K)
- R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol. K)

I.3.6 Principaux Facteurs influençant sur le procédé d'adsorption

Un grand nombre de paramètres sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, entre autres, on distingue les facteurs liés à:

- La nature de l'adsorbant [37] :
 - Surface spécifique.
 - La densité et la nature du groupe fonctionnel qui se trouve à sa surface.
 - La distribution de la taille des pores.

- La nature de l'adsorbat [38] :
 - Sa masse moléculaire.
 - Sa polarité.
 - Sa solubilité.
 - La taille des molécules.
 - La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

- Les conditions opératoires [39] :
 - La concentration en adsorbant et en adsorbat.
 - Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.
 - La vitesse d'agitation.
 - La température de la solution.
 - Le pH du milieu.

I.3.7 Les Adsorbants

Tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques [28].

Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [40].

I.3.7.1 Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les argiles, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées ...

I.3.7.2 Les propriétés des adsorbants

a. Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide[42].

Selon la classification IUPAC les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

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

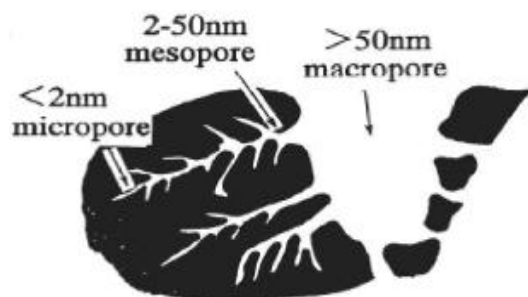


Figure I. 4 : Représentation schématique des différents types de pores [42].

b. La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (m^2/g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée porosité ouverte, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant.

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [42].

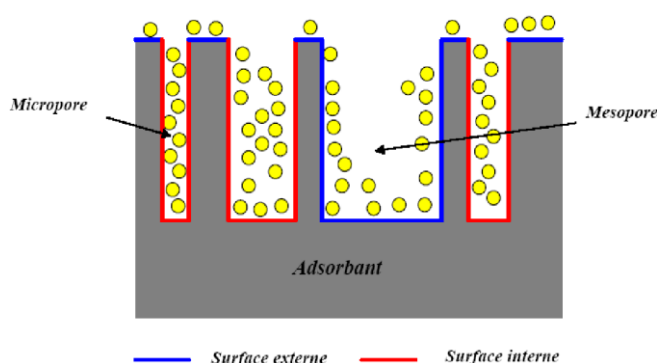


Figure I. 5 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [42].

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

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [43].

Tableau I. 6 : Caractérisation des principaux adsorbant industriel[41].

Adsorbant	Surface spécifique (m²/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.4 Le charbon actif comme adsorbant

Le mot « charbon » est un terme générique qui désigne un mélange riche en carbone. C'est une substance compacte ou poreuse dont la couleur peut aller du brun au noir, constituée en général de carbone (83 – 98 %), d'oxygène (0.2 – 10 %) et en quantités moins significantes d'hydrogène, d'azote et de soufre [44].

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [45], notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air.

Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [46].

De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [47].

Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...ect). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres).

La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux.

I.4.1 Méthodes de préparation du charbon actif

Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation [46].

▪ **La carbonisation**

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [48].

Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau [47].

▪ **L'activation**

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [46]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

1. Activation physique

Le procédé d'activation physique consiste en une gazéification du matériau carbonisé en présence de la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène [46], à une température élevée entre 800°C et 1000°C et à un temps d'activation très long [49].

La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges[50].

2. Activation chimique

L'activation chimique est généralement réalisée à une température plus basse que l'activation physique (entre 400°C et 800°C). Elle consiste à imprégner le matériau de départ d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4))[46].

Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final.

I.4.2 Propriétés de charbon actif

a. La surface spécifique (aire massique)

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre 2700 m²/g [51].

b. La porosité

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions.

Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le tableau I-7 ci-dessous [51].

Tableau I. 7 : Classification de porosité [47].

Type des pores	Taille des pores (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)
Micropores	< 2	600-1500	0.2-0.6
Mésopores	2-50	20-70	0.02-0.1
Macropores	>50	0.5-2	0.2-0.8

c. Propriétés chimiques

▪ Indice d'iode

La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores, plus il est grand, meilleur est le niveau d'activation et donc meilleure sera la capacité d'adsorption. [52]. L'indice d'iode est exprimé en mg/g.

▪ La teneur en cendres

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendres est bas, meilleur est le charbon actif [53].

▪ Affinités polaires

La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéro-atomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéro-atomes forment des

groupes organiques fonctionnels, tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des graphènes de charbon .Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution [17].

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe, soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente, ceci dépend du mode de préparation. Le matériau pourra ainsi présenter un caractère acido-basique [42].

▪ **L'humidité :**

Une basse teneur en eau indique une qualité supérieure [54].

I.4.3 Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [55] :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (Sucre, huiles végétales...).
- l'action catalytique en tant que support de catalyseur.

I.4.4 Méthodes de régénération du charbon actif

Le charbon actif est un produit relativement couteux. D'un point de vue économique (et environnemental), il convient de régénérer cet adsorbant afin de pouvoir le réutiliser et ne pas en faire un déchet ultime [56], et de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant [57].

Une fois tous les sites d'adsorptions saturés, le charbon actif est dit saturé ou sur saturé. C'est pourquoi il est très souvent régénéré. La réactivation appelée aussi régénération consiste à désorber les molécules captées par le charbon actif [53].

Il existe plusieurs méthodes de régénération, on peut citer :

▪ **Régénération par désorption à la vapeur d'eau**

Cette régénération thermique s'effectue à température assez faible, typiquement 105-140°C, permettant juste de déplacer l'équilibre d'adsorption. L'utilisation de vapeur d'eau assure que le mélange gazeux récupéré soit facilement condensable à une température de 15 à

20°C[56]. Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour désinfecter le charbon et déboucher la surface des grains [53].

▪ **Régénération thermique à hautes températures**

C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée, Cette méthode est une pyrolyse qui permet de brûler les matières organiques adsorbées par les charbons actifs.

Dans le but d'éviter d'enflammer le charbon, il est porté à une température suffisante (entre 500 et 1000°C, aux alentours de 800 °C) au sein d'une atmosphère contrôlée dans laquelle les polluants vont se volatiliser. Le procédé est très coûteux car il nécessite l'achat de fours, et son rendement en masse est faible avec des pertes de l'ordre de 7 à 10% [52].

▪ **Régénération chimique**

Elle s'effectue en présence de réactifs chimiques permettant la dégradation des polluants adsorbés, voire leur minéralisation totale en eau et dioxyde de carbone [56].Le procédé est utilisé à une température de 100 °C et avec un pH élevé[52].

L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%).Elle peut aussi être appliquée à des charbons non régénérables thermiquement [52].Ce type de régénération est particulièrement intéressant pour les charbons utilisés dans le traitement des effluents industriels. Par contre, il ne semble pas très intéressant pour les eaux potables en raison des traces de solvant qui subsistent et qui peuvent donner à l'eau une légère saveur [52].

▪ **Régénération biologique**

Elle utilise la capacité épuratoire de la vie microbienne installée à l'intérieur du charbon. Il faut noter que les microorganismes ne peuvent réaliser que les fonctions pour lesquelles ils ont été génétiquement programmés et ne sont généralement aptes à dégrader qu'un seul type de polluant. De plus, l'activité de ces organismes vivants est fortement dépendante des conditions opératoires (température, pH, présence d'oxygène dissous, de minéraux ...) et est limitée en présence de polluants peu biodégradables [56].

Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle [58].

I.5 Quelques travaux de la littérature sur l'adsorption de la rhodamine B sur le charbon actif en mode batch

Il y a plusieurs études publiées concernant l'adsorption de la rhodamine B par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture, par des charbons actifs commerciaux. Parmi ces études, on cite :

Tableau I. 8 : Quelques travaux des différents chercheurs sur l'adsorption de la rhodamine B en mode batch

Polluant	Adsorbant	Quantité adsorbée	Les conditions opératoires
La Rhodamine B	Charbon actif (les pommes de cèdres) [59]	4 mg/g	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $V = 200\text{ml}$; $m = 2\text{g}$ $T = 25^\circ\text{C}$
	Charbon actif (noyaux des dattes) [60]	40.39 mg/g	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $V = 50\text{ml}$; $m = 0.05\text{g}$; $T = 25^\circ\text{C}$
	Charbon actif (pneu) [61]	43.78 mg/g	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $m = 0.05\text{g}$ $T = 25^\circ\text{C}$
	Charbon actif (noyaux d'abricot) [62]	90 mg/g	$C_0 = 100 \text{ mg/l}$; $V = 50\text{ml}$ $m = 0.05\text{g}$; $\text{pH} = 4.5$
	Charbon actif (noyaux de cerise) [63]	48.79 mg/g	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $V = 50\text{ml}$; $m = 0.05\text{g}$ $\text{pH} = 4.26$; $T = 24^\circ\text{C}$
	Charbon actif commercial [60]	44.39 mg/g	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $V = 50\text{ml}$ $m = 0.05\text{g}$; $T = 25^\circ\text{C}$
	Charbon actif commercial [61]	44.59 mg/g	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $m = 0.05\text{g}$; $T = 25^\circ\text{C}$

Chapitre II

Méthodes expérimentales

II. 1

Ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé des protocoles expérimentaux suivis pour la préparation du charbon actif et des solutions de l'adsorbat utilisé.

