

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK
BEN YAHIA JIJEL



FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de *Master*

Spécialité : **Génie des Procédés**
Option : **Génie de l'environnement**



Thème

*Valorisation de deux matériaux pour
l'adsorption et la catalyse*

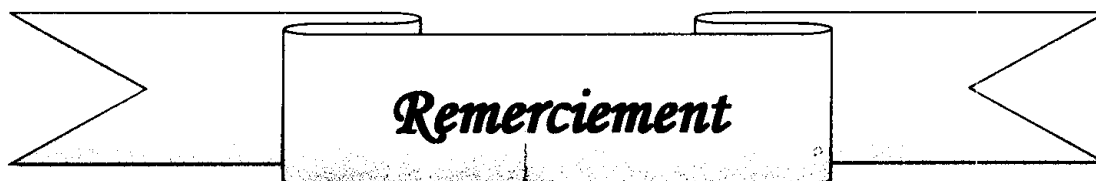
Encadré par :

Mme F. BOUREMMAD, MCA à l'université de Jijel

Réalisé par :

- *ARICHE Naouel*
- *ZAZOUA Djihane*

Promotion juin 2016



Remerciement

Avant tout, nous remercions le bon Dieu de nous avoir donné la force et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous adressons tous nos remerciements à Madame Farida Bouremmad, maître de conférences à l'Université de Jijel, pour l'intérêt qu'elle a accordé à notre travail en acceptant d'être rapporteur de ce mémoire et pour ses précieux conseils et ses encouragements.

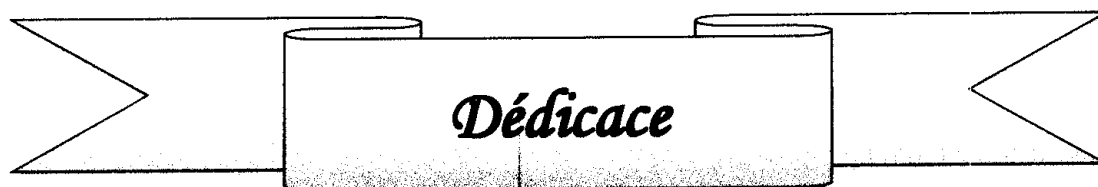
Un grand merci également à Dr Rouibah.K et Madame Belferdi Fatiha enseignantes à l'Université de Jijel qui nous ont fait l'honneur de faire partie du jury. Nous leur adressons un merci général pour leurs remarques et discussions constructives.

Nous tenons à remercier l'ensemble des enseignants ayant participé à notre formation en Génie des Procédés.

Nous exprimons également tous nos sincères remerciements à M^{lle} Leila kendouli doctorante en génie des procédés pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail.

Nous tenons aussi à remercier Melle Khadidja arzime chef au laboratoire de chimie à l'Université de Jijel, Monsieur Riad Boubellout, ingénieur de laboratoire et tous les techniciens de laboratoire de chimie pour leur contribution et pour leur disponibilité.

Et enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.



A mes chers parents

A mon cher mari

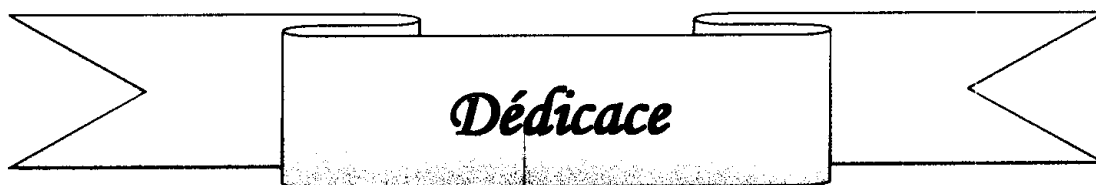
A mes chers frères et sœurs

A toute ma famille

Et enfin à ma cousine et mon amie

*Nedjwa pour l'aide précieuse
qu'elle m'a apporté tout au long
de mes études.*

Naoual



Je dédie ce modeste travail

A mes parents et je souhaite que dieu me les garde

A ma très chère sœur

A mon cher frère

A tous ceux qui j'aime et qui m'aime

Djehane

Sommaire

I. Introduction générale.....	01
Chapitre I : Revue bibliographique	
I.1. Les colorants.....	03
I.1.1. Introduction	03
I.1.2. Couleur et structure chimique.....	03
I.1. Constitution chimique des colorants.....	04
I.1.3 .1 Colorants basiques ou cationiques.....	04
I.1.3.2. Colorants acides ou anioniques.....	04
I.1.4. Toxicité des colorants azoïques	04
I.1.5. Procédés d'élimination des colorants.....	05
I.2. L'adsorption	05
I.2.1. Mécanisme d'adsorption d'un colorant.....	05
I. 3. Propriétés générales des adsorbants.....	06
I.3.1. Facteurs influençant l'adsorption.....	07
I.3.1.1. Nature de l'adsorbant	07
I.3.1.2. Nature de l'adsorbat.....	07
I.3.1.3. pH.....	07
I.3.1.4. Polarité.....	08
I.3.1.5. Température	08
I.4 .Les charbons actifs.....	08
I.4.1. Préparation et propriétés des charbons actifs.....	09
I.4.1.1. Propriétés physiques.....	10
I.4.2. Caractérisation des charbons actifs	12
I.4.2.1. Caractérisation texturale.....	12
I.4.2.1.1. Caractérisation par microscopie à balayage.....	12
I.4.2.1.2. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N ₂ à 77 K).....	12
I.4.2.2. Caractérisation chimique (Chimie de surface).....	12
I.4.2.2.1. pH de point de charge nulle (pH _{pzc}).....	14
I.4.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	14

Chapitre II : Préparation et caractérisation

II.1. Préparation des matériaux.....	15
II.1.1. Mode de préparation de charbon actif à partir d'épis de maïs.....	15
II.1.2. Préparation de l'Algue	17
II.2. Caractérisation.....	17
II.2.1. Image MEB.....	17
II.2.2. Le pH du point de charge zéro pH_{PZC}	18
II.2.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	19
II.2.4. Surface spécifique.....	21

Chapitre III : Adsorption et catalyse

III.1. Tests d'adsorption.....	22
III.1.1. Cinétique d'adsorption.....	22
III.1.2. Paramètres thermodynamiques.....	28
III.2. Modèles cinétique de l'adsorption.....	31
a) Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre(PPO).....	31
b) Modèle cinétique de pseudo-second-ordre (PSO).....	32
III.3. Isothermes d'adsorption du BM et du MO par les adsorbants étudiés.....	36
III.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	38
III.3.1.1 Modèle de Langmuir.....	39
III.3.1.2. Modèle de Freundlich.....	39
III.4.Conclusion.....	43
III.5.Réaction de Biginelli	45
III.5.1. Introduction	45
III.5.2.Protocole opératoire de l'adsorption de cuivre.....	45
III.5.2.1.Mode opératoire pour la synthèse.....	46
III.6. Résultats et discussions	47
III.6.1.Comparaisons entre les catalyseurs.....	47
III.6.2. Influence de la quantité de catalyseur et le temps de la réaction	47
III.6.3. Caractérisation des DHPMS	48
III.7. Caractérisation du produit organique(DHPMS).....	49
III.8.Conclusion.....	50
IV. Conclusion générale.....	51

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Mécanisme d'adsorption d'un colorant.....	06
Figure I.2 : Domaines d'utilisation des CA dans des applications en phase Liquide.....	09
Figure I.3 : diagramme schématique de processus de la production du charbon actif	10
Figure I.4 : représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif.....	10
Figure I.5 : Représentation schématique des microstructures des charbons actifs.....	11
Figure I.6 : une feuille de graphène.....	11
Figure I.7 : Structures possibles des fonctions de surface dans le CA, d'après Boehm.....	13
Figure I.8 : Représentation schématique des fonctions de surface du CA selon le milieu.....	13

Chapitre II

Figure II.1 : Organigramme représentant la préparation du charbon actif	16
Figure II.2 : Image MEB du charbon actif préparé.....	17
Figure II.3 : Image MEB de l'Algue.....	17
Figure II. 4 : pH du point de charge zéro pH_{PZC}	18
Figure II. 5 : Spectres de FTIR de charbon actif.....	19
Figure II. 6 : Spectres de FTIR de L'algue.....	21

Chapitre III

Figure III.1 : Cinétique de l'adsorption en fonction de la concentration initiale du BM.....	23
Figure III.2 : Cinétique de l'adsorption en fonction de la concentration initiale du MO.....	23
Figure III.3 : Effet de la masse des CA, CAC et Alg sur l'adsorption du BM.....	24
Figure III.4 : Effet de la masse des CA, CAC et Alg sur l'adsorption du MO.....	25
Figure III.5 : Taux d'adsorption des adsorbants avec le BM.....	26
Figure III.6 : Taux d'adsorption des adsorbants avec le MO.....	26
Figure III.7 : Cinétique d'adsorption du BM et du MO en fonction de la température.....	27
Figure III.8 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le BM.....	29
Figure III.9 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le MO.....	29
Figure III.10 : Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre du BM et MO.....	32
Figure III.11 : Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de BM.....	33

Figure III.12 : Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de MO.....	34
Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du BM.....	36
Figure III.14 : Isotherme d'adsorption du MO.....	37
Figure III.15 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du BM.....	40
Figure III.16: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du MO.....	41
Figure III.17 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du BM.....	41
Figure III.18 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du MO.....	42
Figure III.19 : Exemple concret de réaction de Biginelli	45
Figure III.20 : Montage utilisé pendant la réaction.....	46
Figure. III.21: spectre infrarouge de produit du Biginelli.....	49

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	04
Tableau I.2 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	06

Chapitre II

Tableau II.1: Bandes infrarouges observées dans les spectres IR-TF de CA étudié.....	20
Tableau II.2 : Surface spécifique des différents matériaux.....	21

Chapitre III

Tableau III.1 : Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BM et MO	30
Tableau III.2 : Comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre et valeurs de q_e théoriques et expérimentales obtenues pour les différents matériaux.....	35
Tableau III.3 : les résultats de la modélisation des isothermes des CA, CAC et Alg.....	42
Tableau III.4 : Le temps de réaction, et le rendement avec et sans catalyseur.....	47
Tableau III.5 : Influence de la quantité de catalyseur et le temps sur le rendement.....	47
Tableau.III.6 : Caractérisation des DHPMS.....	48



Introduction générale

I. Introduction générale

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...etc.) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants, l'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques la plus répandue. Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles. Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants, est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse, entre autres l'épi de maïs, au vu de sa teneur élevée en carbone peut être utilisé comme précurseur pour la production de charbon actif. Ce dernier faisant l'objet de notre présente étude et qui consiste à utiliser un adsorbant naturel, biodégradable à base d'épi de maïs et d'algue dans un procédé physico-chimique d'adsorption pour le traitement de deux colorants organiques que nous avons choisis (bleu de méthylène et le méthyle orange).

Par ailleurs, l'objectif de cette étude est de s'inscrire dans cet effort général via le développement de nouveaux catalyseurs respectant l'environnement et peu coûteux. Nous présentons l'utilisation de ce catalyseur préparé à base d'un précurseur naturel en catalyse hétérogène, ce qui présente une voie nouvelle et originale, permettant de remplacer les différents catalyseurs solides minéraux.

Notre but est de l'orienter pour la catalyse en chimie fine, comme la synthèse organique et pharmaceutique.

Dans le même contexte, nous nous sommes intéressées à l'étude d'une autre réaction celle de Biginelli, qui est une réaction « multi-composant » réalisée en « une seule étape » : tous les réactifs sont placés en même temps dans le milieu réactionnel et vont réagir

ensemble, en plusieurs étapes, afin de former une molécule de structure assez complexe (il s'agit d'une dihydropyrimidinone, catégorie de molécule très utilisées dans l'industrie pharmaceutique).

L'avantage de ce type de réaction est que le produit final est obtenu directement.

Le premier chapitre de ce travail présente une étude bibliographique relative au colorant, le charbon actif, et sur le phénomène d'adsorption en phase aqueuse.

Nous présenterons aussi dans le deuxième chapitre la description du mode de synthèse de l'algue par une simple purification et aussi le charbon actif synthétisé (épi de maïs) par la méthode d'activation physico-chimique et la caractérisation structurale, spectroscopique et texturale de notre adsorbant.

L'étude expérimentale de l'adsorption des colorants cationiques et anioniques (bleu de méthylène et méthyle orange) sur le charbon actif synthétisé fera l'objet du troisième chapitre et porte sur une étude comparative entre notre charbon étudié avec un charbon actif commercial et une algue *Coralina elongata* qui a été prélevée au niveau de la région du grand phare de Jijel.

Nous avons également étudié la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme la température, la masse de l'adsorbant et la concentration du milieu. Le travail s'achève par une catalyse « Réaction de biginelli »

Enfin, on termine par une conclusion générale.

Chapitre I: Revue bibliographique



I.1. Les colorants

I.1.1. Introduction

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile, ou un adsorbant [1].

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux, minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Par conséquent le rejet de ces colorants dans les écosystèmes naturels est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation de l'écosystème ce qui constitue des facteurs de risques et de nuisances pour les êtres vivants et l'environnement, donc il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté comme une unité de décoloration.

I.1.2. Couleur et structure chimique

Dans une molécule, les électrons possèdent une énergie associée à l'orbitale moléculaire qu'ils occupent. Les différents niveaux d'énergie électronique sont quantifiés et généralement très distants les uns des autres de sorte que les transitions correspondantes mettent en jeu des énergies importantes de l'ordre de 400 kJ/mol. Seul un rayonnement suffisamment énergétique, donc de courte longueur d'onde, peut les provoquer et pratiquement les spectres électroniques sont observés dans l'ultraviolet ou éventuellement dans le visible. [1]

Dans l'ultraviolet (200-400 nm), on observe une absorption associée à la présence de groupes chromophores non saturés présentant des électrons π et / ou des doublets libres d'électrons dits non liants situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaison multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmente l'intensité d'absorption.

Si l'absorption reste limitée au domaine de l'ultraviolet, la substance est incolore. Mais si elle a lieu dans le domaine du visible, la substance apparaît colorée, par exemple en jaune si l'absorption a lieu dans le violet, en rouge si elle a lieu dans le vert et c'est le cas des colorants pouvant contenir un grand nombre de doubles liaisons conjuguées. Aussi pour être un colorant une substance doit absorber une partie de la lumière visible.

Ces molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes auxochromes, "rehaussant" la coloration et dont les doublets libres participent également au système conjugué entraînant ainsi un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

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

I.1.3. Constitution chimique des colorants

Nous ne traiterons dans cette revue bibliographique que des colorants solubles dans l'eau, tels que les colorants cationiques et anioniques.

I.1.3.1 Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino -NH₂ ou imino =NH, salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe.

I.1.3.2. Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonâtes sous forme sel (NaSO₃⁻) ou carboxylates (NaCOO⁻). Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. En solution, la dissociation fournit une partie organique présentant une charge électrique négative, d'où le nom de colorant anionique.

I.1.4. Toxicité des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50%

de la production mondiale de matières colorantes. Mais la toxicité de cette classe de colorant n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [2].

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [3].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [4], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.1.5. Procédés d'élimination des colorants

Plusieurs techniques sont proposées, comme les procédés d'oxydation de la couleur (ozonation, procédés d'oxydation avancé) les méthodes électrochimiques (électrocoagulation, oxydation anodique), les procédés membranaires (ultrafiltration) et l'adsorption.

L'adsorption est l'un des deux traitements, avec la biodégradation, les plus répandus dans la dépollution des eaux, il est largement reconnu que l'adsorption sur charbon actif commercial (CAC) est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation.

I.2. L'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide.

Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [5]. Il résulte aussi de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : qu'on peut différencier par la valeur de la chaleur d'adsorption qui est comprise entre 50 et 200 kcal/mol pour la chimisorption, et souvent inférieur à 50kcal/mole pour la physisorption.

I.2.1. Mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes (Figure I.1).

- **Diffusion externe** : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.
- **Diffusion interne** : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté.
- **Diffusion de la surface au contact des sites actifs** : correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

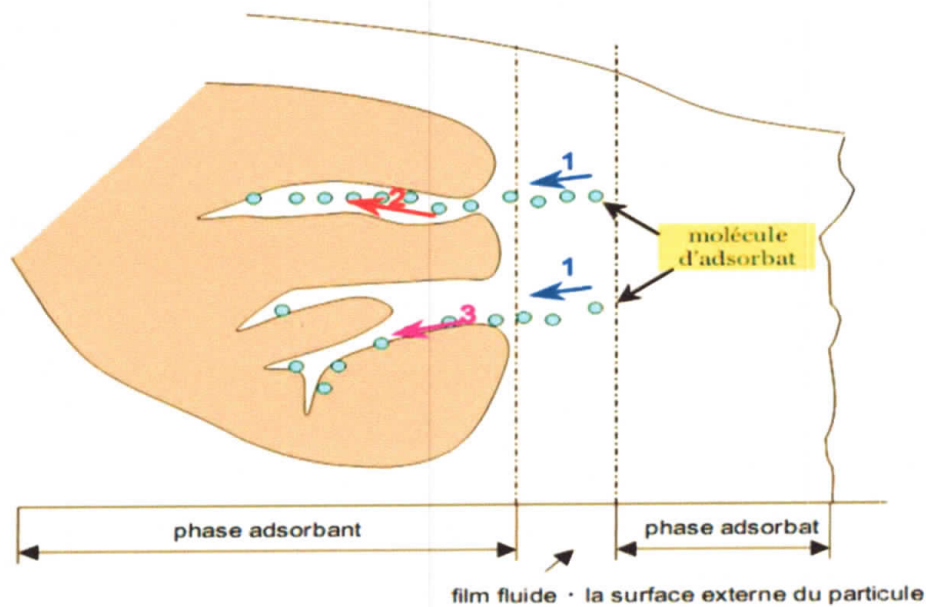


Figure I.1. Mécanisme d'adsorption d'un colorant

I. 3. Propriétés générales des adsorbants

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. [6]. La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Pour un charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 1500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ce sont essentiellement les micro- et méso- pores qui créent la surface. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET, à partir des mesures effectuées par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ou de dioxyde de carbone [7].

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées. Leurs caractéristiques sont récapitulées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : caractéristiques des principaux adsorbants industriels [8].

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

I.3.1. Facteurs influençant l'adsorption

En plus des caractéristiques du colorant tels que (la solubilité, la structure, la masse moléculaire, la charge, la polarité) et les conditions expérimentales du système analytique utilisé. L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbé et un adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après.

I.3.1.1. Nature de l'adsorbant

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant accessible à l'adsorbé qui est souvent différente de la surface spécifique totale du matériau. L'adsorption n'est donc souvent pas proportionnelle à la surface spécifique du solide. L'adsorption dépend donc de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer.

Il existe une adsorption localisée et une adsorption non localisée. Une surface solide peut être représentée comme une fluctuation d'énergie potentielle qui peut être uniforme ou non uniforme. Dans l'adsorption localisée, la fluctuation d'énergie est homogène entre les sites, et si tous les sites ont la même énergie alors la surface est uniforme. Si, au contraire, les fluctuations d'énergie sont irrégulières, et si les sites ont des énergies différentes, alors la surface est non uniforme.