Le travail pratique a été effectué au laboratoire MPCA à l'université de Jijel.

II.1 L'adsorbat

La rhodamine B est le composé modèle dans cette étude. C'est l'une des composés de la famille des colorants basiques (cationique), c'est un solide vert sombre et soluble dans l'eau pour donner une couleur rose foncé. L'ensemble des propriétés physico-chimiques sont récapitulées dans le Tableau I.3.

II.2 Préparation des solutions du colorant

Nous avons préparé une solution mère, de concentration de 0.1 g/L de colorant Rh B, par dissolution de 0.05 g de colorant dans un volume de 0.5 L d'eau distillée. Les solutions de concentration plus faibles, ont été obtenues par des dilutions par l'eau distillée.

II.3 Analyse par spectrophotomètre UV-Visible

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique, en utilisant la loi de Beer-Lambert [12] :

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot L \text{ (II.1)}$$

Avec:

- A : Absorbance.
- ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (L/mg.cm ou L/mol.cm).
- C : La concentration du soluté (mg/L ou mol/L).
- L : épaisseur de la cellule optique (cm).



Figure II. 1 : Le spectrophotomètre UV-Visible.

1. Détermination de λ_{\max}

λ_{\max} est déterminée après balayage des longueurs d'onde comprises entre 300 et 700 nm, sur un échantillon de solution de colorant de concentration 10 mg/L, à différentes valeurs de pH (acide, basique et libre).

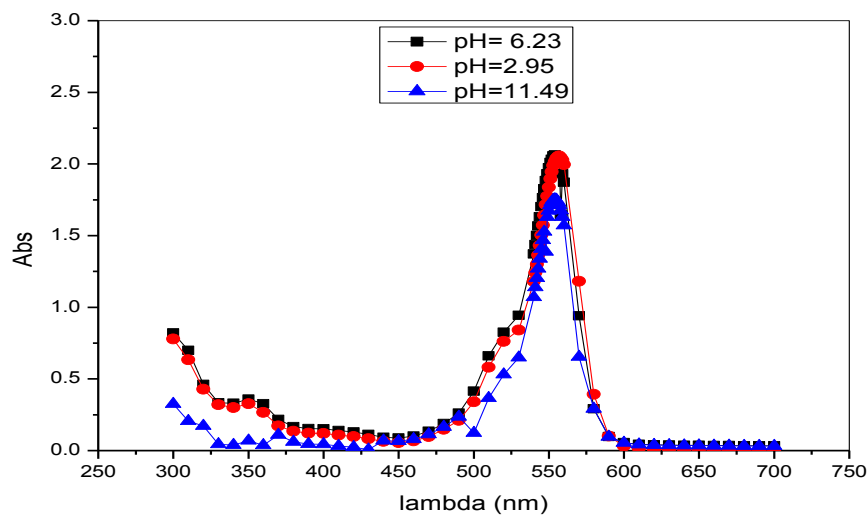


Figure II. 2 : Spectre UV-Visible de la Rh B à différentes valeurs du pH.

L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption à 554 nm, ce dernier est λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale.

- l'absorbance ne dépend pas du pH.

2. Établissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons établi une courbe d'étalonnage dans un domaine de concentration allant de 5 à 20 mg/L, préparées par dilution de la solution mère de concentration 0.1 g/L, à pH libre, température ambiante et analysées à la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure II.3.

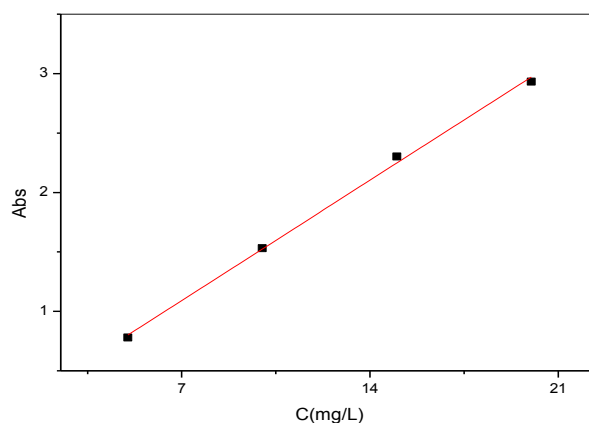


Figure II. 3 : Courbe d'étalonnage.

La courbe obtenue c'est une droite, l'équation de la droite est : $A = 0.14463 C + 0.0785$ avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0.9971$, ce qui considéré comme un bon ajustement linéaire. Les résultats obtenus montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée jusqu'à la concentration 20mg/L en colorant (obtention d'une droite).

II.4 Préparation du charbon actif

Le charbon est préparé en laboratoire en utilisant une croute végétale, activé chimiquement avec le trichlorure de fer hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

II.4.1 Le déchet utilisé (précurseur)

Le matériau naturel brut que nous avons testé est issu de la biomasse végétale. Il s'agit de la croute du fruit d'un arbre connu sous le nom de « *Brachychiton populneus* », ce déchet solide de forme ovale et de couleur marron foncé. Il est collecté dans la région de l'université de JIJEL.



Figure II. 4: La croute du déchet utilisé pour la préparation du charbon actif.

Les avantages liés à l'utilisation de ces déchets sont nombreux et nous en retenons :

- La valorisation des agro-ressources en tant que matière première disponible.
- La répercussion positive sur le prix de revient du charbon actif obtenu.

II.4.2 Le protocole opératoire

1) Préparation de la matière première

Dans un premier temps, notre déchet a été lavé avec l'eau de robinet, afin d'éliminer toutes les impuretés qu'on peut trouver à la surface externe. Le résidu propre a été découpé puis séché à l'air libre.

2) La carbonisation

Le résidu a été introduit dans un four à moufle réglée à 300 °C, et maintenu à cette température pendant 2 heures. Une fois carbonisé, le matériau obtenu a été broyé dans un mortier en agate.

3) L'activation chimique

L'activation chimique a été réalisée par le $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sous une température comprise entre 60-80°C pendant 4h. Les résidus ont été éliminés par un lavage avec l'eau distillée sous agitation pendant 15 minutes. Le charbon actif lavé a été séché dans l'étuve à 105°C, jusqu'à l'évaporation totale de l'eau (la masse soit constante).

4) Activation physique

L'activation physique a été réalisée avec des différentes températures (600°C et 800°C), pendant un temps de contact de 60 min et 90 min dans un four tubulaire.

On note que :

- CAP1 : le charbon traité à 600°C pendant 60min.
- CAP2 : le charbon traité à 600°C pendant 90min.
- CAP3 : le charbon traité à 800°C pendant 60min.
- CAP4 : le charbon traité à 800°C pendant 90min.

Les principales étapes de synthèse de charbon sont représentées dans la figure suivante :

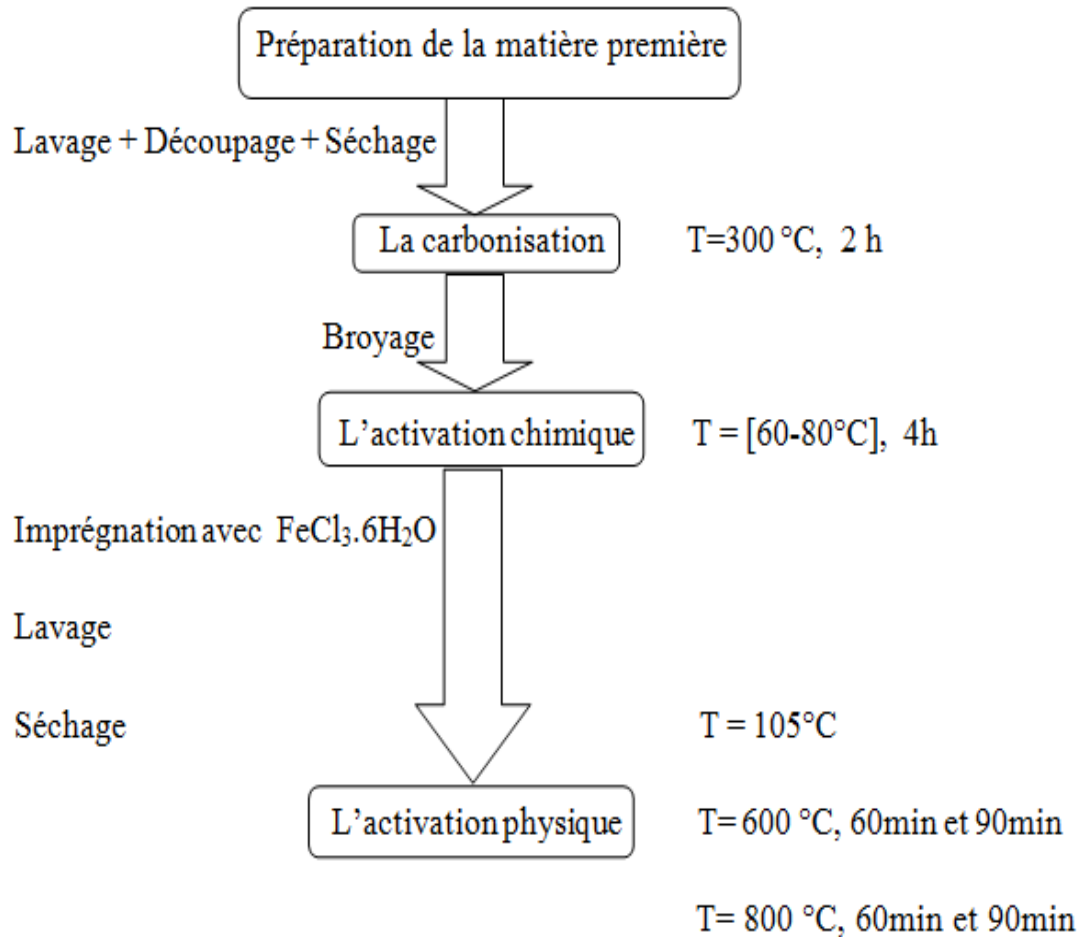


Figure II. 5 : Organigramme représentant la préparation du charbon actif.

II.5 Détermination du point de la charge nulle

50ml de solution de KCl à 0.1 M est préparée dans plusieurs béchers à différentes valeurs de pH_i (2.98, 5.37, 7.04, 9.35, 11.07), leur pH est ajusté avec des solutions de NaOH ou de HCl à 0.1M. Des masses de 0.05g de charbon actif est ajouté dans chaque bécher, ces derniers agités pendant 12 h. Pour chaque bécher on mesure le pH_f . On trace la courbe qui donne pH_f en fonction de $\text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$.

II.6 Etude de l'adsorption de la rhodamine B sur le charbon actif commercial

II.6.1 Etude paramétrique

a) Effet de la concentration initial de l'adsorbant

Pour démontrer l'effet de la concentration en colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant (10, 30 et 50 mg/L). Des masses de 0.25g de l'adsorbant ont été mélangées avec 500 ml de la solution de colorant, pendant 120 min. Pour chaque mélange on calcule la quantité adsorbée (q_t), et on trace la courbe $q_t = f(t)$.

b) Effet de la masse d'adsorbant

La masse de l'adsorbant est l'une des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Des masses d'adsorbant varié entre 0.01 à 0.2g ont été ajoutées à 50 ml des solutions contenant le colorant de concentration initial $C_0 = 50$ mg/L, les mélanges sont agités jusqu'à le temps d'équilibre (120 min). Pour chaque mélange on calcule le taux d'élimination, et on trace la courbe qui donne le taux d'élimination de la Rh B en fonction de la masse.

c) Effet du pH de la solution

Une masse de l'adsorbant de 0,05 g a été introduite dans un volume de 50 ml des solutions contenant le colorant de concentration initial égale à 50 mg/L. Le pH des solutions de colorant a été ajusté pour des valeurs variant de 2.83 à 11.77 par l'ajout des gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentrations égales à 0.1N. Pour chaque mélange on calcule le taux d'élimination, et on trace la courbe qui donne le taux d'élimination en fonction du pH_0 .

d) Effet de la température

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption, Une masse de 0,05 g de l'adsorbant a été mélangée avec un volume de 50 ml des solutions du Rh B à concentration de 50 mg/L. L'adsorption s'est déroulée à des températures égales à 22°C, 30°C, 40°C et 50°C, ces mélanges ont été maintenus sous agitation constante jusqu'à le temps d'équilibre (120min). Pour chaque mélange on calcule le taux d'élimination et on trace la courbe qui donne le taux d'élimination en fonction de la température ($\% \text{ d'élimination} = f(T)$).

II.6.2 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de l'adsorbant (0,0125 g) dans différentes solutions de la Rh B de volume 25ml et de concentrations initiales C_0 (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 80, 100 mg/L).

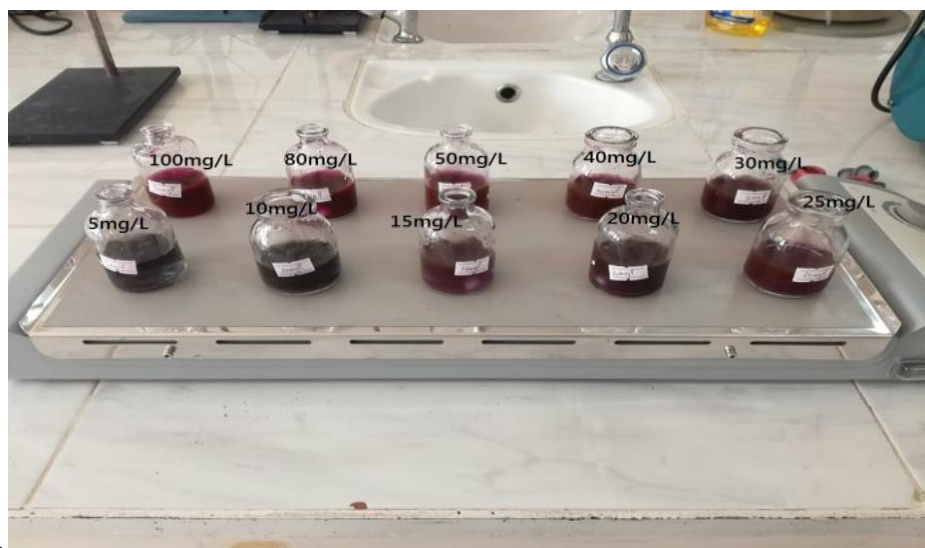


Figure II. 6 : Dispositif expérimental des isothermes d'adsorption.

II.7 Étude de l'adsorption de la Rh B sur les CAP

Afin de tester l'adsorption du Rh B sur nos CAP, nous avons fait une étude cinétique pour le choix du meilleur charbon actif préparé (CAP).

Des masses d'adsorbant de 0.05g (1g/L) ont été ajoutées à des mélanges de 500 ml à la concentration de 50mg/L. Ces mélanges ont été maintenus sous agitation jusqu'à le temps d'équilibre (120min). Pour chaque mélange on calcule la quantité adsorbée (q_t), et on trace la courbe $q_t = f(t)$.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1

Ce chapitre présente les résultats et les discussions de la caractérisation des Charbon actifs et de leurs applications pour l'élimination de la rhodamine B. Il est divisé en trois parties :

- La première partie concerne les résultats de la caractérisation du CAC.
- La deuxième partie présente les résultats de l'adsorption de la Rh B sur le CAC, dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination en faisant varier différents paramètres physico-chimiques.
- La troisième partie concerne la caractérisation de CAP, et une comparaison de la capacité d'adsorption de la Rh B sur les matériaux étudiés (CAC et CAP).

III.1 Caractérisation physico-chimique de charbon actif commercial

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel que soit est nécessaire, pour contribuer à la compréhension du phénomène de l'adsorption.

III.1.1 Analyse texturale : Surface spécifique et MEB

La surface spécifique est l'une des propriétés des adsorbants. Elle a été calculée par la méthode de BET obtenu avec un appareil de type Micrométriques à l'institut de catalyse et pétrochimie en Espagne. D'après les résultats obtenus, la surface spécifique du CAC est de $908 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur indique que le matériau est poreux, ceci est confirmé par l'analyse MEB qui montre que la surface de CAC est bien développée.

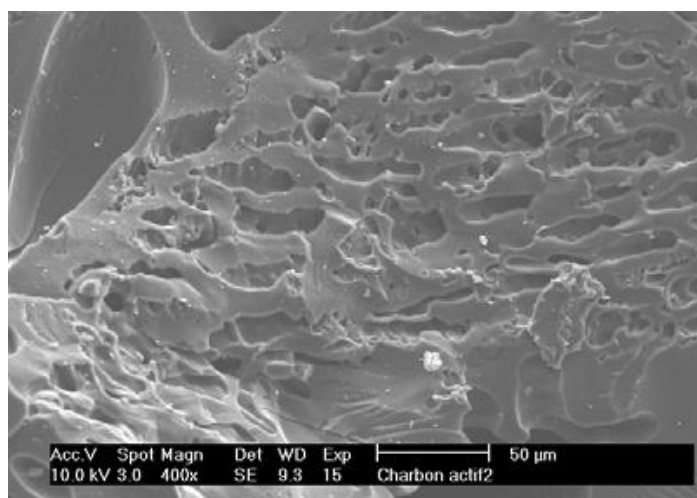


Figure III. 1 : Image MEB pour CAC.

III.1.2 Analyse par spectroscopie FTIR

La figure III.2 représente le spectre IR de CAC. L'identification et les positions des bandes observées sont rapportées dans le tableau III.1.