L'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbé. Il faut souligner que la chimie de surface du matériau conditionne l'adsorption, on peut citer le pH_{pzc} (pH de point de charge nulle), les groupements fonctionnels de surface.

I.3.1.2. Nature de l'adsorbé

La Règle de LUNDELIUS [9] indique que : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Par exemple, les acides gras sont de mieux en mieux adsorbés à partir de leurs solutions aqueuses.

La règle de TRAUBE a été énoncée et complétée par FREUNDLICH [10], énonce en écrivant que l'adsorption de substances organiques, à partir de solutions aqueuses, augmente

fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

I.3.1.3. pH

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution.

En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des H^+ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle). En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

I.3.1.4. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'objet le plus polaire parmi le solvant et l'adsorbant. L'alumine est un adsorbant polaire, et le graphite un non-polaire [10].

I.3.1.5. Température

L'adsorption physique est généralement exothermique, si bien que les résultats sont meilleurs à froid. Les ΔH sont du même ordre que pour la condensation ou la cristallisation (99kcal/mole). La vitesse d'adsorption est une fonction de type d'Arrhenius de la température. La chimisorption par contre est endothermique.

I.4. Les charbons actifs

Les charbons actifs (CA) sont des adsorbants couramment utilisés, depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [11]. Ils jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse. La diversité des CA en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications.

On estime que la consommation de charbons actifs commerciaux (CAC) dans le monde est d'environ 400 k.tonnes par an [12]. L'utilisation en phase liquide représente 82% de la consommation totale. De nombreux secteurs d'applications sont concernés (Figure I.2), à la fois pour traiter l'eau, l'air ou les gaz [11,13].

Les CAC sont des adsorbants à très large spectre, très efficaces pour adsorber la matière organique et la micro-pollution dissoute (organique ou inorganique).

La composition élémentaire d'un CAC est typiquement la suivante : 88 % de carbone, 0,5 % d'hydrogène, 0,5 % d'azote, 6-7 % d'oxygène et des cendres [11].

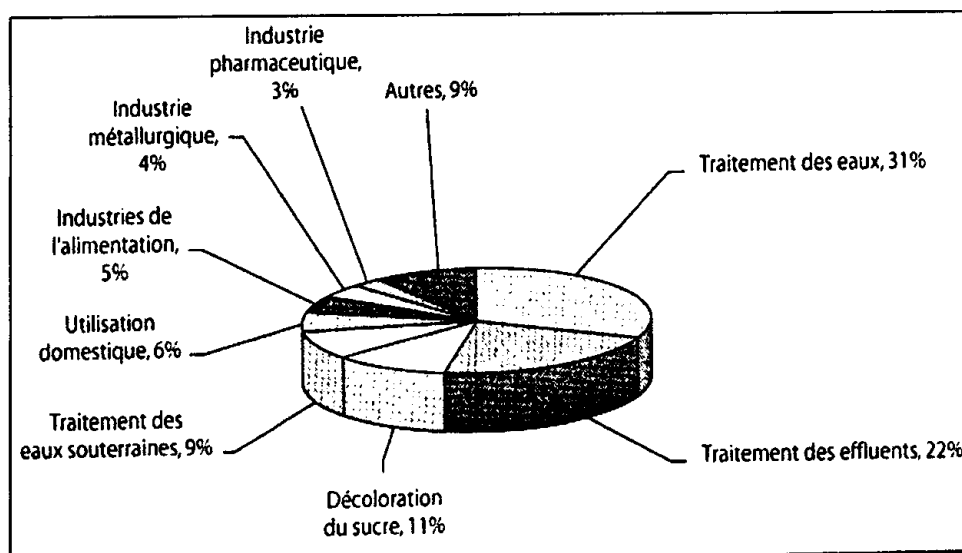


Figure I.2 : Domaines d'utilisation des CA dans des applications.

I.4.1. Préparation et propriétés des charbons actifs

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbone poreux produits à partir de matières premières végétales ou minérales par activation chimique ou physique [11]. La (Figure I.3) présente le schéma du processus le plus usuel pour la production d'un charbon actif. N'importe quel produit bon marché ayant un taux élevé de carbone et de faibles taux en composés inorganiques peut être utilisé comme source de matière première. Les principales sources sont le bois, la noix de coco, le lignite et la tourbe.

Une grande partie des efforts de recherche actuels portent sur la possibilité d'utiliser de nouveaux précurseurs de CA comme des coproduits agricoles (noyaux de fruits ou d'olives, coquilles d'amandes ...) ou des « déchets » industriels (bouteilles d'eau, pneus ...).

La qualité d'un CA dépend également de son mode de production, en particulier des conditions de carbonisation et du mode d'activation.

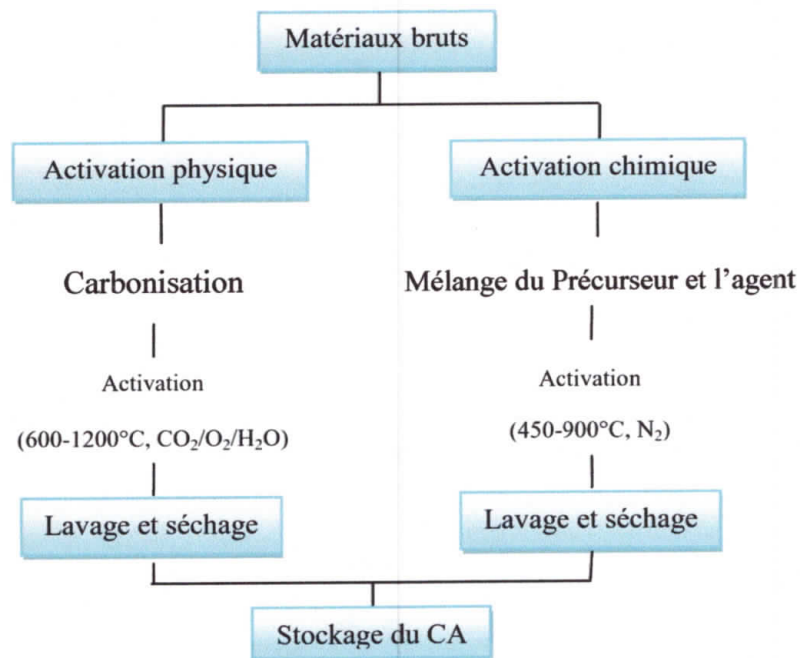


Figure I.3 : diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif.

I.4.1.1. Propriétés physiques

- Porosité

Les CA sont des matériaux carbonés poreux contenant une gamme élargie de tailles de pore (Figure I.4). La gamme de porosité est usuellement décrite selon les définitions de l'IUPAC par trois domaines distincts : la macroporosité (macropores, diamètre >50 nm), la mésoporosité (mésopores, 2 < diamètre < 50 nm) et la microporosité (micropores, diamètre < 2 nm) [14].

La distribution des tailles des pores et la surface spécifique dépendent principalement du matériau précurseur et du processus d'activation [11].

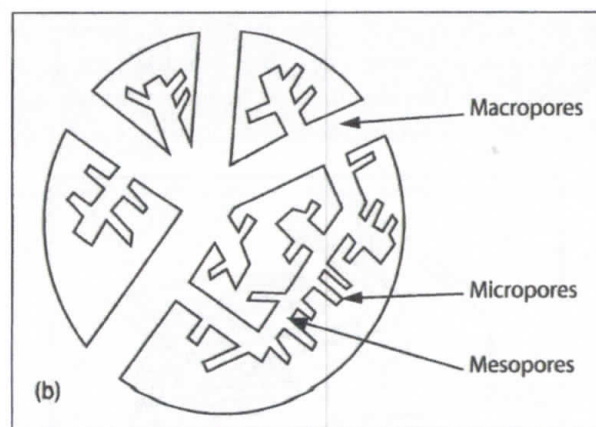


Figure I.4 : représentation schématisée de la structure des pores d'un charbon actif.

- **Structure interne du charbon actif**

La Figure I.5 représente schématiquement la structure des CA, telle qu'elle est acceptée actuellement. Tous les matériaux ont en commun la même structure basique lamellaire constituée de noyaux aromatiques poly condensés (Figure I.6), appelés plans de graphènes (plans de bases). Plus précisément, la structure est constituée par des couches ou feuillets graphitiques enchevêtrés de différentes tailles et orientations, qui ressemblent à des feuilles de papier « froissées » dont les bords portent des hétéroatomes. L'espace entre les différentes couches aromatiques est variable et, généralement, de dimension moléculaire.

Le degré de désordre dans la structure dépend du précurseur et du type de traitement réalisé. Les micropores sont considérés géométriquement comme des fentes (au moins localement) [15].

Les couches aromatiques contiennent des défauts ou lacunes (lacunes dans le réseau hexagonal, imperfections dans l'alignement des plans graphitiques, présence d'hétéroatomes) dans leur structure. Ces imperfections constituent ce qu'on appelle des sites de bordures ou sites actifs, et ces sites, avec les bords des couches, constituent les sites les plus réactifs des charbons. Les atomes de carbone localisés ont des valences libres, qui peuvent réagir facilement avec l'hydrogène et les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote et le soufre, afin de donner les différentes fonctions de surface aux matériaux [11].

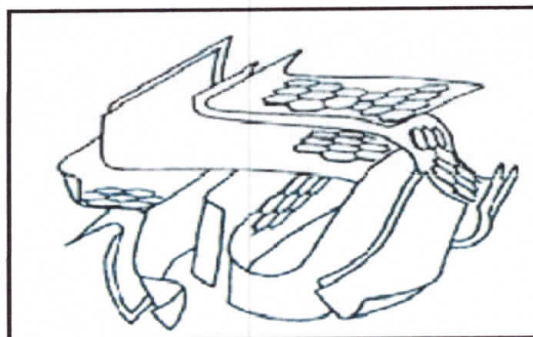


Figure I.5 : Représentation schématique des microstructures des charbons actifs.

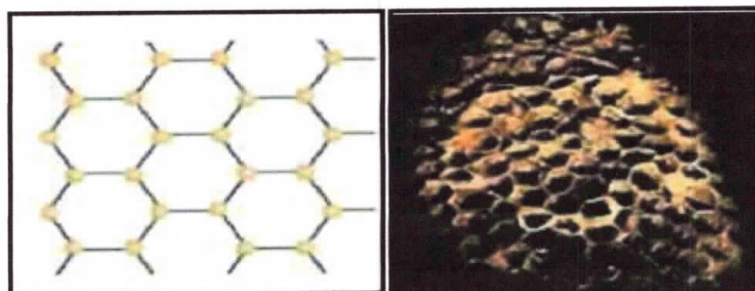


Figure I.6 : une feuille de graphène.

I.4.2. Caractérisation des charbons actifs

I.4.2.1. Caractérisation texturale

I.4.2.1.1. Caractérisation par microscopie à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons- matière. 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 images, et d'en déduire certaines propriétés tels que le degré de rugosité et la porosité.

I.4.2.1.2. Caractérisation par adsorption-désorption gazeuse (N₂ à 77 K)

La caractérisation texturale des charbons actifs est normalement effectuée à partir de l'analyse des isothermes d'équilibre d'adsorption d'azote à 77 K.

La surface spécifique du charbon (S_{BET}) est généralement déterminée par application de la méthode BET. Bien que cette méthode ne soit pas appropriée pour la caractérisation de solides microporeux, la valeur de S_{BET} est présentée seulement comme valeur de référence, utile pour comparer des échantillons différents.

I.4.2.2. Caractérisation chimique (Chimie de surface)

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe (on parle de surface « propre »), 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. En effet, les CA peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus petites. Ces éléments sont normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons pendant les processus de carbonisation, d'activation ou de traitements postérieurs, sous la forme de fonctions de surface.

La chimie de surface va donc jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du CA dans les processus d'adsorption et de catalyse. Il est donc indispensable de caractériser les propriétés de surface des charbons, en particulier il faut connaître la nature des liaisons entre les hétéroatomes et les atomes de carbone.

Les premiers travaux portant sur l'identification et la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par les groupes de Boehm [16,17] et de Donnet [18] dans les années 60. Boehm [19,20] a mis en évidence les fonctions acides de surface suivantes (Figure I.7) : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d) lactol, (e) hydroxyle, (f) carbonyle, (g) quinone et (h) type éther (xanthène).

Les liaisons du carbone à ces groupes présents en surface sont très influencées par la structure du substrat auquel ils sont liés et par la nature des groupes voisins [21].

Il existe également des charbons à caractère basique dont les « fonctions » peuvent être dosées par un acide fort comme l'acide chlorhydrique. Ces charbons résultent d'un dégazage à température ambiante puis d'une mise en contact avec l'oxygène en dessous de 200 °C ou au-dessus de 700 °C. Certains auteurs attribuent cette basicité à des fonctions de surface. C'est le cas de Garten et al. (1957) [22] ou Zawadzki[23], qui suggèrent la présence de fonctions du type chromène, alors que Boehm et al. (1970) [24] proposent la fonction pyrone.

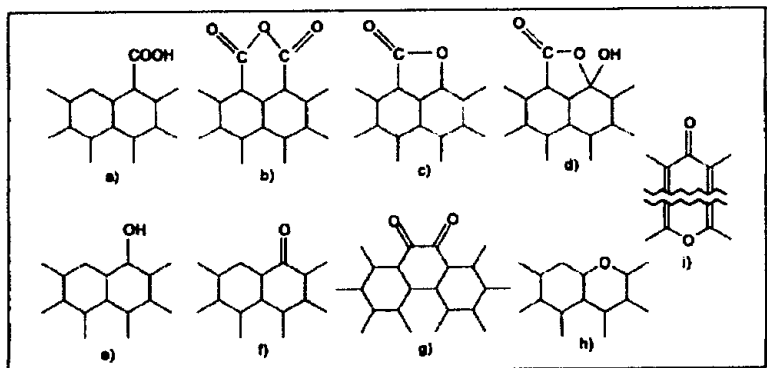


Figure I.7 : Structures possibles des fonctions de surface dans le CA, d'après Boehm [20].

Les fonctions de surface, en majorité de caractère acide, sont responsables du caractère amphotère des CA actifs, qui dépend du pH du milieu. La surface d'un charbon peut donc développer soit des charges positives soit des charges négatives, comme on peut l'observer dans la Figure I.8. Ces charges sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou répulsion entre le soluté et l'adsorbant.

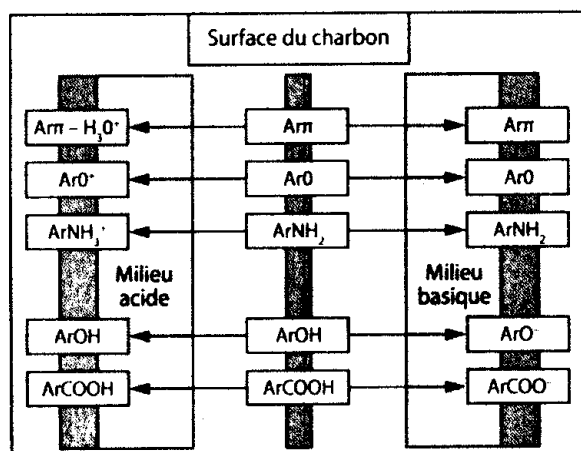


Figure I.8 : Représentation schématique des fonctions de surface du CA selon le milieu.

I.4.2.2.1. pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA.

Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH qui consiste à placer 50 cm³ de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15 g d'échantillon de charbon à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h, et le pH final est alors déterminé. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$ [25].

I.4.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'utilisation de l'IRTF permet l'identification des fonctions de surface des CA par l'identification des fonctions présente, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface dans une partie du spectre électromagnétique comprise entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹.



Chapitre II : Préparation et caractérisation

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de charbon actif à partir d'un déchet agricole disponible localement, en l'occurrence l'épi de maïs, afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile, ainsi que dans l'adsorption des métaux lourds en vue de l'utilisation comme support catalytique.

Nous avons utilisé les deux modes d'activation, en faisant intervenir une phase thermique et une phase d'imprégnation chimique. Nous avons enrichi notre étude en testant aussi l'efficacité d'un autre matériau, une algue rouge la *Corallina elongata* prélevée au niveau de la région côtière du Grand phare de Jijel. Les deux matériaux ont été caractérisés par différentes méthodes physicochimiques.

Concernant les tests d'adsorption, nous avons étudié la fixation de deux colorants ; le bleu de méthylène et le méthyle orange, les résultats obtenus pour le charbon actif préparé (CA) et l'algue (Alg) ont été comparés à ceux obtenus avec le charbon actif (CAC).

Une tentative d'utiliser le charbon préparé comme support catalytique a été entamée par la fixation du cuivre sur la surface du matériau et de tester son activité vis-à-vis de la réaction de biginelli très répandu dans la chimie pharmaceutique.

Enfin, ce travail permettra de définir les paramètres à partir desquels on peut procéder au recyclage et à la valorisation de déchets agricoles et de contribuer au nouveau domaine de chimie verte ayant pour but la préservation de l'environnement.

II.1. Préparation des matériaux

II.1.1. Mode de préparation de charbon actif à partir d'épis de maïs

Après avoir séché et broyé la matière première, nous avons effectué une activation chimique en traitant une masse de l'échantillon par de l'acide phosphorique H_3PO_4 pendant 2h à $80^\circ C$. Cette étape est suivie par un séchage à $105^\circ C$.

L'activation chimique est suivie par une activation physique qui consiste à un traitement thermique de $700^\circ C$ du produit imprégné dans un four tubulaire sous un courant de vapeur d'eau pendant 2 heures.

Les principales étapes de fabrication de CA sont représentées dans la Figure II.1.