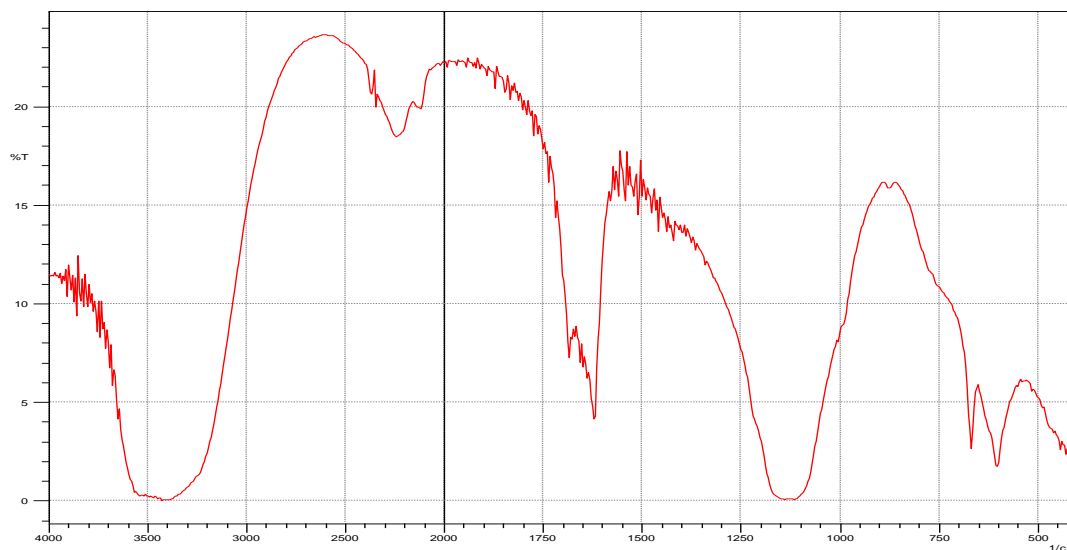


Figure III. 2 : Spectre IR de CAC.

Tableau III. 1 : Position et identification des bands observés par IR pour le CAC.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Liaisons
Dans ce travail	Dans la bibliographie	
3600-3200	3400-3200	O-H
2300-2100	2250-2100	C≡C
1700	1700-1650 (amides)	C=O
	1730-1650 (Aldéhydes, Cétones)	C=O
	1710-1680 (Acides)	C=O
1150-1050	1250-1000	C-C
	1450-1050	C-O
700-600	750-600	C-Br
	600-500	C-I
	675-730	C-H

D'après la figure III.2 et le tableau III.1 on remarque la présence de plusieurs bandes caractéristiques, qui sont :

- Une bande d'absorption entre 3600-3200 cm⁻¹ centré vers 3400 cm⁻¹, elle caractérise la vibration d'élongation d'OH attribuable à la molécule d'eau que renferme ce matériau ou pouvant être attribués aux vibrations d'élongation dans les acides carboxyliques, les phénols ou les alcools).

- Les pics dans le domaine $2300-2100\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux vibrations d'élongations $\text{C}\equiv\text{C}$ (alcynes).
- Le petit pic vers 1700 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des groupes $\text{C}=\text{O}$ (des amides, des cétones, des aldéhydes et des groupes carboxyliques).
- La bande à $1200-1050$ est attribuée aux vibrations de valence de liaison $\text{C}-\text{C}$ et $\text{C}-\text{O}$ (dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers).
- Les bandes à différentes intensités dans la région 700 à 600 cm^{-1} , ce qui peut suggérer l'existence des groupes halogènes ($\text{C}-\text{X}$ avec $\text{X}=\text{Br}$ ou I) et des liaisons $\text{C}-\text{H}$.

Par conséquent, les résultats d'IR ont indiqué que le CAC présente différents groupes fonctionnels qui peuvent être des sites potentiels pour l'adsorption des colorants.

III.1.3 Détermination de pH de point de charge nulle

Nous avons tracé l'évolution de la variation du (pH_f) en fonction du (pH_i) ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et la droite $Y = X$ correspond au pH_{pzc} de notre matériau (figure III.3).

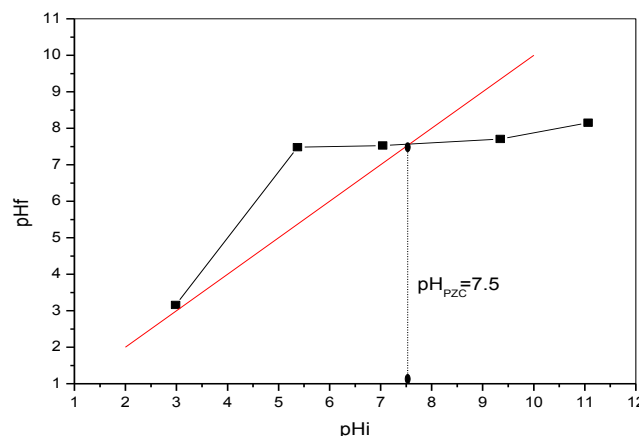


Figure III. 3 : pH de point de charge nulle.

D'après le résultat on a un $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7,5$.

Pour :

- le pH de la solution $< \text{pH}_{\text{pzc}}$, l'adsorbant est attracteur d'adsorbat chargé négativement.
- Au contraire, si le pH de la solution $> \text{pH}_{\text{pzc}}$ l'adsorbant est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques).

III.2 Étude de l'adsorption de la Rh B sur CAC

III.2.1 Études paramétriques

a. Effet du temps de contact et de la concentration initiale

L'influence du temps de contact et la concentration initiale de l'adsorption de la Rh B sur le CAC est représentée sur la figure III.4.

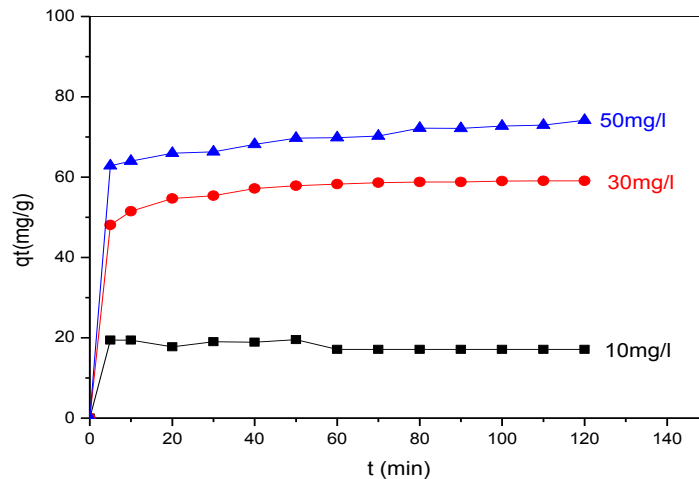


Figure III. 4 : Influence du temps de contact et de la concentration initiale.

$V = 500 \text{ ml}$, $m = 0.25 \text{ g}$, $\text{pH} = 6.230$, $T = 22^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$.

D'après la figure III.4, on remarque que la quantité adsorbée et le rendement d'adsorption de la Rh B sur le CAC augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, jusqu'à une valeur de 99% et 98% pour les concentrations 10 mg/L et 30 mg/L respectivement, avec une quantité adsorbée à l'équilibre égale à 19.99 mg/g et 59.04 mg/g respectivement. Et pour $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ un rendement de 74% avec une quantité adsorbée 74.18 mg/g.

L'analyse des cinétiques d'adsorption montre que, la vitesse d'adsorption du colorant sur le CAC évolue rapidement au début du processus (pendant les 5 premières minutes), à cause de la disponibilité des sites vacants sur l'adsorbant, et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre.

Nous constatons aussi que, le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées, qui varie entre 5 et 15 min. Le temps d'équilibre est indépendant de la concentration initiale en colorant pour ces faibles concentrations.

b. Effet de la masse de l'adsorbant

Sur les figures III.5, nous avons représenté les variations des quantités adsorbées (exprimées en % de décoloration de la solution) en fonction des masses de charbon actif, dans un domaine allant de 0.01 à 0.2g.

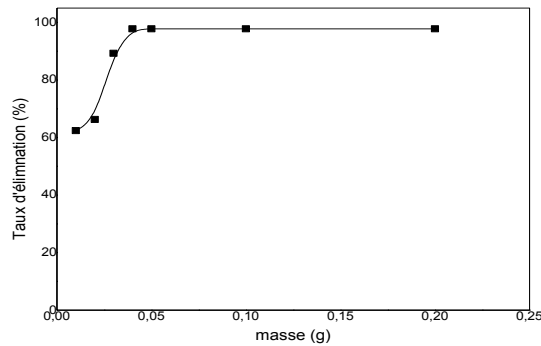


Figure III. 5 : Effet de la masse de CAC.

$C = 50 \text{ mg/L}$, $V = 50 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6.230$, $T = 22^\circ\text{C}$, $t = 120\text{min}$.

Les résultats obtenus montrent une augmentation de taux d'élimination avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Principalement due à un accroissement conséquent du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas la masse optimale de charbon est de 0,05g avec un taux d'élimination égale à 97%, Au-delà de cette masse, la capacité d'adsorption reste sensiblement constante ($\approx 97\%$).

c. Effet de pH de la solution

Nous avons représenté sur la figure III.6, les variations de Le taux d'élimination de la Rh B en fonction des pH initiaux allant de 2 jusqu'à 12.

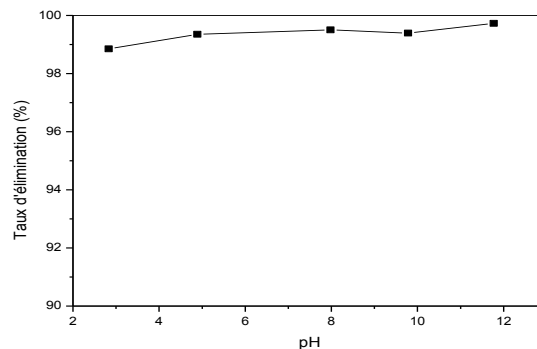


Figure III. 6 : Effet de pH de la solution.

$C= 50 \text{ mg/L}$, $V= 50 \text{ ml}$, $m = 0.05\text{g}$, $T=22^\circ\text{C}$, $t = 120\text{min}$.

Les résultats montrent un pseudo stabilisation de taux d'élimination sur tout le domaine de pH étudié, ce qui prouve que le pH de la solution n'influe pas sur l'élimination de la Rh B. Ce résultat a été observé par plusieurs auteurs dans le cas d'élimination de Rh B par CAC [60] [61].

d. Effet de la température

L'influence de la température de la solution sur le taux d'élimination de la Rh B a été menée dans le domaine allant de 22°C à 50°C . Les résultats sont représentés sur la figure III.7.

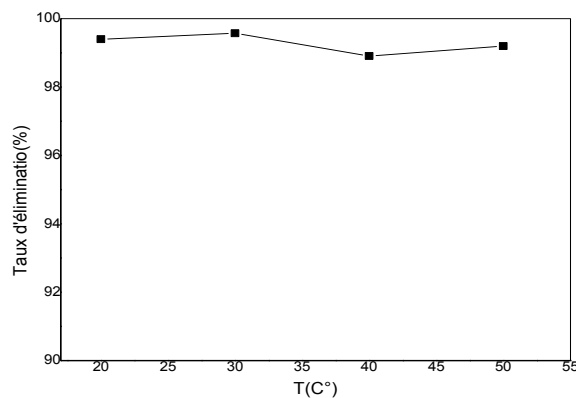


Figure III. 7 : Effet de la température.

$C= 50 \text{ mg/L}$, $V= 50 \text{ ml}$, $m = 0.05\text{g}$, $\text{pH}=6.230$, $t = 120\text{min}$.

À partir de ces résultats nous constatons que, l'augmentation de température de 22°C à 50°C s'accompagne par une légère diminution du taux d'élimination du colorant qui passe de 99% (30°C) à 98% (40°C).

III.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour comprendre le mécanisme d'adsorption. Nous avons adopté dans notre travail les modèles de premier ordre, deuxième ordre, le modèle de la diffusion intraparticulaire et la diffusion externe.

L'application des quatre modèles choisis a conduit aux résultats présentés dans les figures suivantes :

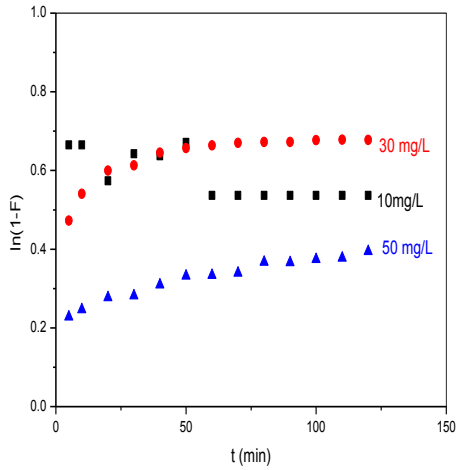


Figure III.8 : Modèle de diffusion
externe

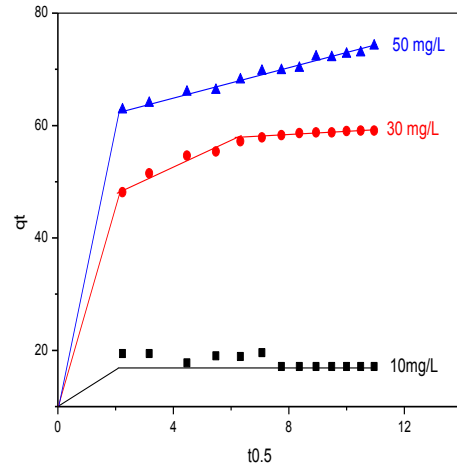


Figure III.9 : Modèle de diffusion
intraparticulaire

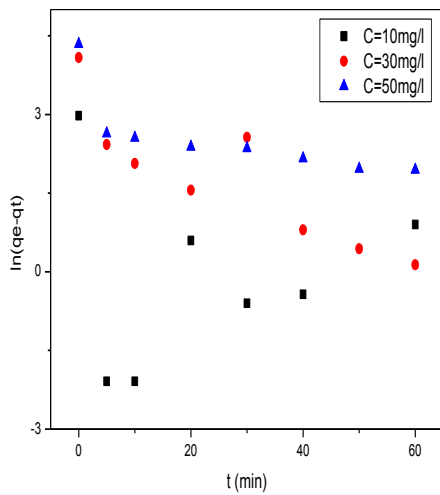


Figure III.10 : Modèle de pseudo
premier ordre

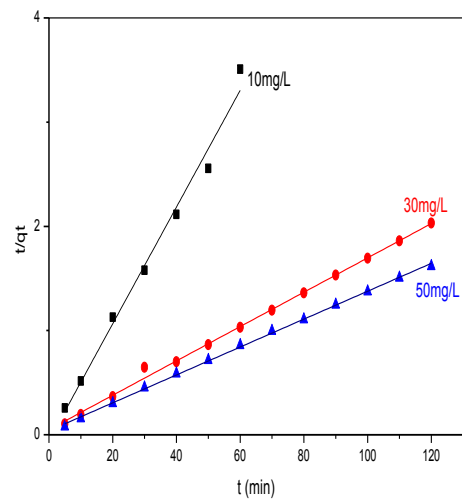


Figure III.11 : Modèle de pseudo
deuxième ordre

Tableau III. 2 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de la Rh B sur le CAC.

C_0 (mg/l)	q_{exp} (mg/g)	Pseudo Premier ordre				Pseudo deuxième ordre				Diffusion intra particulaire			Diffusion externe	
		q_{cal} (mg/g)	Δq_e	k_1 (min^{-1})	R^2	q_{cal} (mg/g)	Δq_e	k_2 (min^{-1})	R^2	K_{int} (mg/L.min ⁰)	I	R^2	k_{fd} (ml/min)	R^2
10	19.4440	0.7793	18.6647	-0.0060	0.1936	17.860	1.584	1.584	0.999	-0.306	20.217	0.593	0.001	0.592
30	59.413	13.741	45.671	0.0319	0.8132	60.168	1.267	1.267	0.987	2.226	43.150	0.999	-0.001	0.648
50	76.833	22.346	54.487	0.018	0.890	78.003	1.170	1.170	0.999	1.2848	59.959	0.985	0.001	0.938

D'après les résultats mentionnés sur le tableau III.2, on remarque que, le modèle de diffusion externe n'est pas applicable pour les trois concentrations (10, 30 et 50 mg/L), où les coefficients de corrélation (R^2) sont loin de l'unité (0.592, 0.648 et 0.938 respectivement), cela signifie que la cinétique n'est pas régie par ce modèle.

La figure III.9, présente les tracées du modèle intraparticulaire pour les trois concentrations utilisées. Dans notre cas les graphes obtenus sont multilinéaires, qui indiquent qu'au moins deux mécanismes de diffusion peuvent exister. Pour les concentrations 30mg/L et 50 mg/L, les points représentent trois étapes successives, dont la première représente la diffusion externe. La deuxième courbe qui ne passe pas par l'origine, représente une diffusion intraparticulaire. Alors que le troisième segment représente l'équilibre, ou il y a lieu à la réaction. En revanche, seulement deux étapes sont identifiées pour la plus faible concentration (10 mg/L). Cette absence de l'étape de la diffusion intraparticulaire indique que la rétention des molécules de la Rh B est effectuée uniquement au niveau de la surface externe de l'adsorbant.

La courbe du cinétique pseudo premier ordre pour les différentes concentrations sont révélé que les modèles ne sont pas applicables, cela est confirmé par les coefficients de corrélation R^2 et les quantités adsorbées à l'équilibre qui sont plutôt faibles comparées aux quantités expérimentales.

Les valeurs des coefficients de corrélation du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre calculées sont plus proches de l'unité et aussi les valeurs de la quantité d'adsorption calculée par ce modèle sont proches de celles expérimentales, Ceci affirme que l'adsorption du Rh B sur le CAC suit une cinétique de pseudo-deuxième ordre pour les trois concentrations étudiées. La diminution de la constante de vitesse K_2 avec l'augmentation de la concentration peut être expliquée par le fait qu'il y a une compétition importante sur les sites d'adsorption. Cette compétition est moins importante pour les faibles concentrations.