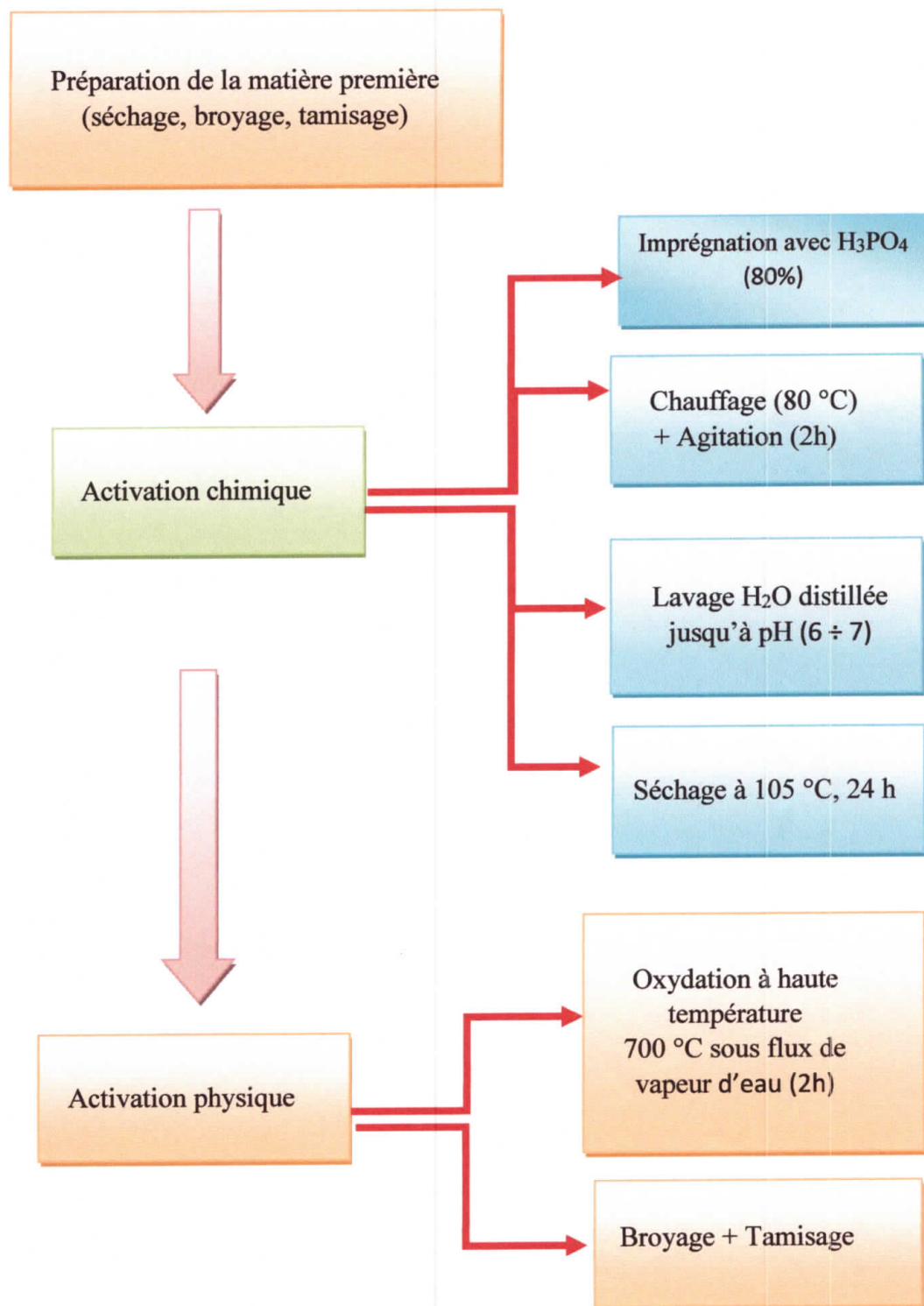


Figure II.1 : Organigramme représentant la préparation du charbon actif issu de l'épi de maïs.

II.1.2. Préparation de l'Algue

La procédure expérimentale employée pour préparer l'algue est la suivante : L'algue est lavée plusieurs fois à l'eau courante pour éliminer les poussières et les impuretés adhérentes jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage claire, puis elle est rincée à l'eau distillée. Ensuite, elle est séchée à l'étuve à une température de 105°C, par la suite elle est broyée, puis séchée encore à l'étuve, et à la fin du processus l'algue est tamisée dans une pile de tamis de différentes ouvertures de maille.

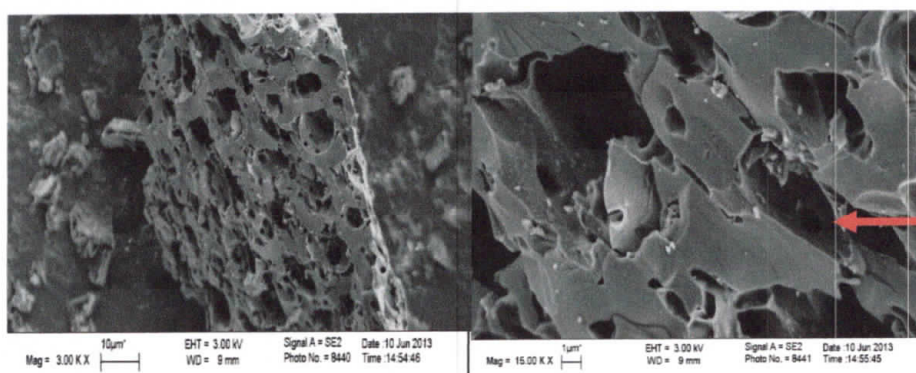
II.2. Caractérisation

II.2.1. Image MEB

Les images MEB ont été réalisées à l'université Sabanci en Turquie.

- **Image du charbon actif**

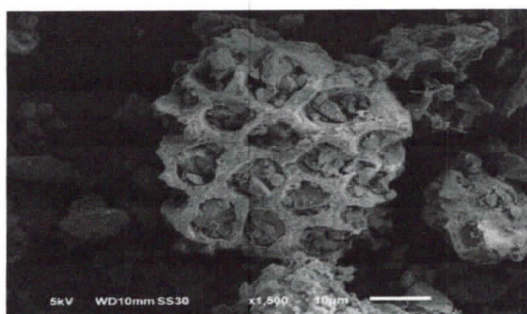
On observe sur les images de la FigureII.2 une porosité très développée sur toute la surface de l'échantillon ce qui donne une surface spécifique importante.



FigureII.2 : Image MEB du charbon actif préparé

- **Image de l'algue**

La FigureII.3 montre que les grains de l'algue semblent être parfaitement densifiés, sans porosité interne puisque celle-ci est remplie par des grains du matériau lui-même.



FigureII.3. Image MEB de l'Algue.

II.2.2. Le pH du point de charge zéro pH_{PZC}

La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{PZC} , celui-ci dépend aussi de l'origine du précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou physique), le pH_{PZC} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels [26].

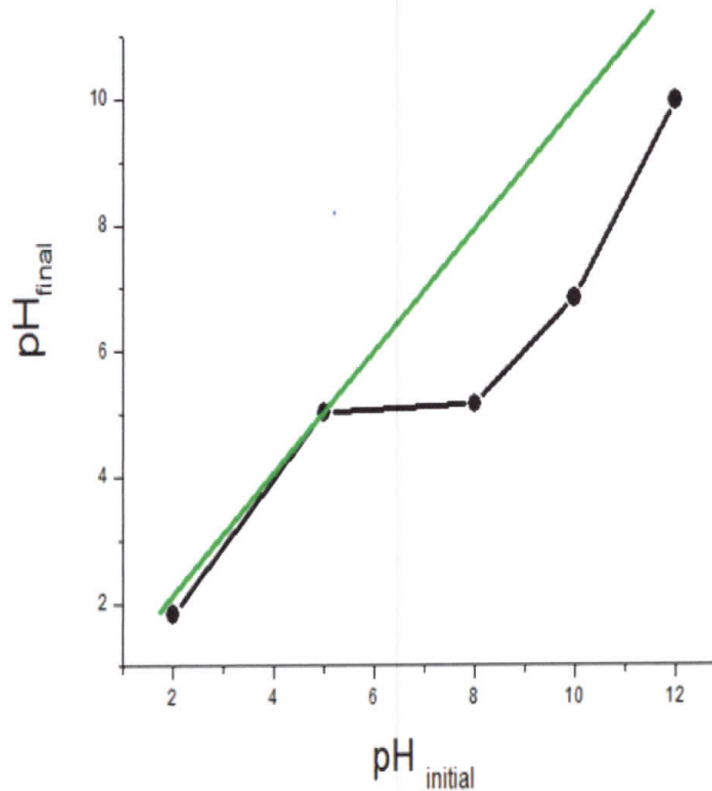


Figure II. 4 : pH du point de charge zéro pH_{PZC}

D'après ces résultats on a $pH_{PZC} = 5,035$, donc le charbon préparé dans cette étude a un caractère acide.

Le pH de la solution est de 4,60 inférieur à pH_{PZC} qui est égale à 5.035, montre que le charbon actif aura une surface chargée positivement ce qui favorise l'adsorption des espèces anioniques.

Sachant que si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, donc le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

II.2.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

L'analyse par spectroscopie-infrarouge (en transmission) des différents échantillons étudiés a été effectuée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR Shimadzu de l'université de Jijel utilisant la technique de la pastille KCl. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm^{-1} .

a- Cas du charbon CA

Le spectre Infrarouge du CA est représenté sur la Figure II.5.

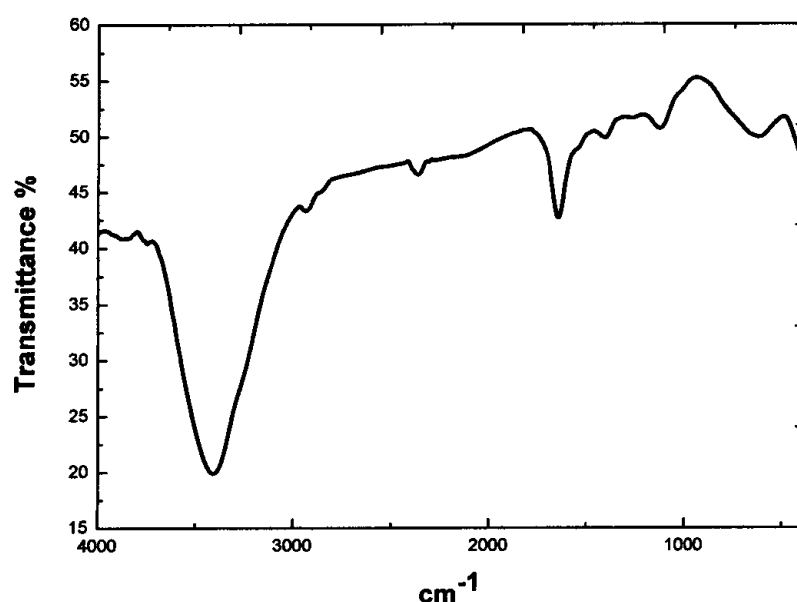


Figure II. 5 : Spectres de FTIR de charbon actif

Les bandes les plus intenses sont reportées dans le Tableau II.2. La large bande d'absorption à 3800–3100 cm^{-1} avec un maximum vers 3422 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyle (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau dans le charbon actif.

Le spectre d'IR de CA montre des bandes d'absorption à 2918 et 2820 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation des C–H aliphatiques. Les bandes à 454, 470 cm^{-1} sont dues au mode de déformation hors du plan de C–H dans des cycles aromatiques différemment substitués.

La bande située dans l'intervalle 1700 et 1600 cm^{-1} est habituellement attribuée aux vibrations d'élongation de C=O des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques.

Le spectre montre également une forte bande à 1580–1470 cm^{-1} due aux vibrations des liaisons C=C dans les cycles aromatiques.

La région vers 1400 cm^{-1} donne une certaine idée de l'abondance relative des groupes CH_2 et CH_3 . La petite bande à $\approx 1460 \text{ cm}^{-1}$ observée sur le spectre du CA peut être attribuée à la fois aux vibrations de déformation de CH_2 et/ou à la bande de déformation de O–H.

Tous les spectres montrent également une petite bande dans la région spectrale entre 1200 et 1072 cm^{-1} avec un maximum à 1150 pour les CA synthétisés. La large bande à 1200–1000 cm^{-1} est communément décrite dans les carbones oxydés, et elle a été attribuée à l'élongation de C–O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters, mais cette bande est également caractéristique du phosphore et des composés phosphocarbonés présents dans les charbons actifs activés par l'acide phosphorique [27]. Comme les bandes d'absorption de beaucoup des composés de l'oxygène et du phosphore sont superposées dans cette région, l'interprétation est difficile.

Tableau II.1 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IR-TF de CA étudié.

Position de bande (cm^{-1})	Attribution
3400	ν (O–H)
2918, 2820	ν (C–H)
1700, 1600	ν (C=O)
1580, 1478	ν (C=C) aromatique
1460	δ (O–H), δ (CH_2)
1200, 1000	ν (C–O)
1080	ν_s (P–O–P), ν (P–O ⁺)
454, 470	γ (C–H)

ν : (élongation), δ : déformation (dans le plan), γ : déformation (hors du plan) ; s : symétrique.

b- Cas de l'algue

Le spectre infrarouge de l'algue sur la Figure II.6 montre que la *Corallina elongata*, se compose essentiellement de carbonate de calcium. Les bandes caractéristiques sont 1432, 1789, 1084, 869 et 710 cm^{-1} correspondent aux différents modes de vibration de la molécule de carbonate de calcium. D'autres bandes à 616 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} caractérisent les ions sulfates.

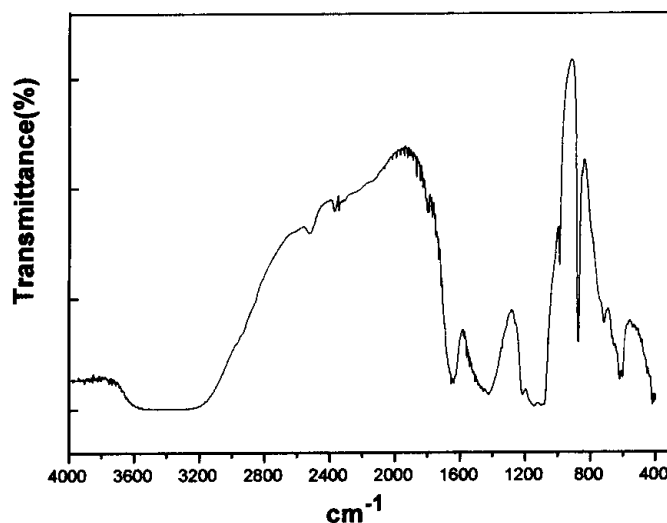


Figure II. 6. Spectres de FTIR de L'algue

II.2.4. Surface spécifique

La détermination de la surface spécifique par la méthode de BET a été réalisée dans le laboratoire des matériaux en Turquie pour les trois matériaux. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Surface spécifique des différents matériaux

Matériaux	CA	CAC	Alg
Surface spécifique	460 m^2/g	1080 m^2/g	18 m^2/g

On remarque sur ce tableau que le charbon actif présente une bonne surface spécifique qui est due à la porosité observée sur les images MEB, cependant cette surface reste loin de celle du charbon commercial.

Quant à l'algue elle présente une faible surface spécifique en la comparant avec les bons adsorbants, le résultat est en accord avec les images MEB.

Chapitre III: Adsorption et catalyse

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité du charbon actif préparé CA à base d'épis de maïs et de l'algue Alg pour épurer des solutions aqueuses contenant des colorants cationique et anionique, une étude comparative avec le charbon actif commercial CAC a été réalisée. Les deux colorants auxquels nous nous sommes intéressées sont le BM et MO dont les caractéristiques sont présentées dans l'annexe I.

Nous testerons par la suite la réactivité du charbon préparé à partir d'épis de maïs pour une réaction organique de Biginelli après l'avoir imprégné par le cuivre.

III. 1. Tests d'adsorption

L'adsorption du colorant cationique (BM) et du colorant anionique(MO) sur les différents adsorbants étudiés a été effectuée en « batch ». 100 mg des échantillons des différents adsorbants sont mis en suspension dans des solutions de 100 ml de chaque colorant de concentration initiale C_0 . Les concentrations en colorants résiduels C_e , sont déterminées par spectrophotométrie (Shimadzu UV-1601). Le pourcentage d'adsorption du colorant et sa quantité adsorbée par gramme de charbon actif, q_t ont été calculés comme suit :

Rendement d'adsorption R en %, $R = [100(C_0 - C_e)] / C_0$

Quantité adsorbée : $q_t = [(C_0 - C_t) V] / m$, Où

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

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

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

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

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = f(t)$.

Nous avons commencé par déterminer le temps de contact en étudiant l'effet de la concentration initiale, ensuite on a déterminé les isothermes d'adsorption ainsi que l'étude thermodynamique.

III.1.1. Cinétique d'adsorption

a- Effet de la concentration initiale

L'adsorption des colorants cationique BM et anionique MO sur les différents adsorbants étudiés (CA, CAC, et Alg) a été effectuée en « batch ». 100 mg des échantillons des différents adsorbants sont mis en suspension dans des solutions de 100 ml du BM ou du MO de concentration initiale C_0 (60, 120 et 180 mg. L⁻¹).

Les résultats obtenus pour les trois matériaux et les deux colorants BM et MO sont présentés sur les Figures.III.1 et III.2.

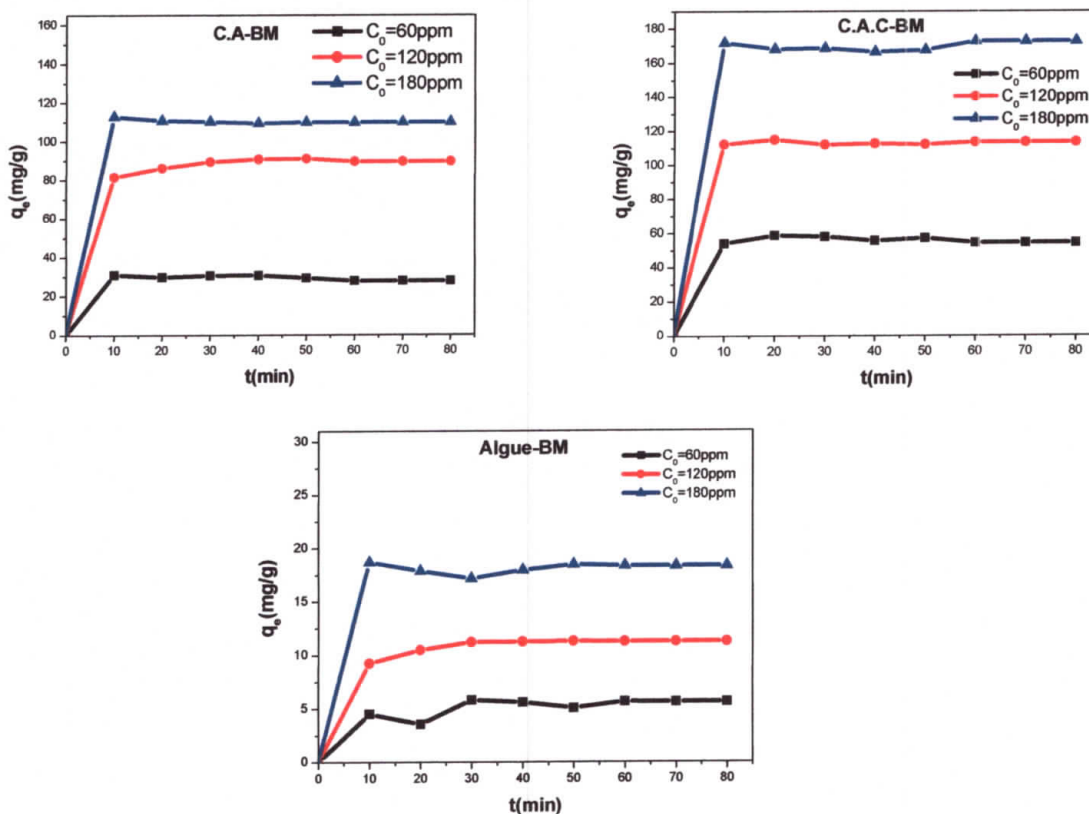


Figure III.1 : Cinétique de l'adsorption en fonction de la concentration initiale du BM sur CA, CAC, Alg ($m=100$ mg, $V=100$ ml, $T=19^\circ\text{C}$ et $\text{vit}=400\text{Tr}/\text{min}$)