III.2.3 Etude d'isotherme d'adsorption du Rh B sur CAC

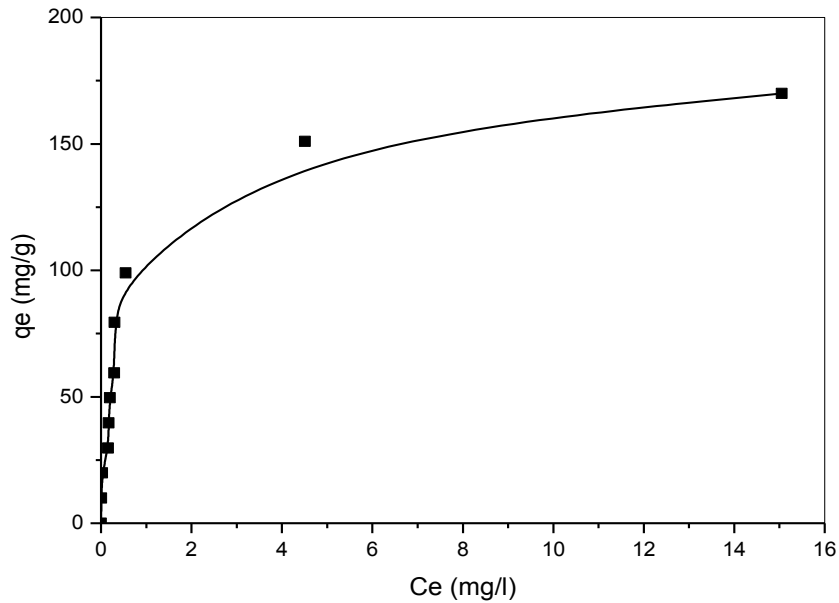


Figure III. 12 : Isotherme de l'adsorption de la Rh B sur le CAC.

D'après la figure III.12, nous observons que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

Selon la classification de Giles (*Giles et al. 1960*), l'isotherme est de type L (dite Langmuir), qui montrant une grande affinité entre le polluant examiné et le CAC. Ce type d'isotherme signifie que l'adsorption de l'adsorbat sur l'adsorbant se fait en monocouche, et qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites d'adsorption. De plus, les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

La quantité maximale adsorbée est de 169.896 mg/g.

III.2.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'application des modèles choisis a conduit aux résultats présentés dans sur les figures (III.13, III.14, III.15, III.16), les constantes de nos modèles sont rassemblées dans le tableau III.3.

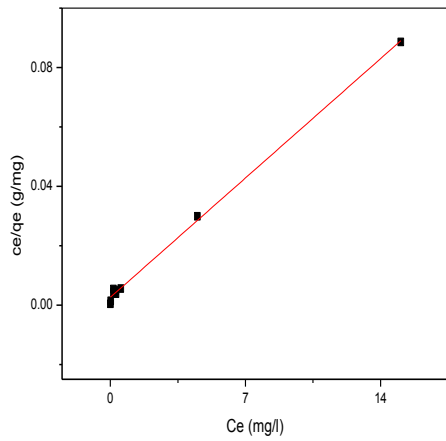


Figure III. 13: Linéarisation de modèle de Langmuir II

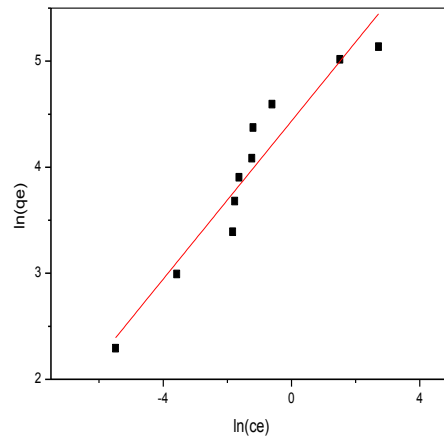


Figure III. 14 : Linéarisation de modèle de Freundlich

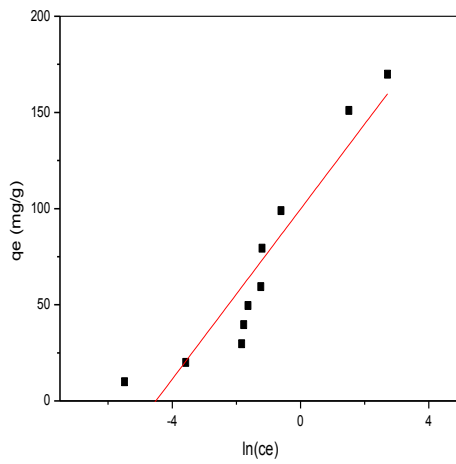


Figure III.15 : Linéarisation de modèle de Temkin

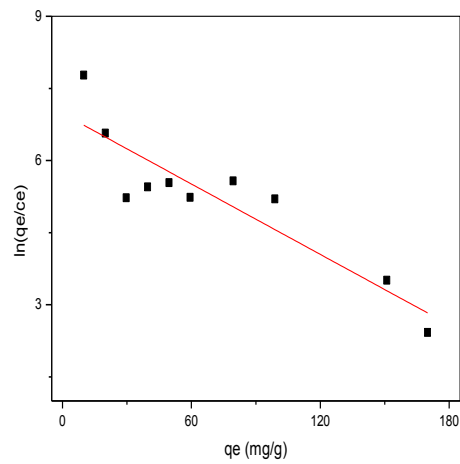


Figure III.16 : Linéarisation de modèle d'Elovich

Tableau III. 3 : Paramètre caractérisant le modèle de Langmuir.

	Modèle de Langmuir		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Langmuir I	57.8368	47.8961	0.8525
Langmuir II	200.000	2.500	0.9977
Langmuir III	89.8334	23.3863	0.2229
Langmuir IV	132.4813	7.2331	0.2229
Langmuir V	63.3920	37.6498	0.8525

Tableau III. 4 : Paramètre caractérisant le modèle d'isotherme d'adsorption de la Rh B sur les CAC

Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin			Modèle d'Elovich		
K_F (mg/L)	n (L/mg)	R^2	B_T	K_T (L/mg)	R^2	q_m (mg/g)	K_E	R^2
84.394	2.688	0.9104	22.11	91.013	0.8613	41.666	25.695	0.7964

D'après les résultats regroupés dans le Tableau III.3, nous observons que :

Le coefficient de corrélation obtenu par la forme II de l'équation de Langmuir est très bon ($R^2 = 0.9977$) et supérieur à ceux déterminés par les autres formes, de plus la capacité maximale d'adsorption déterminé à l'aide de la forme II est supérieures à celles obtenues par les formes I, III, IV et V, et proche à la quantité max calculée expérimentalement (169.896 mg/g).

D'après les résultats regroupés dans le Tableau III.4, les modèles de Freundlich, Temkin et Elovich, ne sont pas favorables suivant leurs coefficients de corrélation.

III.2.4 Conclusion

Le tableau suivant résume les conditions optimales de l'adsorption de la Rh B sur le CAC.

Tableau III. 5 : Conditions optimales de l'adsorption de la Rh B sur le CAC

L'adsorbant	Le CAC
L'adsorbat	La Rh B
La masse de l'adsorbant	0.05g
pH de la solution	6.23(Libre)
Température du milieu	20±2 °C

La capacité d'adsorption de CAC utilisé dans cette étude a été comparée avec celles des autres CAC rapportés dans la littérature, ces valeurs des capacités d'adsorption sont présentées sur le tableau III.6.

Tableau III. 6 : Comparaison de la capacité d'adsorption de la rhodamine B sur quelque type de charbon actif commercial

Adsorbant	Capacité d'adsorption	Les conditions opératoires
Charbon actif commercial utilisé	49.91 mg/g	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $V = 50 \text{ ml}$ $m = 0.05 \text{ g}$
Charbon actif commercial [60]	44.39 mg/g	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $V = 50 \text{ ml}$ $m = 0.05 \text{ g}$
Charbon actif commercial [61]	44.59 mg/g	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $m = 0.05 \text{ g}$

À partir des résultats présentés dans le tableau III.6 (représentant nos résultats et des résultats d'autres travaux), nous observons que la valeur maximale de la capacité d'adsorption de la Rh B sur le CAC utilisé dans cette étude est plus grandes par rapport à celle des CAC de la littérature par une différence estime plus de 5% pour les mêmes conditions du travail.

Ces résultats nous permettent facilement de conclure que le CAC présente un grand pouvoir adsorbant.

III.3 Etude de l'adsorption de la Rh B sur les CAP

III.3.1 Choix de meilleur charbon actif élaboré

Afin de déterminé le meilleur charbon actif permis les quatre CAP obtenus dans les conditions suivantes :

- CAP1 : le charbon traité à 600°C pendant 60min.
- CAP2 : le charbon traité à 600°C pendant 90min.
- CAP3 : le charbon traité à 800°C pendant 60min.
- CAP4: le charbon traité à 800°C pendant 90min.

Nous avons d'une part calculé la perte de masse des CAP durant la préparation, et d'autre part testé leur capacité d'adsorption de la rhodamine B en phase aqueuse.

$$\Delta m = \frac{M_i - M_f}{M_i} \cdot 100 (\%) \quad (\text{III.1})$$

Où :

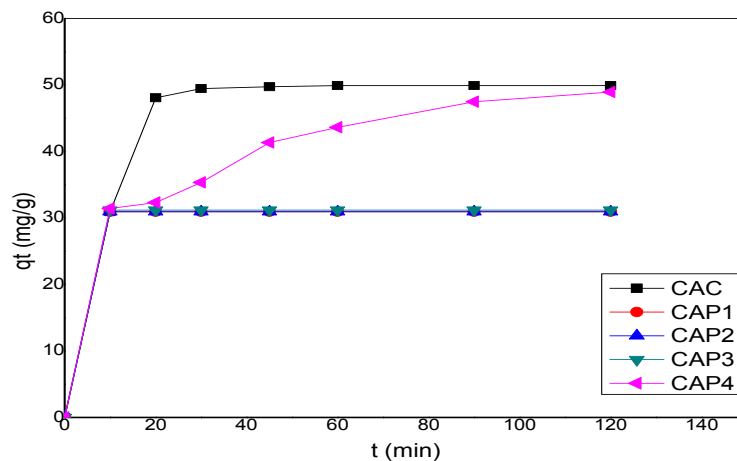
- M_i : La masse initiale du charbon actif préparé avant l'activation physique (g).
- M_f : La masse finale du charbon actif préparé après l'activation physique (g).

Tableau III. 7 : Perte de masse des quatre charbons préparés.

	CAP			
	600°C 60min	600°C 90min	800°C 60min	800°C 90min
M_i (g)	10	10	10	10
M_f (g)	5.58	4.20	3.30	2.99
Δm (%)	44.22	57.98	67.00	70.10

D'après le tableau III.7, nous constatons que la perte de masse augmente avec l'augmentation de la température et le temps de contact. Ces résultats sont en accord avec les données des littérateurs.

Afin de tester l'adsorption du Rh B sur nos CAP, nous avons réalisé une étude cinétique sur les CAP et comparé à celle de CAC. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.17.

**Figure III. 17 :** La cinétique d'adsorption des CAC et CAP.

D'après la figure III.17, nous remarquons que :

La cinétique d'adsorption présente la même quantité adsorbée (≈ 31 mg/g) au bout des premières minutes (10min) sur tous les charbons actifs. Ceci peut s'expliquer par la disponibilité des sites d'adsorption.

Un équilibre d'adsorption est observé sur les CAP1, CAP2 et CAP3 avec une quantité adsorbée de 30mg/g (taux d'élimination $\approx 61\%$). Cela nous permet de supposer que la température et le temps de calcination n'ont pas d'influence à leur caractéristique texturale.

Pour le CAP4 et après un temps de 120min, nous constatons une quantité adsorbée similaire à celle de CAC, de l'ordre de 49mg/g.

Conclusion

Sur la lumière de ces résultats, et malgré que la perte de masse est assez élevée, la suite de notre étude sera sur le CAP4 qui présente la meilleure quantité adsorbée de la Rh B.

III.3.2 Caractérisations de CAP4

III.3.2.1 L'isotherme d'adsorption-désorption

L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote obtenue pour notre charbon actif préparé est tracée sur la figure III.18.

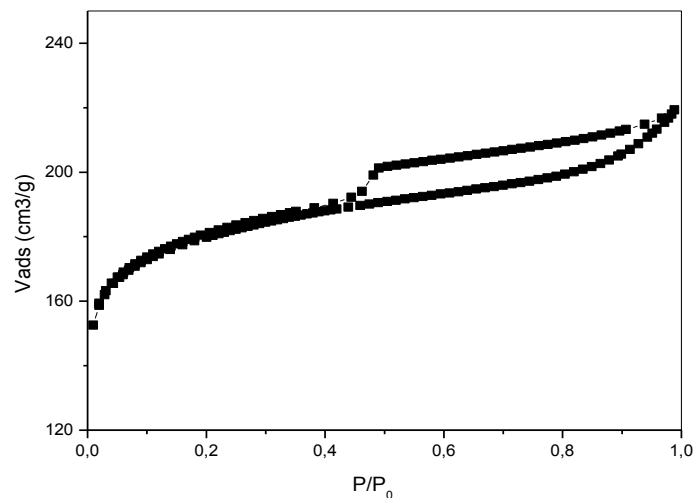


Figure III. 18 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote de CAP4.

Nous remarquons d'après le graphe, que l'isotherme d'adsorption-désorption obtenue sur notre échantillon s'apparente au type IV de l'I.U.P.A.C, ce type est caractérisé aux adsorbants mésoporeux. Concernant la boucle d'hystérésis, elle est de type H4. Dans ce cas, il y a coexistence d'une forte microporosité.

III.3.2.2 Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique calculée par la méthode de BET de l'échantillon analysé est de l'ordre de 557.96 m²/g.

III.3.2.3 Distribution de la taille des pores

La figure III.19 montre deux pics, le premier à 1.02nm se situant dans la zone de la microporosité, et un deuxième à 3.80 nm situé dans le domaine du mésoporosité. Cela prouve les résultats obtenus précédemment.

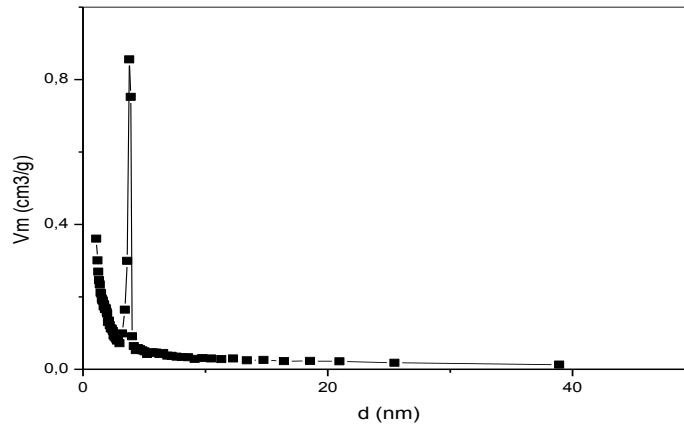


Figure III. 19 : Distribution de la taille des pores de CAP4.

Conclusion

Les résultats obtenus par l'analyse texturale sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III. 8 : Caractérisation du CAP4

S_{BET} (m^2/g)	S_{micr} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{tot} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)
557.96	416.36	141.60	0.34	0.22	0.12

Ces différentes valeurs caractérisant les propriétés texturales de CAP4 montrent que notre charbon préparé présente :

- Une surface BET égale à $557.96 m^2/g$, qui est constituée de 74% de micropores.
- La valeur du volume poreux total ($0.34 cm^3/g$), montre que le CAP4 possède une porosité importante
- Une texture poreuse hétérogène.

Conclusion générale

Ce travail a un double objectif, l'un est : la valorisation d'un déchet végétale disponible localement (la croute du fruit de l'arbre de *Brachychiton populneus*) pour la préparation d'un charbon actif, et l'autre, son application pour l'élimination d'un polluant organique (Rhodamine B) en solution aqueuse par adsorption, et voir son efficacité par rapport au charbon actif commerciale.

Les résultats obtenus ont montré que :

- Caractérisation : Le CAC présente une importante surface spécifique de l'ordre de 908 m²/g, et l'analyse MEB confirme que le matériau est poreux. L'analyse FTIR a révélé la présence des groupements acides et basiques, qui reflètent la nature complexe du matériau.
- L'étude de procédé d'adsorption du Rh B sur le CAC a montré que :
 - La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant.
 - Le temps d'équilibre déterminé expérimentalement a été en moins de 15 minutes pour atteindre un rendement maximal d'élimination.
 - Le rendement d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant : plus de 97% pour une masse optimale égale à 0.05g.
 - La température et le pH n'ont aucune influence sur la rétention du Rh B, ce qui nous a permis de travailler à température ambiante et pH initial de la solution.
 - L'étude cinétique s'accorde parfaitement avec le modèle cinétique du deuxième ordre avec un excellent coefficient de corrélation R².
 - L'allure de l'isotherme d'adsorption ressemble à celle de type L, avec une capacité maximale de 169.90mg/g. Le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées.
- L'étude comparative entre la capacité d'adsorption de la Rh B sur le CAC et CAPs , a montré que, leCAP4 offre une capacité d'adsorption très proche à celle CAC.
- Caractérisation de CAP4:
 - l'isotherme d'adsorption-désorption obtenue est de type IV, qui caractérise les adsorbants mésoporeux.
 - Une surface spécifique BET élevée, elle est de l'ordre de 557.96 m²/g.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, montre que la croute du fruit de « *Brachychiton populneus* » pourrait être valorisée potentiellement pour l'élimination

de la Rh B en solution aqueuse et peut aussi considérer comme un adsorbant prometteur et efficace.

Comme perspectives à la continuité de ce travail, nous proposons :

- La caractérisation des matériaux préparés par autre techniques (MEB, FTIR...) dans le souci de pouvoir expliquer les résultats d'adsorption obtenus.
- Étudier la régénération de charbon actif préparé.
- Etudier l'adsorption en mode dynamique.
- Tester l'adsorbant pour d'autres polluants (métaux lourds, produits pharmaceutiques..), et pour le traitement d'effluent réels de l'industrie textile.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] AICHOIR, A. *Synthèse et propriétés de bioadsorbant encapsulés dans l'alginate : application à l'élimination des colorants du milieu aqueux*. Thèse de Doctorat : Université Setif1, 2019.
- [2] M, CAPON., V, COURILLEU., C, VALETTE. *Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture, et technique*, Paris: Cultures et Techniques, 1999, Formation, ISBN-10 : 2950244424.
- [3] BENTALEB, S. *Etude expérimentale d'adsorption d'un colorant cationique «Rhodamine B Modélisation par application d'un plan » sur argile naturelle*. Mémoire de Master : Université Saida, 2018.
- [4] M, FLANDRIN-BLETTY. *Technologie et chimie des textiles*. 2^{ème} Editions, Toulouse: CEPADUES, 1991, 185.
- [5] L. HOWARD, N. *Textile Fibres, Dyes, finishes, and Processes*, Davis California: William Andrew, 1987, ISBN: 0815510764.
- [6] BELKEBIR, DJ. *Élimination d'un colorant cationique par une biomasse activée*. Mémoire de Master : Université Mostaganem, 2015.
- [7] R, GILBIN. *Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité : Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France) [en ligne]*. : Université de Genève, 2001. [consulté 15/12/2005]. disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011143v2>.
- [8] O.M.S. Normes internationales pour l'eau de boisson, Genève, 1990, vol145(5) ,367-375.
- [9] J, AGHAUTIER., J, G. KIGER., F, PELLERIN. *Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire. Mises au point de chimie analytique*, Paris : Masson, 1964.
- [10] Degremonte, G. *Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique: Application au traitement des eaux*. Thèse de Doctorat : Université de Lille, 1996.