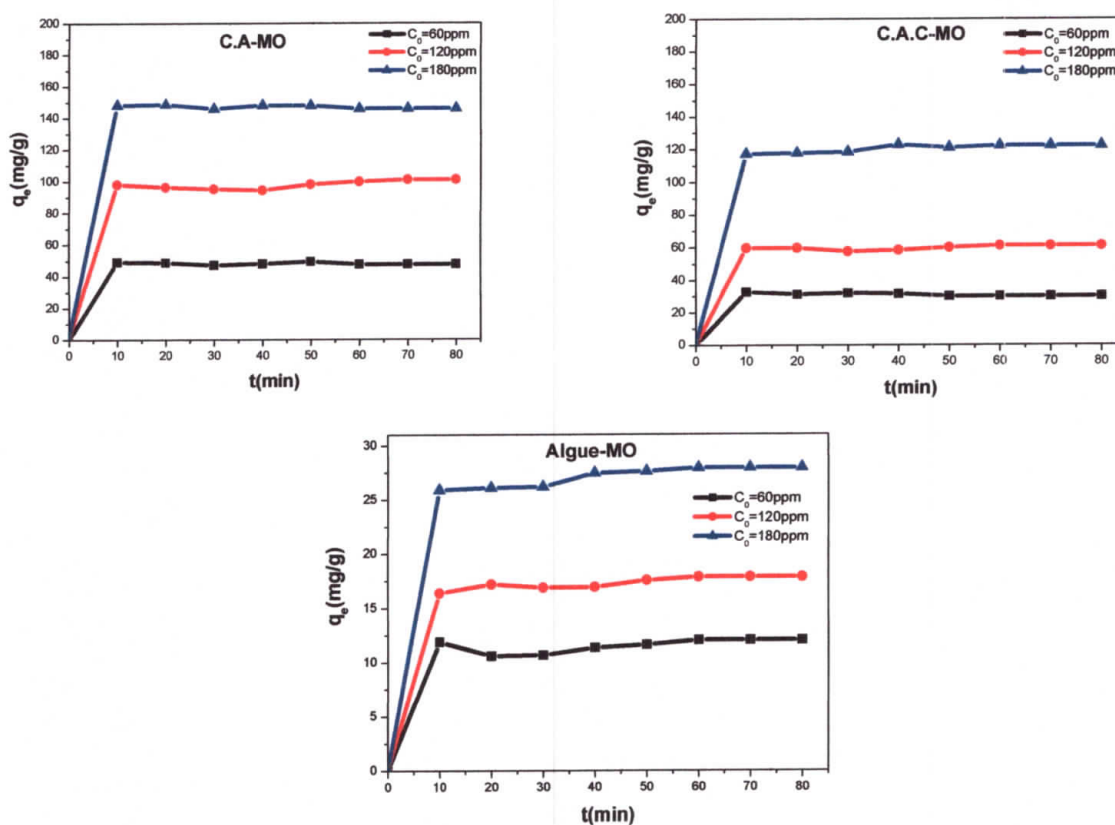


Figure III.2: Cinétique de l'adsorption en fonction de la concentration initiale du MO Sur CA,CAC, Alg ($m=100$ mg, $V=100$ ml, $T=19^\circ\text{C}$ et $\text{vit}=400\text{tr}/\text{min}$).

Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation dans l'adsorption des colorants. Cette étude montre que la quantité adsorbée des deux colorants est meilleure pour la forte concentration initiale de 180 mg/l.

Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 20 min pour les trois concentrations initiales dans le cas des deux colorants, ce temps sera choisi pour le reste de l'étude. Ceci indique que la vitesse d'adsorption est très rapide. Les quantités maximums adsorbées à l'équilibre pour le BM sont 172.46mg/g, 113.27mg/g et 54.18mg/g pour CAC, 109.72mg/g, 89.41 mg/g et 27.61 mg/g pour CA et 18.3 mg/g, 11.25 mg/g, 5.65 mg/g pour l'algue. Pour les mêmes échantillons les quantités maximales adsorbées à l'équilibre pour le MO sont 122.15mg/g, 61.02 mg/g, 32.81 mg/g pour CAC, 145.82 mg/g, 100.98 mg/g, 47.81 mg/g pour CA, et 27.9 mg/g, 17.84 mg/g, 12.03mg/g pour l'algue.

b. Effet de la masse d'adsorbant :

L'effet de la masse des adsorbants CA, CAC et Alg sur l'adsorption du BM et du MO est représenté par la Figure III.3 et la Figure III.4, on fait varier la masse de ces adsorbants de (100, 200, 300 et 400mg).

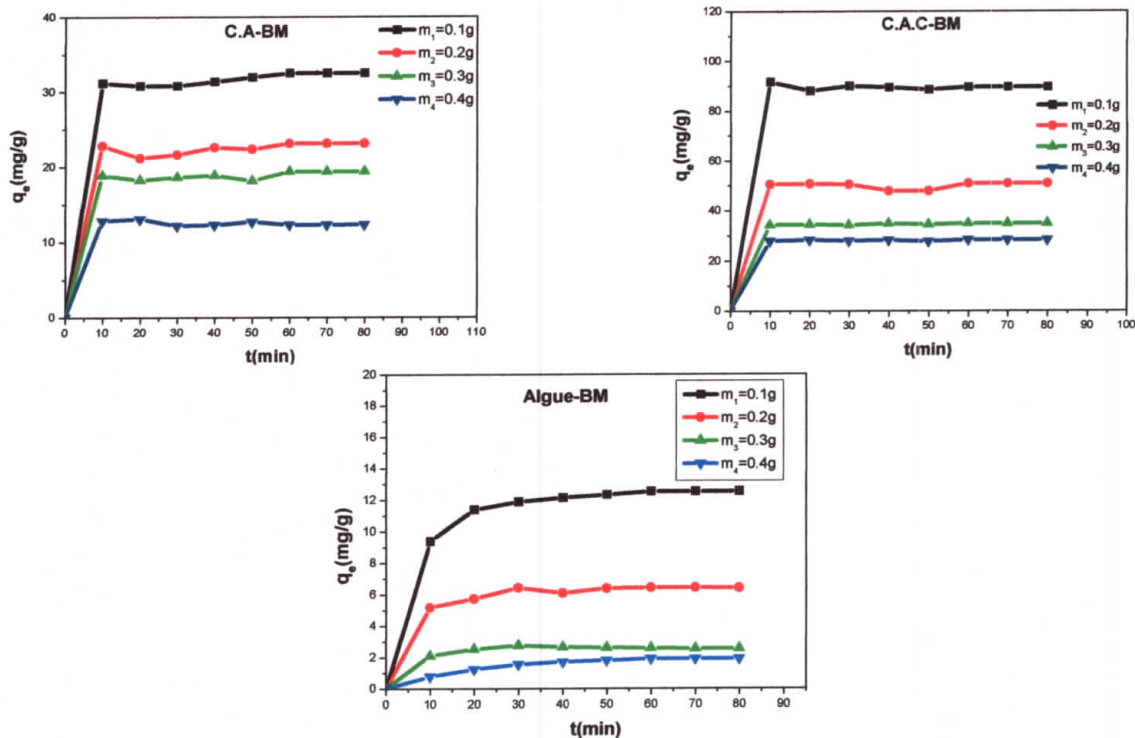


Figure III.3 : Effet de la masse des CA, CAC et Alg sur l'adsorption du BM.

(C=100mg/l, T=18C°, V=100ml et Vit=400tr/min)

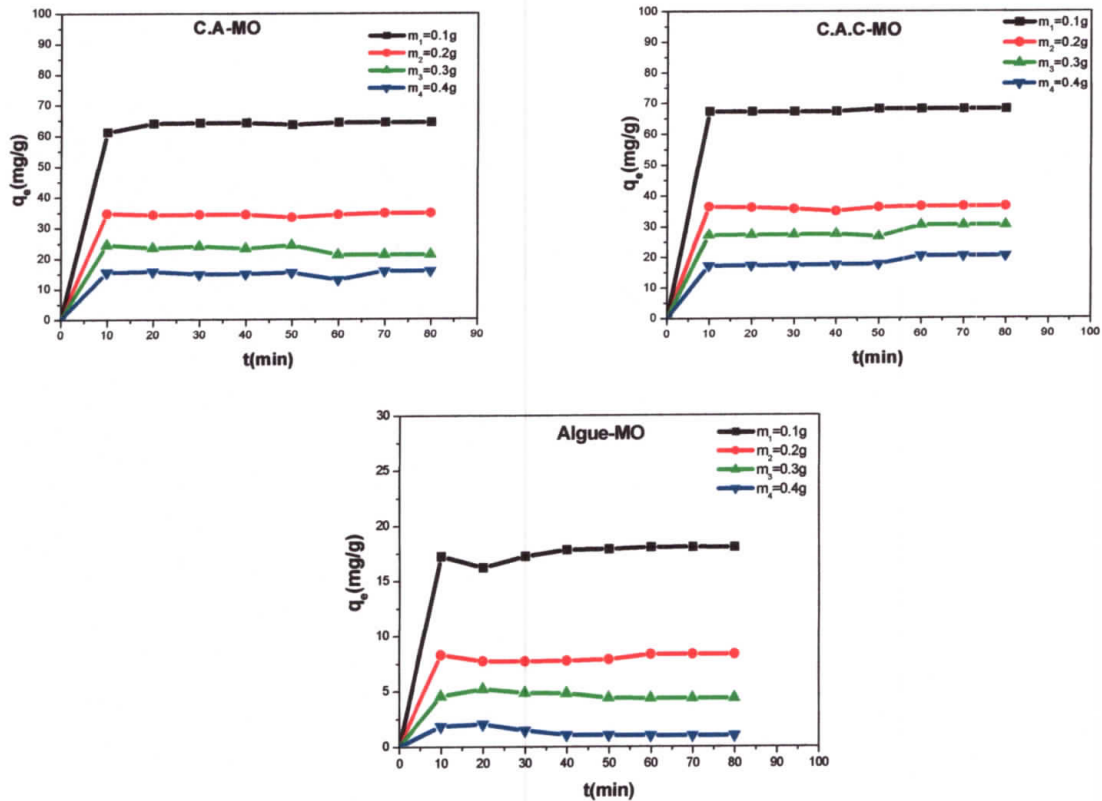


Figure III.4: Effet de la masse des CA, CAC et Alg sur l'adsorption du MO.

($C=100\text{mg/l}$, $T=18\text{C}^\circ$, $V=100\text{ml}$ et $Vit=400\text{tr/min}$)

La Figure III. 3 et la FigureIII.4 nous donnent les quantités du BM et du MO adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des molécules des colorants sur les adsorbants augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation au bout de 20 minutes.

Nous pouvons constater que le pourcentage d'élimination des deux colorants augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente comme le montre les Figures III.5 et III.6.

Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant, augmente le nombre de sites et par conséquent l'augmentation du taux d'élimination de colorant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue.

Le CA représente un taux d'élimination appréciable allant de 31.17% à 52.24 % pour le BM et de 61.15% à 73.26 % pour le MO. Le CAC donne un taux d'élimination de 91.66% à 95.68% pour le BM et de 67.3% à 81.24% pour le MO.

On remarque que la quantité des deux colorants adsorbés sur la surface de l'Algue est moins importante que celle fixée sur le charbon actif CAC et CA il est de 7.52% à 10.38% pour le BM et de 8.8 % à 15% pour le MO. Ce résultat peut être expliqué par la différence de

la surface BET et la porosité du matériau, impliquant la présence d'un nombre de sites d'adsorption moins élevé.

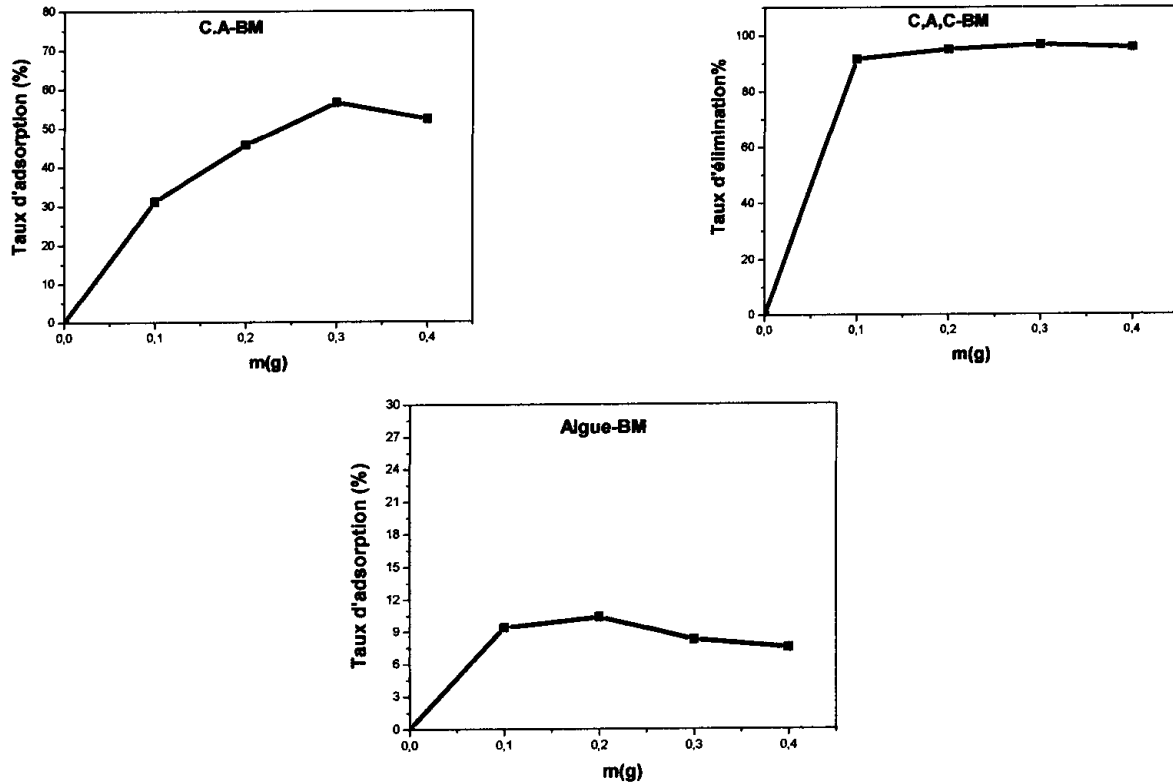


Figure III.5: Taux d'adsorption des adsorbants avec le BM.
($C=100\text{mg/l}$, $T=19\text{C}^\circ$, $V=100\text{ml}$ et $Vit=400\text{tr/min}$)

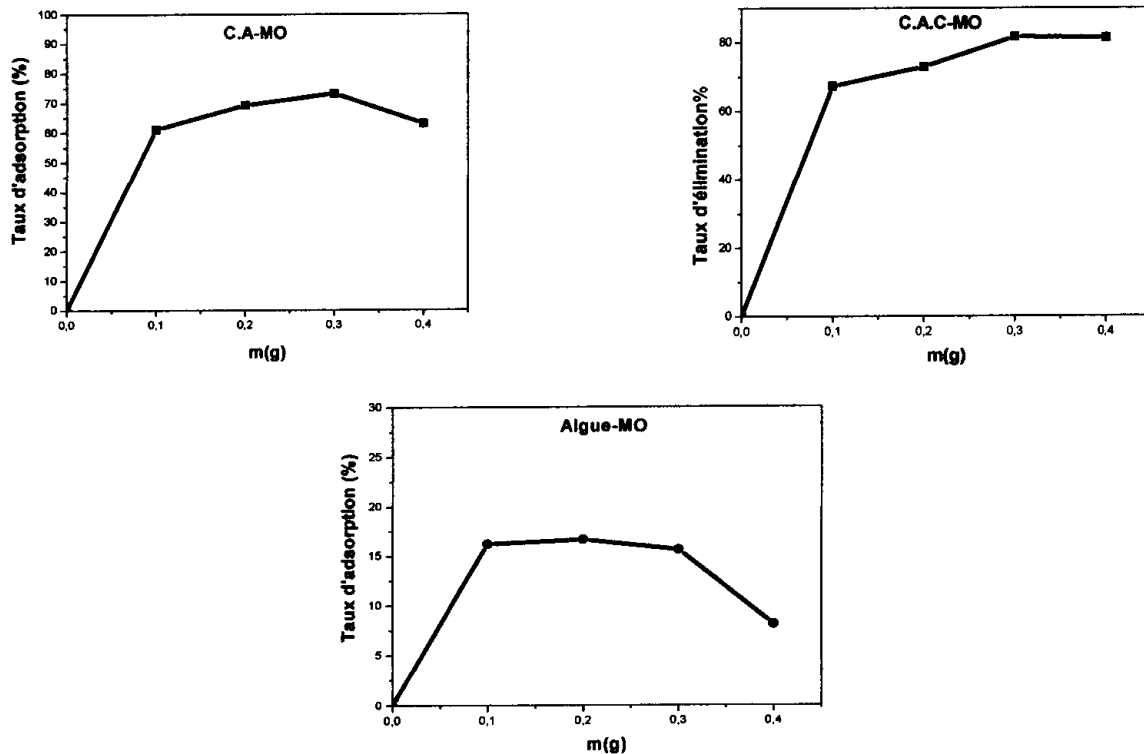


Figure III.6 : Taux d'adsorption des adsorbants avec le MO.
($C=100\text{mg/l}$, $T=19\text{C}^\circ$, $V=100\text{ml}$ et $Vit=400\text{tr/min}$)

Les courbes de la Figure III.5 et III.6 montrent qu'avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, une saturation (un maximum) de la capacité d'adsorption (exprimée en %) est atteinte pour tous les charbons, on observe une légère diminution pour l'algue qui peut être expliqué par un phénomène de compétition soluté-solvant.

C. Influence de la température

La température est un paramètre important dans le processus d'adsorption.

Elle a deux grands effets. [28]

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.
- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat.

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différentes températures (20, 30,40 et 50°C). Les résultats sont représentés sur laFigure III.7.