- [11] O, Kebiche. *Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité convertex d'Ain. Djasser*. Mémoire de Magistère : Université de Constantine, 1996.
- [12] L, NAIDJA. *Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption*. Mémoire de Magistère : Université de Constantine, 2010.
- [13] E, MECHRAFI. *Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux*. Thèse de Doctorat: Université Mohammed V, 2002.
- [14] N, BOUGDAH. *Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite*. Mémoire Magister: Université de Skikda, 2007.
- [15] M, AMOURACHE-BENAZZOUZ. *Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, Claviceps purpurea hébergé par Elytrigia repens L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études*. Thèse Doctorat : Université de Guelma, 2019.
- [16] S, SAOUDI, O, HAMOUMA. *Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifiée*. Mémoire de Master : Université de Bejaïa, 2013.
- [17] S, BENCHABANE, S, BENNACER. *Etude Cinétique et Optimisation par la Méthode des Surfaces de Réponses de L'adsorption du Phénol sur le Charbon Actif*. Mémoire de Master : Université de Béjaïa, 2016.
- [18] D. DO, DUONG. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, London : Imperial College Press, 1998, vol2.
- [19] B, BOUIDER, T, ALIOUAN. *Utilisation des boues des charbons actifs imprégnées par Ni^{+2} et Cr^{+3} pour l'adsorption de phénol en batch et en dynamique*. Mémoire de Master : Université de Jijel, 2019.
- [20] W, RUDZINSKI. A, WILLIAM. Steele, G. Zgrablich, *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous solid Surfaces* : Elsevier Science et Technology Books, 1997.
- [21] E. L. COCHRANE, S. LU, SW. GIBB, I. VILLAESCUSA. *A comparison of low-cost adsorbents and commercial absorbents for the removal of copper from aqueous media*, Journal of hazardous materials, 2006, vol137, 198-206.

- [22] Y. S, Ho., G, MCKAY, pseudo-second order model for sorption processes, *processBiochem.*1999, vol34, 451-465.
- [23] V. C, SRIVASTAVA. , MM, SWAMY., ID, ALL., B, PRASAD., IM, MISHRA ET AL. adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and surfaces A, physicochem. Eng. Aspect*, 2006, vol272, 89-104.
- [24] Y. S, AL- DEGS., M, EL-BARGHOULI., AA, ISSA., MA, KHRAISHEH., GM, WALKER. Sorption of Zn (II), Pb (II) and Co (II) using naturel sorbents: equilibrium and kinetics studies, *Water Research*, 2006, vol40, 2645-2658.
- [25] S, HADJ. *Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe.* Thèse de Doctorat : Université de Grenoble, 2012.
- [26] A, DABROWSKI., P, PODKOSCIELNY., Z, HUBICKI., M, BARCZAK. *Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review*, *Chemosphere*, 2005, vol58, 1049-1070.
- [27] L, YANG. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle, *Water Research*, 2003, vol37, 1535-1544.
- [28] H, HALIMI., M, AYAD. *Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse.* Mémoire de Master : université de Jijel, 2018.
- [29] N, YAHIAOUI. *Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif.* Mémoire de Magister : Université de TiziOuzou, 2012.
- [30] BELLIR, 2002 : SLEJKO ET DEKKER, 1985.
- [31] I, LANGMUIR. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum *J.A.Chem.Soc*, 1918, vol40 (9), 1361–403.
- [32] GAO, Z., LI, X., WU, H., DELIGEER, W., Directacide activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science*, 2016. vol126, 98-106.

- [33]O, HAMD AOUI., J, HAZARD. Materials. B135. Isotherm Parameters of Methylene Blue Adsorption on Coconut Husk Fiber Based-Activated Carbon, 2006,264–273.
- [34]S, RANGABHASHIYAM., N, ANU., M.S.G, NANDAGOPAL.,N, SELVARAJU Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural by products. Journal of environmental chemical Engineering,2014,vol2, 398-414.
- [35]H, FREUNDLICH., H, HATFIELD.Colloid and capillary chemistry.London, 1926, vol52, 68.
- [36]A, ZENNAKI. *Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants*. Mémoire de Master : Université de Tlemcen, 2016.
- [37]A, TALIDI. *Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée*. Thèse de Doctorat, Université Mohamed V, 2006.
- [38] I.I, SALAM., T. J, BANDOZ. Journal of colloid and interface Science, 2005, vol264, 37-312.
- [39]M, BAGANE. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, Annal de Chimie Science des Matériaux, Paris, 2000, vol25, 615-626.
- [40] N, PETIT. *Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO_2 / UV pour l'élimination de composés organiques volatils*. Thèse Doctorat : Université deRennes1,2007.
- [41]L.M, SUN., F, MEUNIER. Adsorption : aspects théoriques.*Techniques de l'ingénieur*, 2007, vol2,1-20.
- [42]F, BENAMRAOUI. *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. Mémoire de Magister : Université de Sétif1,2014.

- [43] C.C, MANOLE. *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)*. Thèse de Doctorat : Institut National Polytechnique, Toulouse, 2007.
- [44] R.C, BANSAL., J.B, DONNET., F, STOECKLI. *Active Carbon*, New York, 1988.
- [45] R, MALIK., D.S, RAMTEKE., S.R, WATE. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered Activated carbon. *Waste Management*, 2007, vol27, 1129-1138.
- [46] OSNICK, J. *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués*. Thèse de Doctorat : L'Institut National des Sciences, Lyon, 2009.
- [47] O, JOSEPH. *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués*. Thèse de Doctorat, chimie de Lyon, 2009.
- [48] Y.M, SLOKAR, A.M, LE MARECHAL. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 1998, vol37, 335-356.
- [49] A, DEMIRBAS. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol167, 1–9.
- [50] K.V. TOMAS, T. W. FILEMAN, J. W. READMAN, M. WALDOCK. Antifouling paint biocides in the UK Coastal environment and potential risks of biological effects, *Mar. Pollut. Bull*, 2001, vol42, 677 – 688.
- [51] N, TAZEROUTI. *Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée*. Mémoire de Magister : Université de Boumerdes, 2012.
- [52] J, LU. *Etude comparative sur les charbons actifs*. Centre de Montpellier, 2005.
- [53] N'GUESSAN JOACHIM KROU. *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*. Thèse de Doctorat : l'Institut National Polytechnique, Toulouse, 2010.
- [54] O, MAMANE., A, ZANGUINA., IBRAHIM, DAOU., I, NATATOU. Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana, *Journal de la société Ouest-Africaine de Chimie*, 2016, vol041, 59-67.

- [55] N, BOUZIANE. *Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre*. Mémoire de Magister : Université de Constantine, 2007.
- [56] I, BENHAMED. *Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique*. Thèse de Doctorat : Université de Toulouse, 2015.
- [57] S, MOUMENINE. *Élimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant*. Mémoire d'Ingénieur d'état : Université de Tlemcen, 2011.
- [58] M, MAZOU., L, KHELAIPIA. *Évaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial*. Mémoire de Master : Université Oum El Bouaghi, 2018.
- [59] M, ZAMOUCHE. *Utilisation d'un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre, pour l'enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses*. Mémoire de Magister : Université d'Annaba, 2010.
- [60] A, CHERGUI. *Modélisation de l'adsorption de la Rhodamine B et du Méthyle orange sur le charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes (CAP) et charbon actif commercial (CAC) : Étude comparative*. Mémoire de Master : Université de Blida1, 2014.
- [61] F, MESSAOUDI. *Modélisation de l'adsorption de Rhodamine B et au Méthyle orange sur le charbon actif préparé à partir de déchet synthétique (Pneu) et charbon actif commercial (étude comparative)*. Mémoire de Master : Université de Blida1, 2014.
- [62] D, BELKEBIR. *Élimination d'un colorant cationique par une biomasse activée*. Mémoire de Master : Université de Mostaganem, 2015.
- [63] A, MERZOUG. *Élimination des micropolluants par des adsorbants naturels*. Mémoire de Master : Université de Mostaganem, 2016.
- [64] F, BENAMRAOUI. *Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. Mémoire de Magister : Université de Sétif1, 2014.

[65]S, BENHABILES. *Elaboration et caractérisation d'un charbon actif à base de résidus du café : Application à l'étude de l'adsorption des colorants en solution aqueuse*. Mémoire de Magister : Université de Bejaïa, 2011.

[66]S, DERMEL., D, MEDJEDOUB. *Adsorption du colorant rouge sandocryl par les déchets de phosphates Algériens beige et noir*. Mémoire de Master : Université de Bejaïa, 2014.