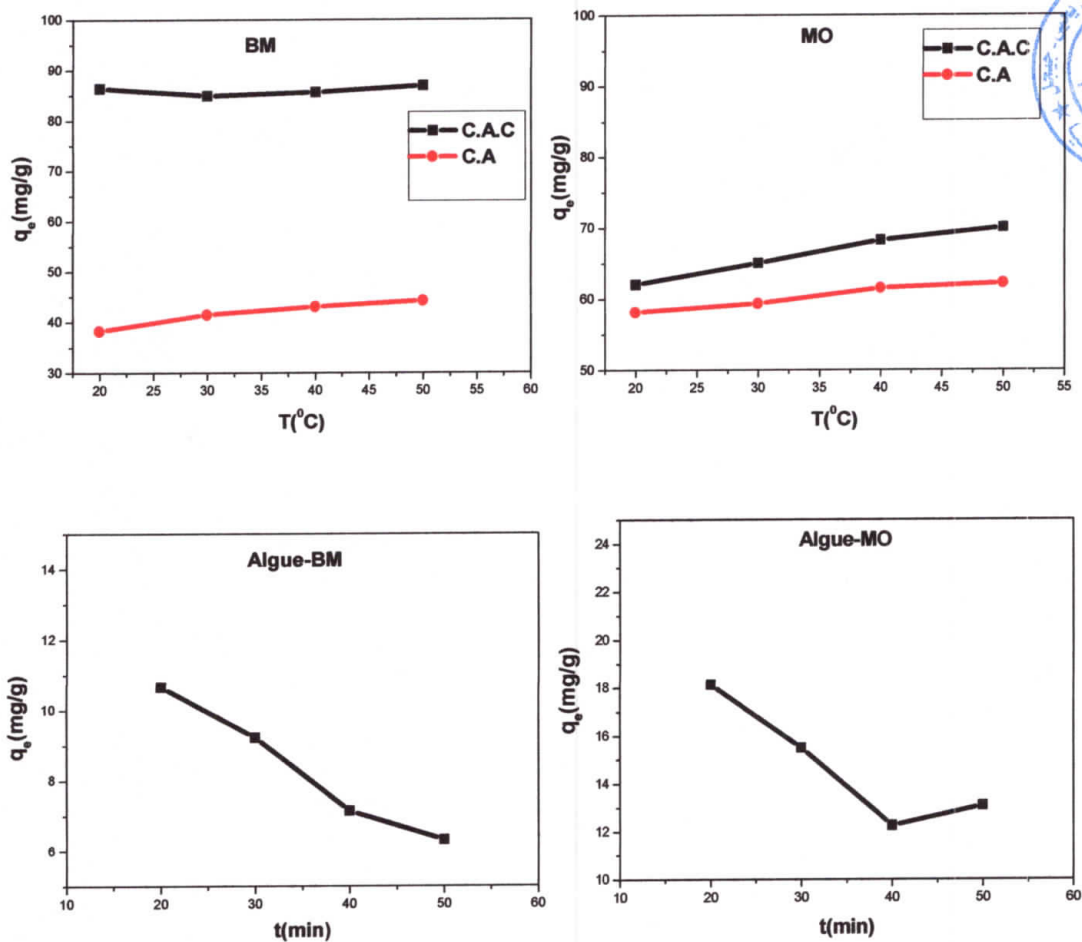


Figure III.7 : Cinétique d'adsorption du BM et du MO en fonction de la température sur le CAC, CA et Alg (V=100ml, m=100 mg, C₀=100 mg/l)

D'après la Figure.III.7, nous constatons que l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié pour le MO provoque une légère augmentation dans la capacité d'adsorption sur les adsorbants CAC et CA. On observe avec le BM pour le CAC et le CA que la température n'a pas d'effet.

Les résultats montrent pour l'algue une diminution de la rétention du BM en fonction de l'augmentation de la température, ce qui indique que la réaction est probablement exothermique. Donc, on note dans ce cas que l'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [29]. Pour le MO, on constate une augmentation de la capacité d'adsorption à partir de 40°C, ce phénomène est probablement dû au changement du mécanisme d'adsorption.

III.1.2. Paramètres thermodynamiques

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG° , enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivantes [30] :

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

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

ΔH° : l'enthalpie (kJ/mol),

ΔS° : l'entropie en (J/mol. K),

T : la température en kelvin

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol.K),

q_e : la quantité adsorbée (mg/g) ,

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

A partir du graphe $\log(q_e/c_e) = f(1/T)$, on trouve une droite de pente $-\Delta H^\circ/2.303R$.

L'évolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ (Figure III.8 et III.9) nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbé étudiés.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

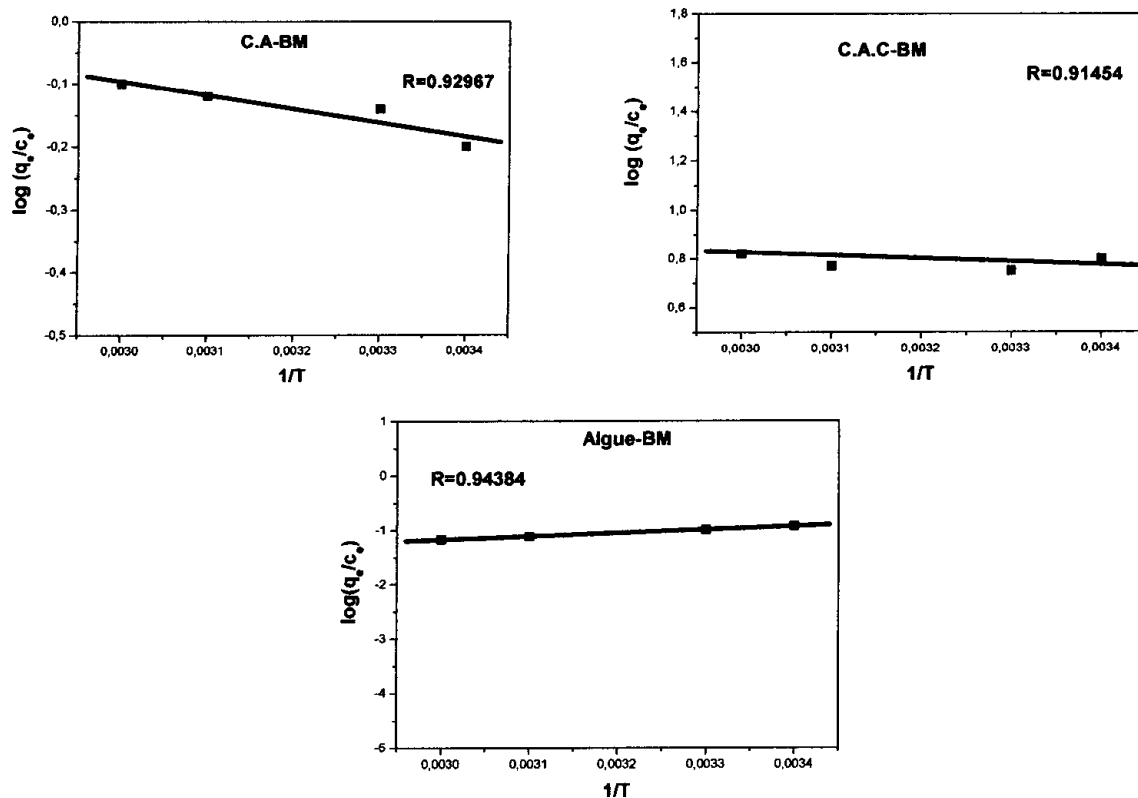


Figure III.8 : Représentation de l'équation de Van'tHoff pour le BM sur le CA, CAC et Alg.

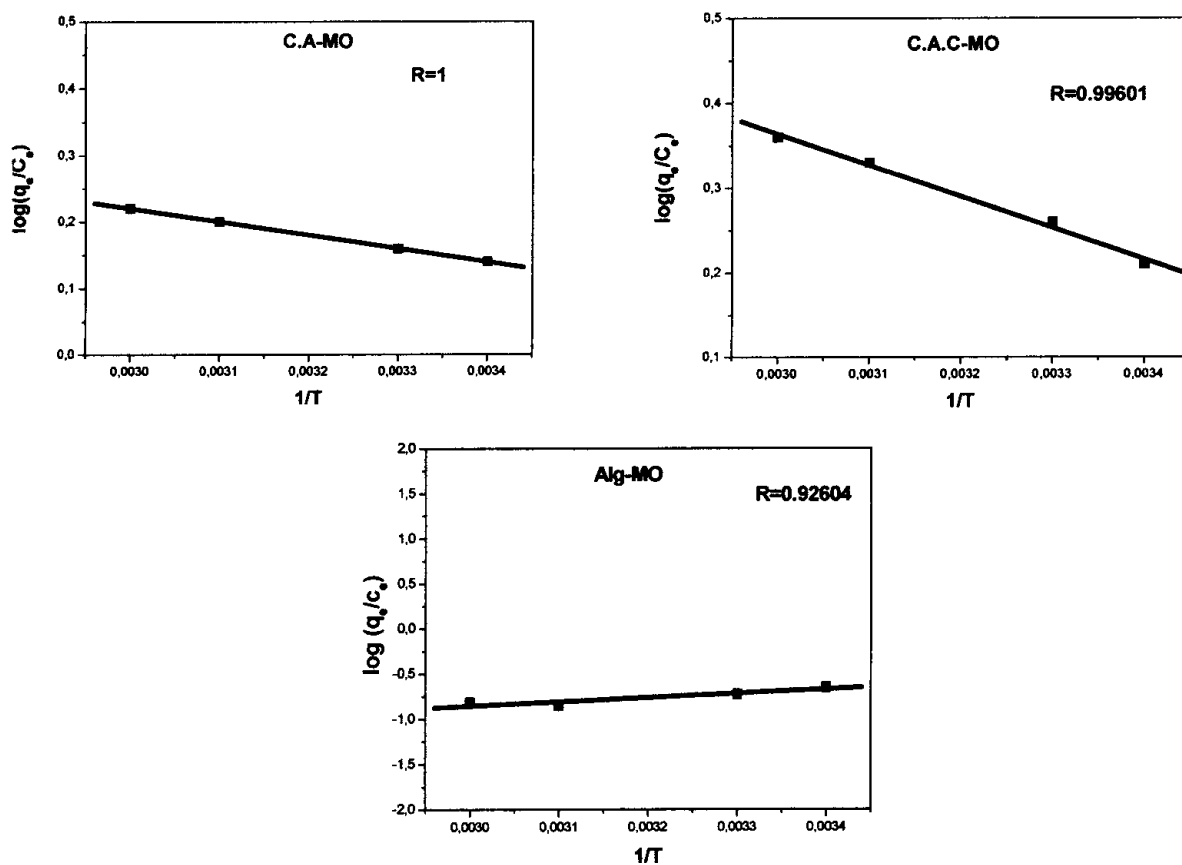


Figure III.9 : Représentation de l'équation de Van'tHoff pour le MO sur le CA, AC et Alg

Tableau III.1 : Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du BM et MO sur les CA, CAC et Alg.

		Bleu de méthylène			Méthyle orange		
Adsorbant	T(C°)	ΔG° (KJ/ mole)	ΔH° (KJ/ mole)	ΔS° (J/ mole. K)	ΔG° (KJ/ mole)	ΔH° (KJ/ mole)	ΔS° (J/ mole. K)
C.A.C	20°C	-21.09	-3.82	0.015	-17.82	- 4.78	0.019
	30°C	-21.75			-18.9		
	40°C	-22.58			-19.95		
	50°C	-23.31			-20.77		
C.A	20°C	-15.54	-4.78	0.014	-17.43	-18.18	0.019
	30°C	-17.13			-18.32		
	40°C	-17.25			-19.17		
	50°C	-17.93			-19.89		
ALG	20°C	-11.54	-23.14	-0.04	-13.04	-20.1	-0.017
	30°C	-11.65			-13.16		
	40°C	-11.32			-12.88		
	50°C	-11.31			-13.47		

D'après les résultats que nous avons obtenus dans le Tableau III.1, nous constatons que pour toutes les températures utilisées, les valeurs de l'énergie libre sont négatives dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption du BM et MO sur les trois adsorbants est spontanée [31,32] quelque soit la température, le processus d'adsorption du BM et MO sur les CA, CAC et Alg est physisorbé puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 50 KJ/mol [33,34].

L'enthalpie libre est négative, ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique. ΔS° est positive pour le CAC, CA cela veut dire que les molécules du BM et MO restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution au cours de processus d'adsorption [35,36] (le désordre augmente en phase adsorbée).

Les valeurs des trois paramètres ΔG° , ΔH° et ΔS° du système Alg/MO, BM indiquent que la réaction est spontanée ce qui supposerait une adsorption physique. Le processus d'adsorption est exothermique et l'ordre de distribution des molécules des deux colorants sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution (augmentation de l'ordre à l'interface solide/solution)

III.2. Modèles cinétique de l'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps dissous (soluté) sur un adsorbant. Et afin d'interpréter les données expérimentales. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques [37, 38, 39, 40] mais une grande majorité base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier-ordre ou de second-ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience, pour cela nous avons adopté les modèles de cinétique suivants :

- Modèle de Pseudo-premier-ordre.
- Modèle de Pseudo-second-ordre.

a) Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre(PPO)

Ce modèle est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixé à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps.

De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique de pseudo premier-ordre pour décrire l'adsorption des solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact de l'adsorption. Le modèle pseudo-premier-ordre (PPO) est donné par l'expression de Lagergren :

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

Où :

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

q_e : quantité du BM ou du MO adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

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

t : temps de contact en (min).

La linéarisation du modèle donne : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

On trace : $\ln(q_e - q_t) = f(t)$

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.10.

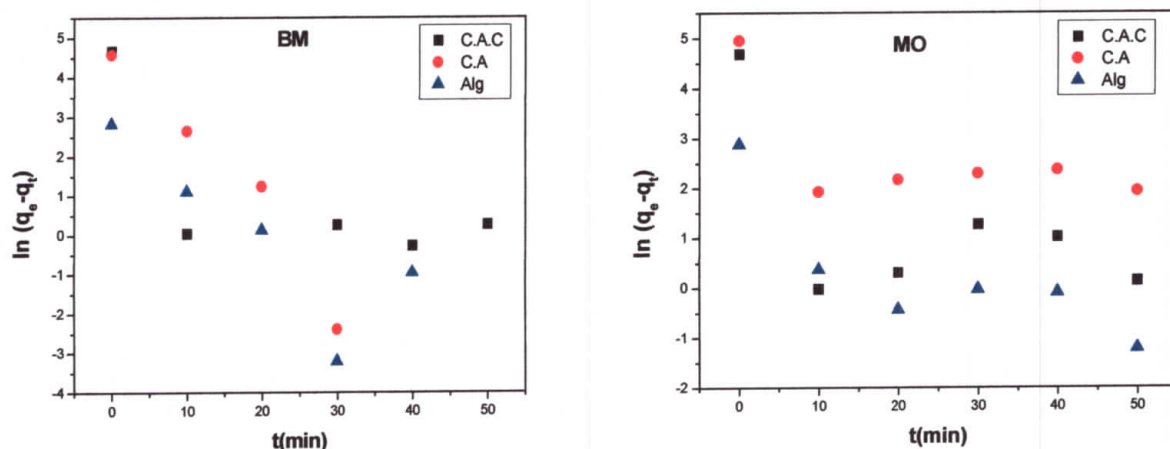


Figure III.10 : Cinétique d’adsorption de pseudo premier-ordre du BM et MO sur CA, CAC et Alg (T=20 °C ; vitesse =300 t/min ; m= de 0,1 g ; C₀ = 100 mg.l⁻¹)

On remarque que le modèle cinétique de premier ordre n’est pas applicable avec les trois matériaux puisque les valeurs estimées de q_e théoriques ont donné des valeurs significativement différentes par rapport aux valeurs expérimentales avec des coefficients de corrélation est respectivement égal à 0,4796 et 0,3201, 0,6756 ce qui indique une mauvaise corrélation.

b) Modèle cinétique de pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle de pseudo-second-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau. L’analyse des données cinétiques relève qu’un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d’ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s’explique par l’hétérogénéité réelle des sites de fixation, ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases :

- Une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs.
- Une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

Ce modèle est donné par l’expression suivante :

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

Où :

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

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

q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

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

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

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

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

Les résultats sont obtenus sont présenté sur la Figure III.11

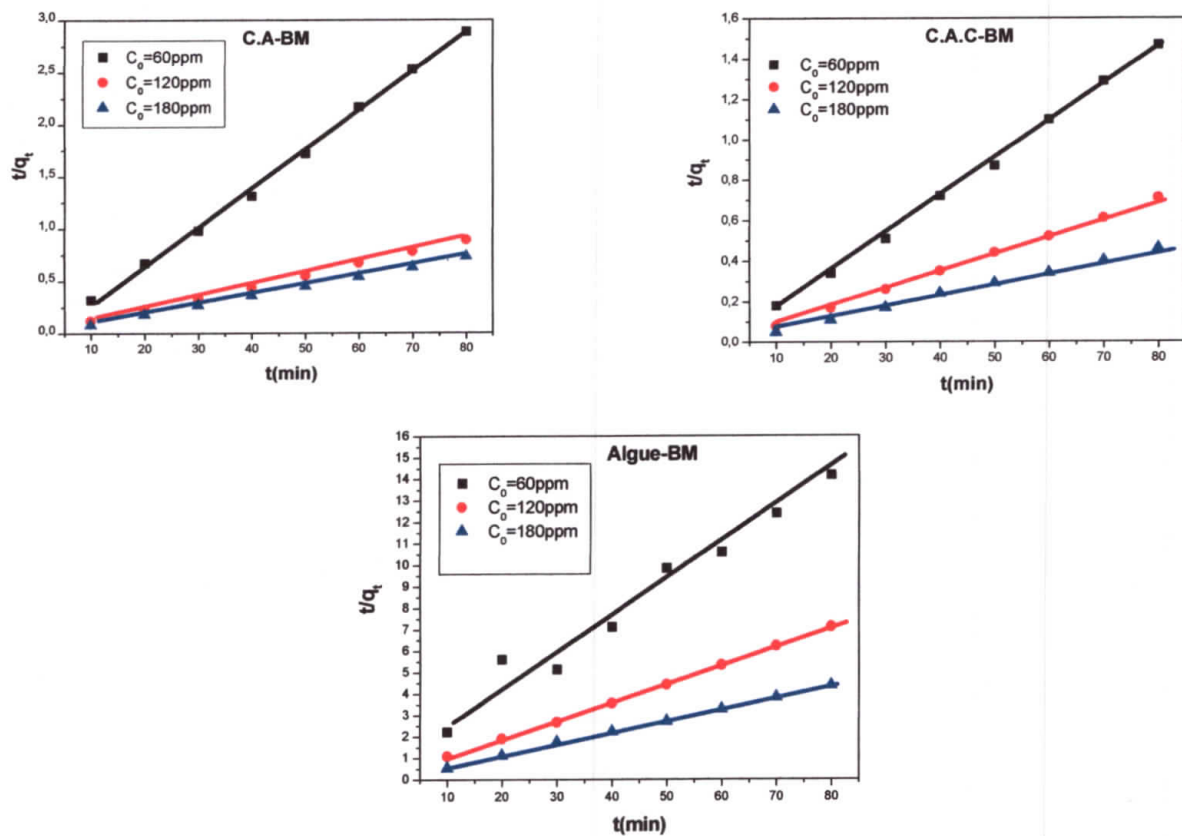


Figure III.11: Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de BM sur CAC,CA et Alg (T=20 °C ; vitesse=300 t/min ; m= 0,1 g ; $C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$).

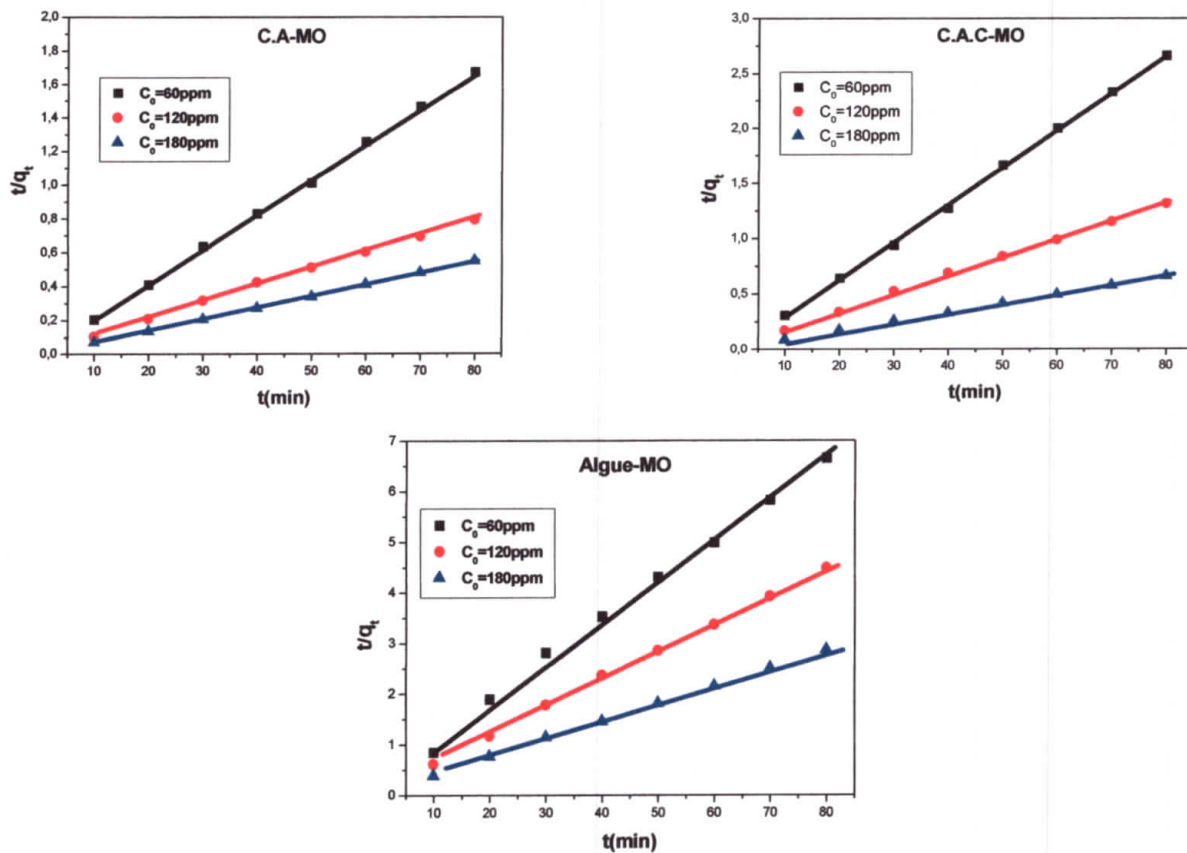


Figure III.12 : Cinétique d'adsorption de pseudo second-ordre de MO sur CA, CAC et Alg (T=20 °C ; vitesse =300 t/min ; m= 0,1 g ; $C_0 = 100 \text{ mg. l}^{-1}$)

Comme il est montré l'application du modèle de pseudo second-ordre conduit à des coefficients de régression bien meilleurs supérieurs ou égaux à 0,9995 pour toute les concentrations. Les valeurs calculées de q_e théoriques sont très proches des valeurs de q_e expérimentale pour les différents matériaux utilisés. On peut en déduire donc que le modèle de pseudo second ordre est plus fiable et celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur les adsorbants (CA, CAC et Alg.). La comparaison entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux est résumée sur le tableau III.2.

Tableau III.2 : comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo second-ordre et valeurs de q_e théoriques et expérimentales obtenues pour les différents matériaux.

		Pseudo second ordre				
		Fit linéaire				
	q_e (mg/g)	C (mg/l)	K_2 (g/mg.min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	h (g/mg.min)	R^2
Bleu de Méthylène						
C.A.C	53.99	60	0.0036	52.63	10	0.9962
	112.23	120	0.0012	111.11	15.87	0.9996
	171.71	180	0.0011	166.66	31.25	0.9978
C.A	30.9	60	0.0062	30.3	5.88	0.9918
	81.36	120	0.0011	95.23	10	0.9981
	112.73	180	0.0013	105.269	14.7	0.9995
Alg	4.52	60	0.007	8.33	0.54	0.9332
	9.24	120	0.0086	11.11	1.07	0.9991
	18.68	180	0.0094	18.18	3.12	0.9976
Méthyle orange						
C.A.C	30.07	60	0.0058	27.77	4.54	0.9993
	61.02	120	0.0024	64.51	10	0.9997
	122.15	180	0.0017	125	27.77	0.9919
C.A	47.32	60	0.0043	32.25	4.54	0.9982
	94.45	120	0.0017	66.66	7.69	0.9931
	145.83	180	0.008	117.64	111.1	0.9995
Alg	12.03	60	0.0074	13.69	1.4	0.993
	17.84	120	0.0029	20	1.18	0.9984
	27.9	180	0.0038	29.41	3.33	0.9983

III.3. Isothermes d'adsorption du BM et du MO par les adsorbants étudiés

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [41]. Il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, il permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérale entre molécules ou non. [42]

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

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du BM et du MO sur la quantité adsorbée (mg/g) par le CA, CAC a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (100–800mg/l) pour le BM et le MO. La quantité adsorbée (mg/g) par l'algue a été étudié dans une gamme de concentrations initiales(25-150mg/l) pour les deux colorants. Les isothermes d'adsorptions mesurées à température ambiante de 22°C sont représentées sur la Figure III.13, III.14.

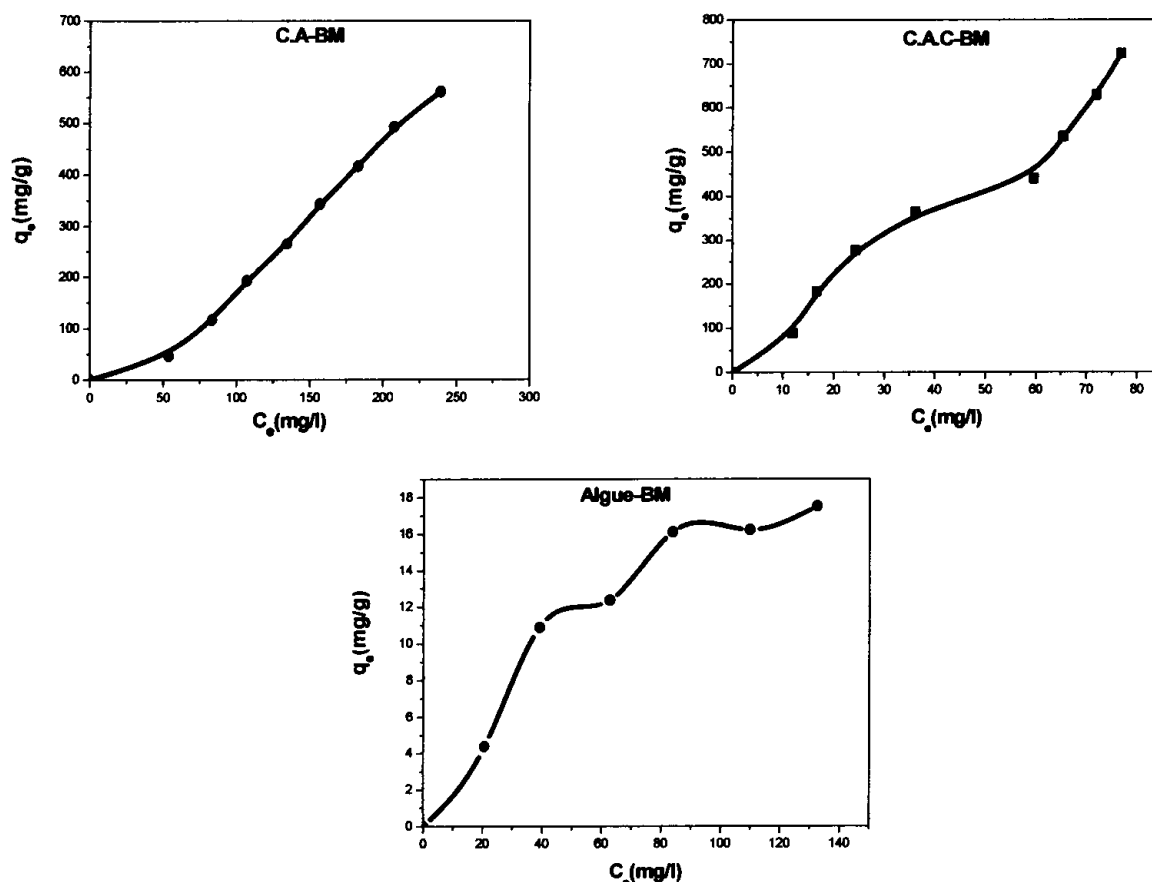


Figure III.13 : Isotherme d'adsorption du BM sur le charbon actif préparé, le charbon actif commercial et l'algue brute.

La forme de ces isothermes montre qu'elles sont dans la majorité de type S selon la classification de Giles [43,44]. Pour l'adsorption du BM sur le CA, on remarque qu'au-delà d'une concentration de 400mg /l on observe une concavité tournée vers le bas qui traduit une adsorption coopérative. Les molécules adsorbées favorisent la fixation d'autres molécules encore libres à la surface interne. Il y a donc une forte compétition d'adsorption entre le soluté et le solvant pour les sites d'adsorption du charbon actif.

La concavité de l'isothermes S tournée vers le haut aux faibles concentrations concernant le CAC indique la formation des multicouches et l'existence des interactions fortes entre les molécules du soluté comparées aux interactions entre molécules du soluté et adsorbant.

L'isotherme d'adsorption du colorant BM sur l'algue obtenue est de type L₂ selon la classification de Giles, indiquant la formation de deux couches ou plus sur la surface du matériau adsorbant. Ce type d'isotherme traduit classiquement une diminution de sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

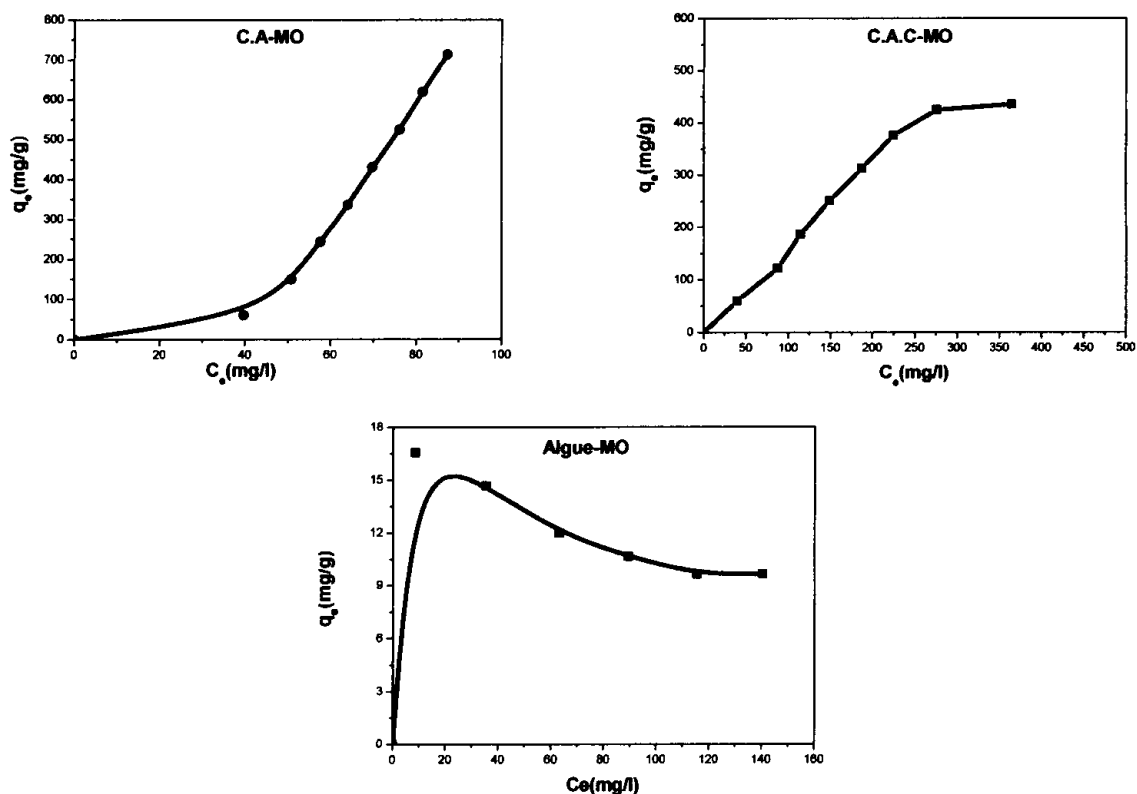


Figure III.14 : Isotherme d'adsorption du MO sur le CA, CAC et Alg.

Pour le méthyle orange, nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure différente. Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre sont respectivement, 435.32, 712.66, 16.58 mg /g pour les charbons CAC, CA et Alg.

L'isotherme de type S pour le CA indique que les molécules de MO ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente.

On observe que pour le MO sur le CAC, l'isotherme d'adsorption est de type S caractéristique d'une adsorption multicouche, La courbe montre que la quantité adsorbée croît rapidement pour se stabiliser à une quantité maximale de l'adsorption.

En ce qui concerne le MO avec l'algue, nous constatons une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat suivie d'un palier de saturation très court pour les faibles concentrations et au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, la quantité adsorbée diminue. Donc cette faible affinité adsorbant-adsorbat dès les fortes concentrations peut être expliquée par le type de mécanisme d'interaction entre le MO et l'adsorbant utilisé.

Il est clair que les charbons actifs préparés à partir des résidus de l'agriculture par l'activation chimique et physique sont plus performants que l'algue brute, alors on peut dire que cette méthode de préparation a un grand effet sur la capacité d'adsorption, aussi sur la surface spécifique de l'adsorbant. On peut dire que les charbons actifs préparés au laboratoire avec l'épi de maïs sont des bons adsorbants.

III.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat.

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption de BM et MO sur les CA, CAC et Alg, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations de deux modèles les plus couramment employés, les modèles de Langmuir et Freundlich. Les paramètres pour ces deux modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations d'isotherme. Les paramètres et le coefficient de corrélation (R^2) sont récapitulés dans le tableau III.3.

La forme de ces isothermes montre qu'elles sont dans la majorité de type S selon la classification de Giles [43,44]. Pour l'adsorption du BM sur le CA, on remarque qu'au-delà d'une concentration de 400mg /l on observe une concavité tournée vers le bas qui traduit une adsorption coopérative. Les molécules adsorbées favorisent la fixation d'autres molécules encore libres à la surface interne. Il y a donc une forte compétition d'adsorption entre le soluté et le solvant pour les sites d'adsorption du charbon actif.

La concavité de l'isothermes S tournée vers le haut aux faibles concentrations concernant le CAC indique la formation des multicouches et l'existence des interactions fortes entre les molécules du soluté comparées aux interactions entre molécules du soluté et adsorbant.

L'isotherme d'adsorption du colorant BM sur l'algue obtenue est de type L₂ selon la classification de Giles, indiquant la formation de deux couches ou plus sur la surface du matériau adsorbant. Ce type d'isotherme traduit classiquement une diminution de sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

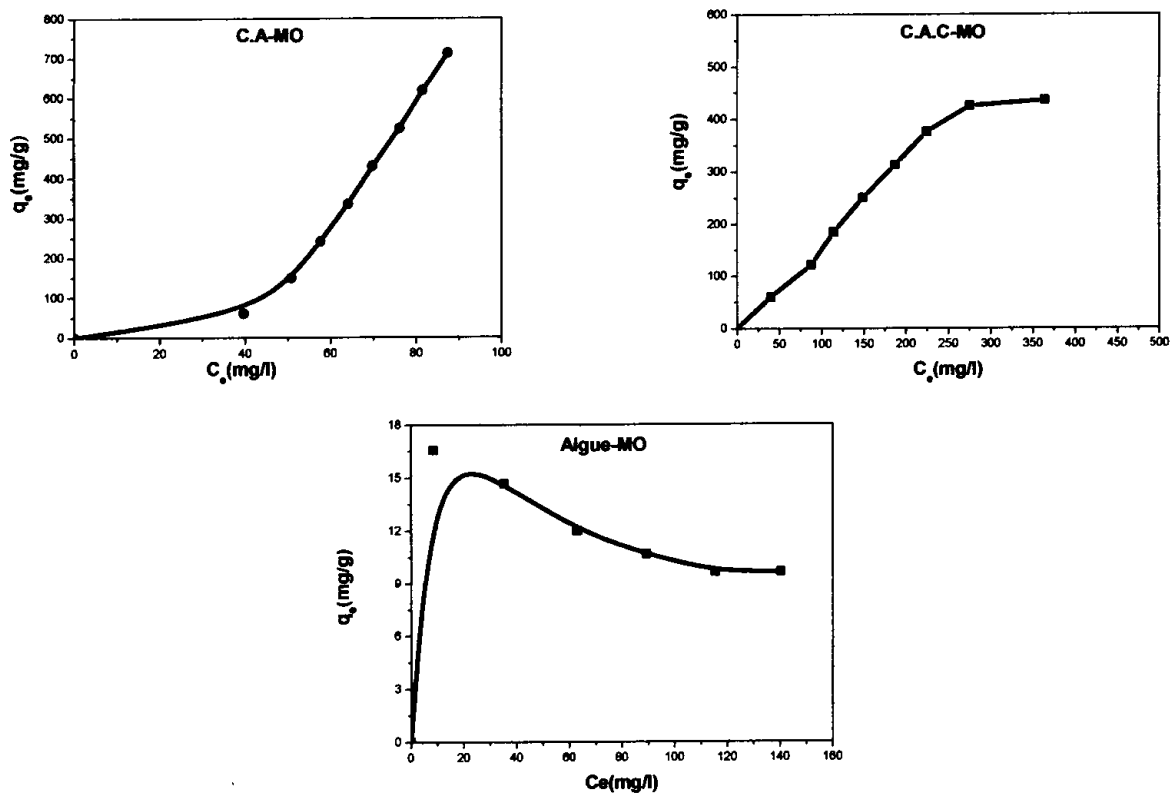


Figure III.14 : Isotherme d'adsorption du MO sur le CA, CAC et Alg.

III.3.1.1. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, il est basé sur les hypothèses suivantes [45] :

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_{\max}).
- Les sites actifs ne peuvent fixer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche).
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes.

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l),

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

q_{\max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

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

La linéarisation de l'équation donne :

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

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

III.3.1.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est appliquée à de nombreux cas notamment dans l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité [46,47]. Sa formule empirique est :

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

Avec n_f et K_f des constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire :

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

La constante "n" donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, [47] alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée, ($0,5 < n < 1$), cette constante est très souvent remplacée par $1/n$ (facteur d'hétérogénéité). Il faut noter que, Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique [48].

Les modèles linéaires de Langmuir et Freundlich sont représentés sur les Figures ci-après et les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées à partir de modélisation linéaire des modèles utilisés sont donnés dans le Tableau III.3.

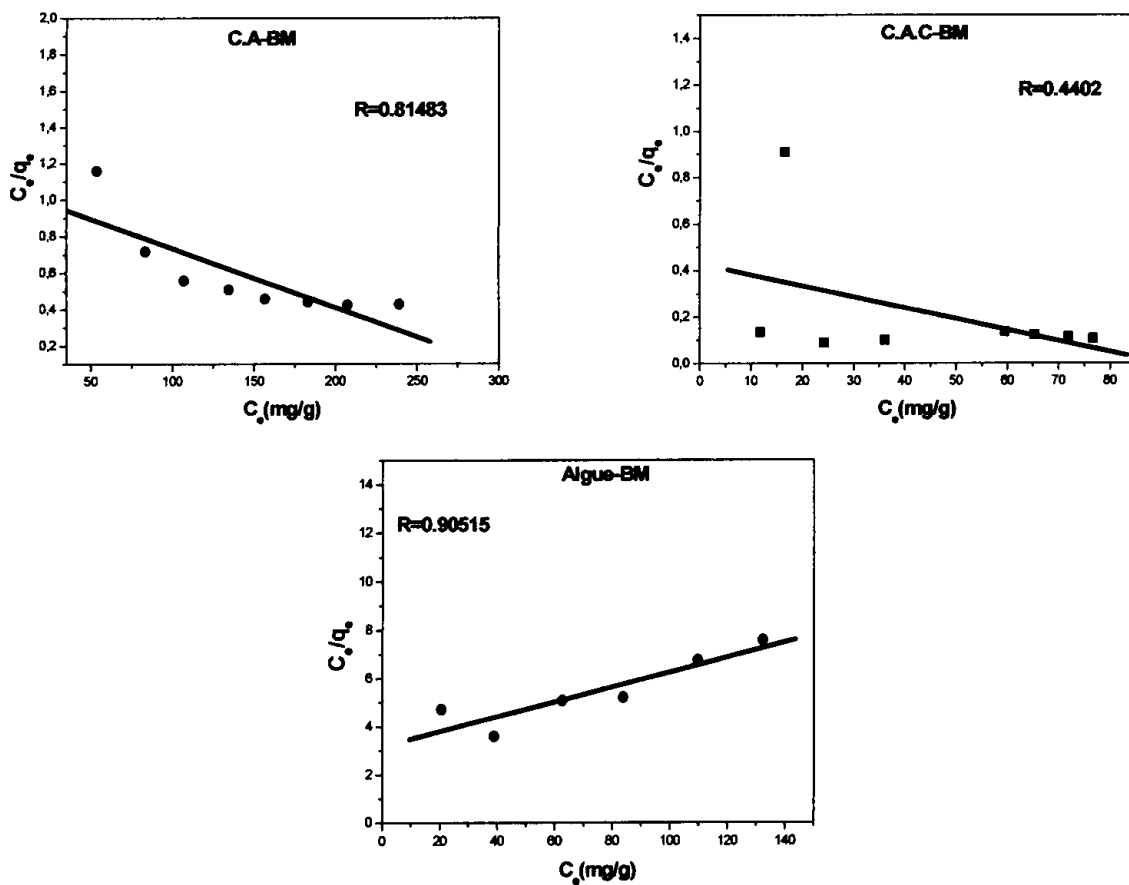


Figure III.15 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du BM sur CA, CAC et Alg.

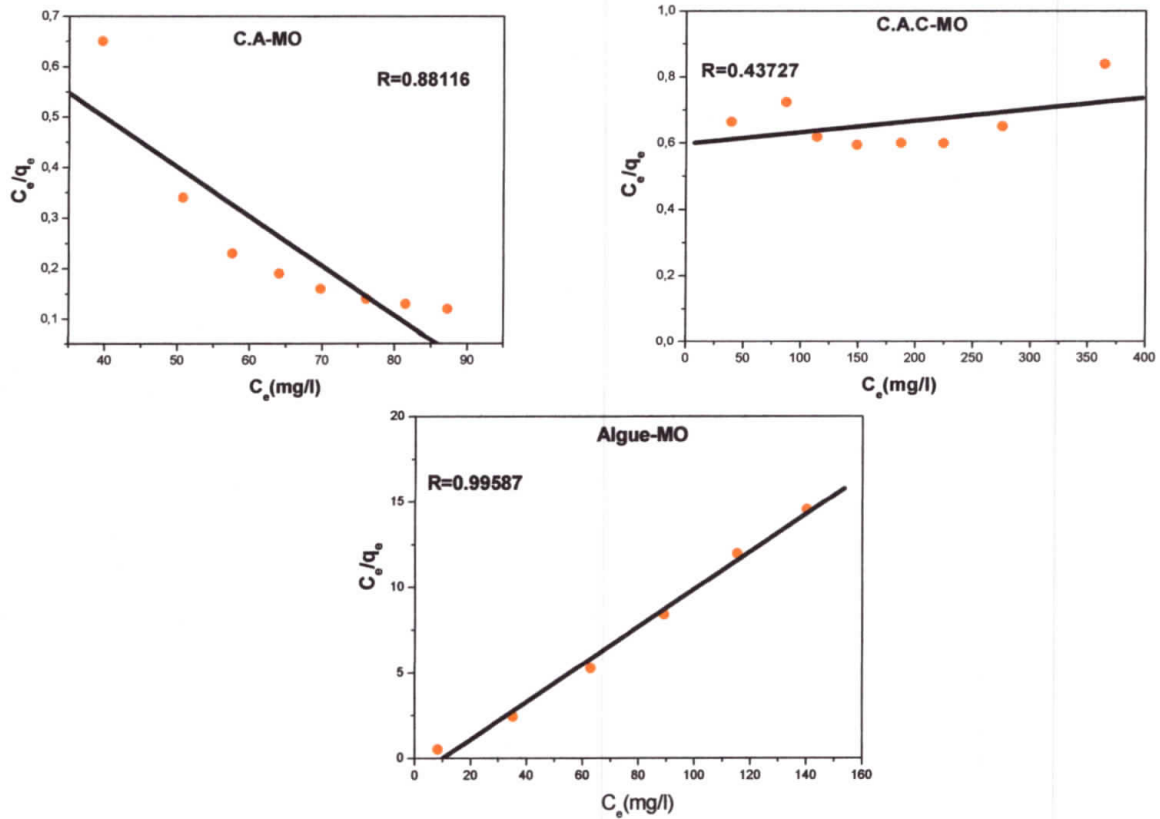


Figure III.16: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du MO sur CA, CAC et Alg.

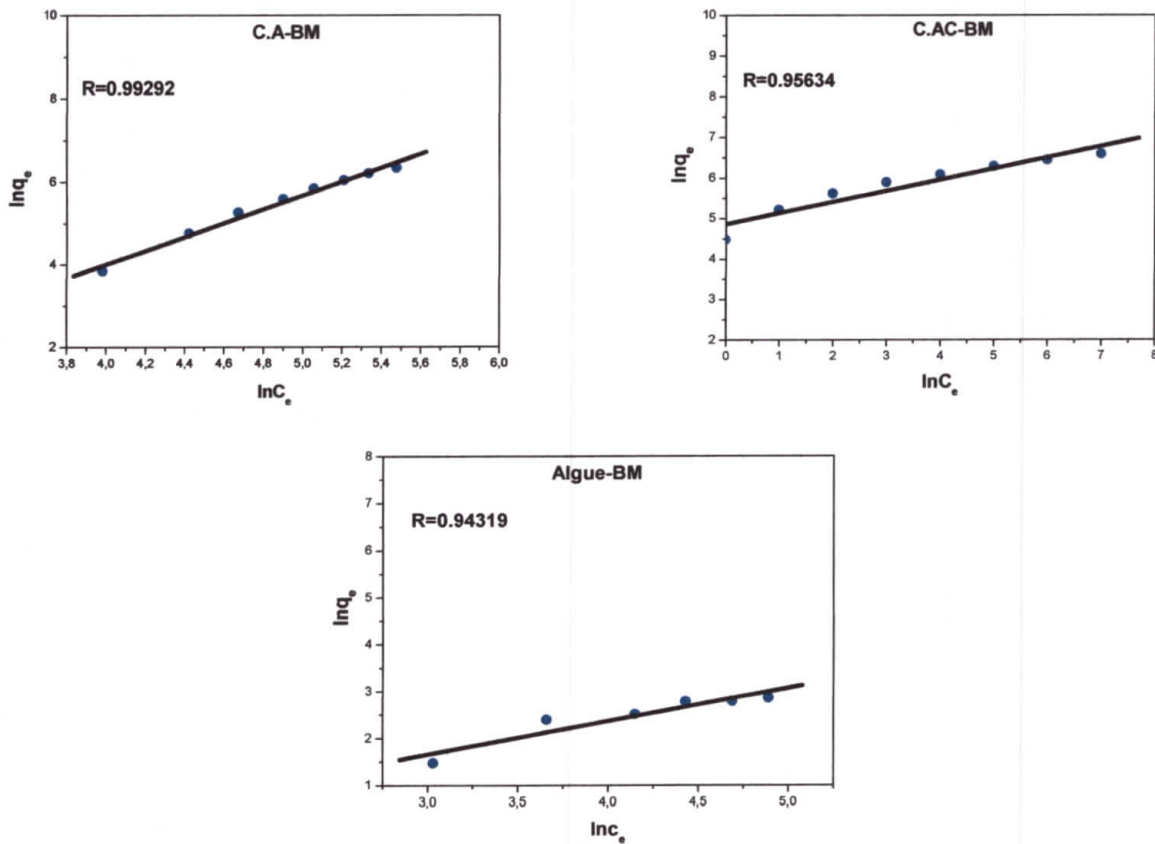


Figure III.17: Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du BM sur CA, CAC et Alg.

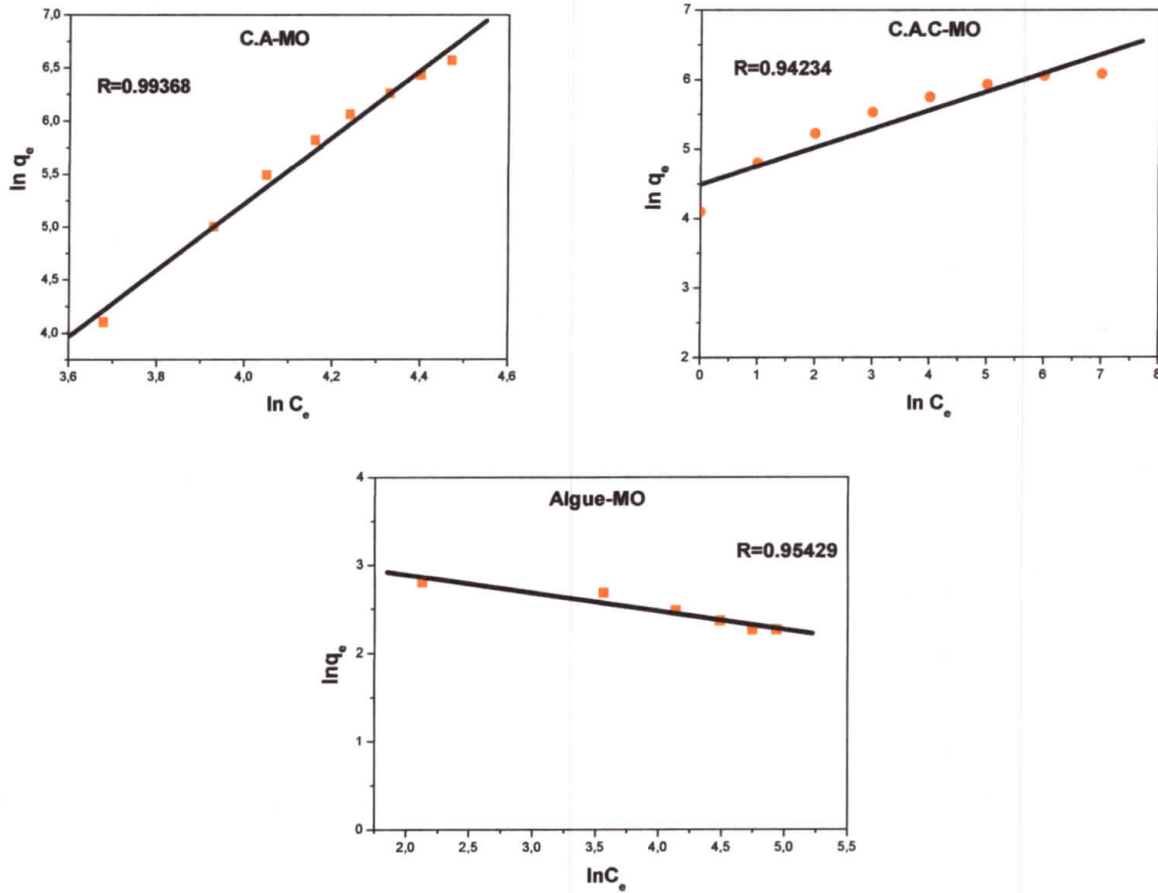


Figure III.18 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du MO sur CA, CAC et Alg.

Tableau III.3 : les résultats de la modélisation des isothermes des CA, CAC et Alg.

	Méthyle orange			Bleu de méthylène		
Langmuir	C.A.C	C.A	Alg	C.A.C	C.A	Alg
Q_{max}	471.69	/	9.04	660.90	/	27.99
K_L	0.0036	/	0.22	0.035	/	0.011
R^2	0.1912	0.7764	0.9917	0.4402	0.6638	0.8193
Freundlich						
n_f	0.83	0.31	4.5	0.5625	0.58	1.12
K_f	90.92	52.45	18.9	127.74	38.09	4.43
R^2	0.8975	0.9874	0.9106	0.9145	0.9858	0.8896

D'après ces résultats, nous constatons que le modèle linéaire de Freundlich est le modèle le plus crédible qui décrit le mieux nos résultats expérimentaux résultats expérimentaux sur le CA et CAC.

Le modèle de Freundlich montre aussi que les surfaces de nos échantillons sont hétérogènes.

Ceci justifie l'hypothèse de l'existence de différents types de site d'adsorption d'énergie différente.

Nous observons aussi que l'accord du modèle de Langmuir avec les données expérimentales n'est pas satisfaisant sauf pour le MO et le BM sur l'algue brute qui prévoit une adsorption en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées et les sites sont énergétiquement équivalents.

Les valeurs de la constante $1/n$, concernant l'algue, sont inférieures à l'unité ($1/n < 1$) pour le colorant BM et MO et suggèrent que les sites d'adsorption sont homogènes pour l'algue. Les valeurs de K_f montrent une capacité d'adsorption élevée de CA et CAC.

Dans l'ensemble nous constatons que les valeurs des coefficients de régression indiquent que le processus d'adsorption, des colorants BM et MO par les deux matériaux CA et CAC, est décrit d'une façon favorable par l'isotherme de Freundlich, avec des $k_F = 127.74, 38.09$ et $R^2 = 0.9145, 0.9858$ respectivement pour CAC et CA dans le cas d'adsorption du BM et $k_F = 90.92, 52.45$ et $R^2 = 0.8975, 0.9874$ respectivement pour CAC et CA dans le cas d'adsorption du MO.

III.4. Conclusion

Les tests d'adsorption en batch ont servi à établir l'affinité des échantillons choisis vis à vis des colorants BM et MO pour optimiser leur élimination. Les influences du temps de contact, la concentration initiale, la masse d'adsorbant et la température ont été étudiées.

Selon les expériences et les résultats que nous avons obtenus, les capacités d'adsorptions sont plus élevées pour CA et CAC que pour le matériau brute Alg, ceux-ci peut être due au mode de préparation des matériaux.

L'essentiel de ce travail peut se résumer avec les points suivants :

- La cinétique de fixation des colorants pour les trois adsorbants est très rapide. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 20 minutes.
- Le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur les trois adsorbants avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.998$

- La quantité adsorbée des deux colorants est meilleure pour la forte concentration (180 mg/g).
- La masse favorise considérablement la rétention des colorants puisqu'il a été constaté que la teneur de fixation augmente avec l'augmentation de la masse pour les trois matériaux en revanche, la quantité adsorbée exprimée en mg/g diminue.
- Le CA est capable d'adsorber jusqu'à 52.24% et 73.26 % de BM, MO successivement. Ces résultats sont supérieurs à celles qui ont été obtenues avec l'adsorbant brute l'Algue qui représente un taux d'adsorption de 10.38% et 16.21%.
- Pour le CA et CAC, l'influence de la température a peu d'effet sur l'adsorption de BM, par contre on a constaté que dans l'intervalle étudié une légère augmentation de la capacité d'adsorption a été observée avec l'élévation de température pour le MO.
- Les résultats montrent pour l'algue une diminution de la rétention du BM en fonction de l'augmentation de la température, ce qui indique que la réaction est probablement exothermique. Pour le MO, on remarque une augmentation de la capacité d'adsorption à partir de 40°C, ce phénomène est probablement dû au changement du mécanisme d'adsorption.
- Pour le BM et MO les valeurs de ΔG° sont négatives, ceci montre une réaction d'adsorption spontanée avec des valeurs négatives de ΔH° qui indiquent un processus exothermique, ΔS° est positive, cela veut dire que les molécules du BM restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution.
- Les valeurs des trois paramètres ΔG° , ΔH° et ΔS° du système Alg/MO, BM indiquent que la réaction est spontanée, exothermique et que l'ordre de distribution des molécules des deux colorants sur l'adsorbant est plus ordonné à l'interface solide/solution.
- Les isothermes d'adsorption des colorants BM et MO sur le charbon activé et le charbon actif commercial sont de type S et de type L pour l'algue.
- Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle de Freundlich à en juger par les valeurs de coefficients de corrélation R^2 qui sont de 0,9874% pour CA et 0,9145% pour CAC.
- L'accord du modèle de Langmuir avec les données expérimentales est satisfaisant pour le MO et le BM sur l'algue brute qui prévoit une adsorption en monocouche avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,9917%.

Enfin, à partir des résultats obtenus nous pouvons affirmer que le charbon actif issu d'épis de maïs est un adsorbant efficace pour l'élimination des colorants.

III.5. Réaction de Biginelli

III.5.1. Introduction

Dans le but de tester l'activité catalytique du charbon préparé, nous avons choisi comme réaction test, La réaction multi composant de Biginelli qui fait réagir trois composants : un aldéhyde ; un composé 1,3-dicarbonylé et l'urée dans un solvant, par la mise en œuvre des catalyseurs simples et très peu couteux et des procédures expérimentales commodes pour l'obtention des produits cibles avec de bons rendements et des temps de réactions réduits. Les 3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones (**DHPMs**).

D'autre part, nous étendons cette approche et entreprendre cette étude par la modification de ce catalyseur par différents forme tel que l'imprégné par le cuivre en le faisant fixé et accumulé à la surface de celui-ci ensuite le traité thermiquement à 300°C (CAT), aussi imprégné ce charbon actif par le cuivre sans le traité thermiquement (CAN), et le charbon actif préparé (CA).

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) et les produits obtenus des réactions sont caractérisés par la spectroscopie infrarouge, en plus de la détermination du point de fusion.

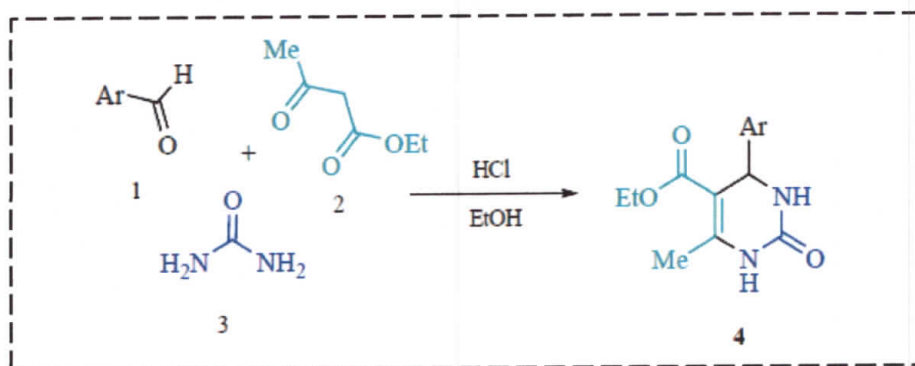


Figure III.19 : Exemple concret de réaction de Biginelli [49].

III.5.2. Protocole opératoire de l'adsorption de cuivre

Une quantité de 1.5 g de charbon préparé a été mélangée avec un volume de 1 L de la solution contenant un sel (nitrate de cuivre a concentration 100 ppm). L'ensemble est agité à une température ambiante avec une vitesse de 500tr/ min pendant un temps de contact égal a1 heure. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps, à la fin de l'adsorption la solution est centrifugée pendant 20 minutes dans une centrifugeuse et filtrés sur du papier filtre et enfin analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique. Après séchage du papier filtre on récupère le charbon actif cuivré qu'on va l'utilisé comme catalyseur. La

dernière étape consiste à traiter le produit obtenu thermiquement dans le four à 300°C pendant une heure et demi.

- Les résultats obtenus après l'analyse par la SAA nous ont donné une quantité de 40.66mg/g du cuivre fixé sur le CA.

III.5.2.1. Mode opératoire pour la synthèse des 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)ones (DHPMs).

➤ Réaction de Biginelli.

Dans un Bicol de 50 ml, muni d'un barreau magnétique, on introduit 6.5 mmol d'aldéhyde, 9.5 mmol d'acétoacétate d'éthyle, 6.25 mmol de l'urée et du charbon cuivré CAT (20% en masse d'aldéhyde). Le mélange est porté à reflux dans l'éthanol comme solvant (50ml), une prise du milieu réactionnel est effectuée chaque 30 minutes, pour pouvoir contrôler l'avancement de la réaction en utilisant la plaque CCM. Les phases organiques réunies sont lavées par le méthanol pour débarrasser les produits des impuretés. Puis on filtre le mélange et on recueille le filtrat. Le méthanol est éliminé au rota vapeur à 65°C pour obtenir un solide blanc. Les produits bruts ont été purifiés par recristallisation dans l'éthanol pour offrir le produit désiré. A la fin de cette réaction on effectue une filtration pour séparer le produit. Le produit est séché à l'étuve à 70°C pendant plusieurs heures puis pesé.

La réaction a été réalisée en présence de trois matériaux

- Charbon actif cuivré et traité thermiquement à 300°C CAT.
- Charbon actif cuivré non traité CAN.
- Charbon actif préparé CA.



Figure III.20 : Montage utilisé pendant la réaction

III.6. Résultats et discussions

III.6.1. Comparaisons entre les catalyseurs

Les résultats de ces rendements en fonction du temps de réaction et en fonction du type de catalyseur sont présentés sur le tableau III.4.

On note que nous avons opéré quelque changement de condition opératoire puisque nous avons aussi réalisé cette réaction en absence du catalyseur

Tableau III.4 : Le temps de réaction, et le rendement avec et sans catalyseur.

Catalyseur	CAT	CAN	CA	Sans catalyseur
Rdt(%)	62	49	41	16
Temps(h)	7h	7h	8h	13h

D'après le tableau, le catalyseur qui donne le meilleur rendement est le charbon actif CAT. Au vu de ces résultats, nous avons remarqué que ces niveaux étant attendus du fait de la présence du cuivre sur le charbon et aussi le fait de le fixé thermiquement. Cette action est nécessaire afin de conférer au métal les propriétés visées pour la réaction, Donc parmi l'ensemble de ces catalyseurs, le CAT présente l'activité catalytique la plus efficace.

Nous constatons aussi que le rendement est faible en absence du catalyseur, mais pas sur le produit de la réaction puisque la température de fusion est proche de celle rapportée dans la littérature pour le produit synthétisé (200-206°C), donc le produit obtenu est pur.

Les résultats montrent aussi l'importance du catalyseur et indique que l'absence de celui-ci à un effet direct sur l'avancement de la réaction puisque la cinétique a diminué de façon remarquable (13h).

Pour La suite du travail nous avons entrepris la démarche de changer les conditions de la réaction de Biginelli afin d'améliorer les résultats obtenus précédemment en doublant la quantité du CAT.

III.6.2. Influence de la quantité de catalyseur et le temps de la réaction :

Le tableau III.5 résume le rendement des produits obtenus lorsque nous avons doublé la quantité du catalyseur CAT.

Tableau III.5 : Influence de la quantité de catalyseur et le temps sur le rendement

La quantité de catalyseur (%)	40	20
Rdt (%)	83	62
Temps(h)	6h et 30min	7h

D'après ces résultats, nous constatons que l'augmentation de la quantité de catalyseur provoque une augmentation du rendement.

En utilisant la double quantité du catalyseur CAT, les résultats sont plus performants que ce soit au niveau du rendement 83% ou du taux réactionnel 6 heures et 30min.

Les résultats obtenus montrent l'importance du paramètre quantité de catalyseur. En effet, le rendement obtenu avec la quantité 40% est plus élevé par rapport à la quantité 20%, cela supposerait que le nombre de site actifs existants dans 20% de catalyseur sont insuffisantes pour catalyser la quantité de réactif 6,5/9,5/6,25mmole.

On note que la particularité du catalyseur solide est que la catalyse est un phénomène de surface et l'activité d'un solide en générale est d'autant plus grande que le rapport surface /masse est élevé.

III.6.3. Caractérisation des DHPMS

Pour la caractérisation, nous avons utilisé la CCM qui a été effectuée sur des plaques d'aluminium recouvertes de gel de silice, la phase mobile utilisée est constituée d'un mélange de l'acétate d'éthyle et de l'hexane(5/15) et qui nous a donné les rapports frontaux qui sont les mêmes pour tous les produits ce qui confirme que ce produit de la réaction est le même, le point de fusion déterminé par l'appareil de Kofler est aussi le même et enfin la spectroscopie infrarouge dans laquelle nous remarquons l'apparition des bandes caractéristiques du produit DHPMS. Le tableau III.6 résume les rendements et les points de fusions des produits obtenus.

Tableau.III.6 : Caractérisation des DHPMS

Catalyseurs	Point de fusion	Rendement	Temps	Couleur	R _f
Charbon cuivré (traité à 300 C⁰)	206 C ⁰	62%	7h	Blanche	0.68
Charbon préparé	208 C ⁰	41%	8h	Blanche	0.67
Charbon cuivré non traité	206 C ⁰	49%	7 h	Blanche	0.68
Charbon cuivré double quantité	206 C ⁰	83%	6h : 30min	Blanche	0.65
Sans catalyseur	206 C ⁰	16%	13h	Blanche	0.65

III.7. Caractérisation du produit organique(DHPMS)

- Le Spectre infrarouge

Dans le cas de Biginelli on a mis un seul spectre du moment qui sont les mêmes.

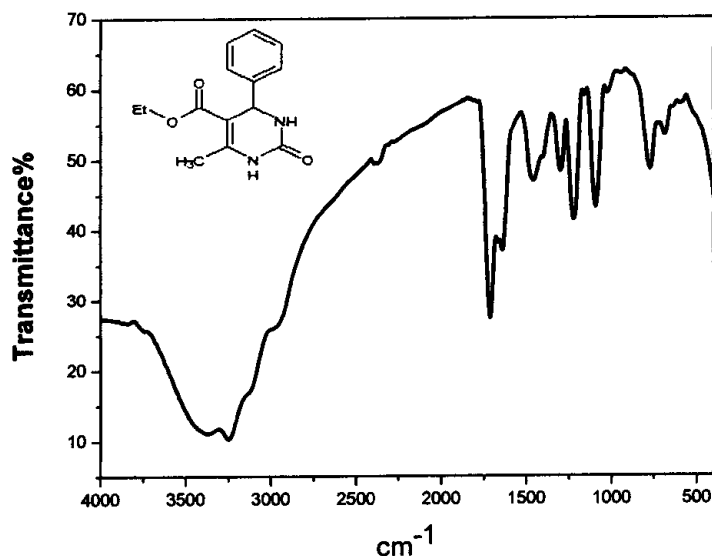


Figure. III.21 : Spectre infrarouge de produit du Biginelli.

Les spectres IR sont caractérisés par deux bandes successives correspondant à l'élongation des deux liaisons N-H du noyau dihydropyrimidin-2(1H)-one qui apparaissent respectivement vers 3270 cm^{-1} et 3192 cm^{-1} .

En outre nous observons une faible bande caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C-H vers 2940 cm^{-1}

Une bande sort vers 1720 cm^{-1} et est caractéristique du groupement C=O de la fonction ester suivie par la bande du groupement C=O de la fonction amide du noyau dihydropyrimidin-2(1H) -one enregistrée vers 1650 cm^{-1} ,

Nous repérons aisément sur ce spectre une bande d'absorption attribuable au groupement (C-N) et qui se caractérise par un domaine d'absorption situés vers 1233 cm^{-1} . D'autres bandes caractérisent les doubles liaisons C=C du cycle aromatique et dihydropyrimidin-2(1H) -one sortent entre 1649 cm^{-1} et 1470 cm^{-1} .

Les bandes correspondantes aux pics nous indiquent que nous sommes en présence de la 3, 4 – dihydropyrimidinone recherchée.

III.8. Conclusion

La condensation de biginelli sous l'action de 20 mol% de catalyseur cité avec un rapport des réactifs de 6.5/9.5/6.2mmole, et en présence de solvant, permet d'accéder, après 6 à 8 heures aux DHPMS, correspondantes avec des rendements appréciables, notons que le meilleur rendement demeure avec le charbon actif cuivré et traité thermiquement. On constate aussi qu'en augmentant la quantité du catalyseur CAT les résultats sont plus performants, ceci peut être expliquer par la faite qu'avec une double quantité, les sites actifs augmentent et ainsi que le rendement.

Suite à ces résultats, nous avons pu montrer que l'emploi de charbon actif comme catalyseur dans la réaction s'avère une méthode efficace pour obtenir DHPMS.

On peut dire aussi que, nous avons développé un nouveau catalyseur efficace obtenu à partir d'épis de maïs, ce catalyseur apporte beaucoup d'avantages tel qu'une activité catalytique élevé, et une séparation facile du catalyseur.

En conclusion, ces catalyseurs très efficaces, sont non seulement effectués dans le but d'améliorer le rendement et diminuer le temps de réaction, mais aussi dans le souci d'appliquer les principes de la chimie verte.



Conclusion générale

VI. Conclusion générale

L'objectif de notre travail entre dans le cadre de la valorisation et le recyclage des déchets agricoles pour les utiliser comme adsorbants et supports catalytiques.

Deux déchets ont été mis en pratique, l'épi de maïs à partir duquel nous avons préparé un charbon actif et une algue, la coralina elongata en prévenance de la région du Grand phare, utilisé dans son état naturel après juste une purification.

Après la phase de préparation et de caractérisation, nous avons entamé, l'utilisation de ces deux matériaux pour l'adsorption de deux colorants ; le premier cationique (bleu de méthylène) et le deuxième est anionique (méthyle orange), les résultats de l'adsorption ont été comparés avec ceux d'un charbon actif commercial. Plusieurs paramètres ont été étudiés pour mener à bien cette étude.

Un dernier test consiste en la fixation d'un métal (le cuivre) sur notre charbon actif dont le but est de l'utiliser comme un support catalytique pour une réaction de biginelli.

Dans cette étude, nous avons activé l'épi de maïs (ayant servi comme précurseur) pour préparer le charbon actif par voie chimique (imprégnation à 80% de l'acide phosphorique H_3PO_4). Ce dernier présente l'avantage de favoriser le développement d'une texture méso poreuse et microporeuse. Nous avons amélioré le procédé d'activation par un traitement physique (injection d'un courant de vapeur d'eau) d'où l'avantage de permettre la formation d'un nombre important d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon.

La préparation de l'algue consiste tout simplement à une purification avec de l'eau suivie d'un séchage et un tamisage.

Les caractérisations texturale et chimique ont montré que le charbon actif préparé, et l'algue brute présentent des propriétés bien distinctes.

Les résultats de caractérisation par l'analyse MEB ont montrés que notre charbon préparé possède une porosité très développée et relativement hétérogène. En revanche, l'image MEB montre une morphologie de surface de l'algue qui n'est pas lisse formé d'agglomérats de petites particules indiquant aussi la présence des grains sans porosité interne.

Les spectres IR des charbons actifs comportent les bandes de vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Ils montrent aussi d'autres groupes : C-H (aliphatique et aromatique), C=O (des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques), C=C (cycle aromatique) et C-O. Les spectres infrarouges pour l'algue confirment la présence des bandes caractéristiques qui sont 1432, 1789, 1084, 869 et 710 cm^{-1} correspondant aux différents modes de vibration

de la molécule de carbonate de calcium.

Le point de charge nulle a également été étudié dans le cas du charbon et montre que la chimie de surface est plus au moins acide ($pH=4,60 < pH_{pcz}=5.035$) probablement dû à la grande teneur en groupes carboxyliques, lactoniques et phénoliques, ce qui favorise l'adsorption des espèces anioniques.

Le charbon activé par la méthode physique et chimique atteint une surface spécifique de $460 \text{ m}^2/\text{g}$ qui lui confèrent une bonne aptitude à l'adsorption et à la rétention des colorants.

L'algue est caractérisée par une surface spécifique faible, estimée à environ $18 \text{ m}^2/\text{g}$. L'élimination du bleu de méthylène et du méthyle orange par les différents adsorbants a été réalisé en fonction de l'influence de différents paramètres comme la concentration initiale, le temps de contact et la masse de l'adsorbant utilisé.

Les expériences ont montré que les échantillons CA et CAC présentaient une affinité et une capacité d'adsorption plus élevée en BM et MO par rapport l'échantillon brut Alg, Il est à noter que ces résultats sont dû au mode de préparation des matériaux. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

Il a été constaté que le processus d'adsorption est très rapide et que l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes pour les trois matériaux avec un pourcentage d'élimination de 52.24% et 73.26% pour le CA. et de 95.68% et 81.24% pour le CAC de BM et MO successivement. Ces résultats sont supérieurs à celles qui ont été obtenues avec l'algue qui représente un taux de 10.38% et 15%. Le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur les charbons actifs (CAC et CA) avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.995$.

L'augmentation de la température de 20°C à 50°C n'a pas ou a peu d'effet sur l'élimination des colorants pour les deux matériaux CA et CAC. En revanche on observe une diminution de la quantité adsorbée avec les fortes températures pour l'algue.

Pour le BM et le MO les valeurs de ΔG° sont négatives, ceci montre une réaction d'adsorption spontanée avec des valeurs négatives de ΔH° qui indiquent un processus exothermique. ΔS° est positive pour CA, CAC, cela veut dire que les molécules du BM et MO restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution. en revanche ΔS° est négative pour l'algue ce qui confirme que l'ordre de distribution des molécules de BM et MO sur celui-ci est plus ordonné à l'interface solide/solution.

Les isothermes d'adsorption des colorants BM et MO sur le charbon activé et le charbon actif commercial sont de type S et de type L pour l'algue.

Selon les résultats obtenus, les modèles qui expriment d'une manière adéquate les données expérimentales de l'adsorption sont le modèle de Freundlich. En revanche le modèle de Langmuir est le plus crédible pour l'algue étudiée.

La tentative d'utiliser le charbon actif comme support catalytique s'est révélée très fructueuse. La fixation du cuivre sur le charbon actif a montré des résultats très intéressants. En comparant la réaction en présence et en absence de catalyseur on peut apprécier l'effet de celui-ci. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Les rendements sans catalyseur et avec catalyseur sont successivement de 16% et 62%. Avec l'augmentation de la masse du catalyseur le rendement est encore amélioré puisqu'il atteint une valeur de 83%.

La fixation thermique du cuivre sur le charbon actif semble avoir un effet positif sur la réaction. Les résultats sont obtenus avec des bons rendements.

Cette étude suit un double objectif dans le sens qu'elle exprime à la fois un moyen de valorisation d'un produit local et disponible pour pouvoir l'utiliser au traitement des effluents présent dans l'eau usée en outre, elle présente l'avantage d'être en adéquation avec les exigences de la chimie verte.

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail. Comme perspectives à réaliser, on peut citer :

-Optimiser les conditions opératoires dans l'adsorption comme par exemple, tester l'influence du pH qui est un paramètre important dans le processus d'adsorption puisqu'il affecte à la fois la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat, la force ionique afin de tester l'effet de la présence d'électrolytes en solution sur l'efficacité de l'adsorption du colorant, tester aussi la quantité initiale en polluant et la vitesse d'agitation.

-Exploiter le pouvoir adsorbant de ce charbon naturel vis-à-vis des métaux lourds.

Il serait aussi intéressant de poursuivre l'étude concernant la catalyse. Nous proposons quelques pistes pour le développement futur de cette étude en commençant par :

- Poursuivre le développement de ce matériau.
- La possibilité de réutiliser ce catalyseur plusieurs fois dans la réaction de biginelli.
- Entreprendre l'étude par la modification des coefficients stœchiométriques afin d'avoir un meilleur rendement.
- Étendre cette approche à d'autres catalyseurs à base des déchets naturels afin d'élargir les champs d'application.
- La réalisation de biginelli sans solvant dans le but de s'inscrire dans une démarche écologique et en accord avec les grands principes de la chimie verte.

Annexes

ANNEXE1
Caractéristique des colorants

1. Formule chimique

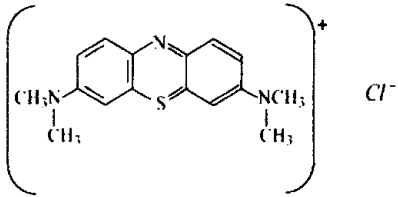
a- bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant cationique le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et du papier, il existe comme une poudre verte foncée sous plusieurs formes hydratées.

Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Le Tableau.1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau .1: Les principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Dénomination	Bleu de méthylène Chlorure de tétraméthylthionine. Bleu basic 9 52015 (I.C)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Structure	
Formule brute	C₁₆H₁₈N₃ClS
Masse molaire (mg/l)	319,85

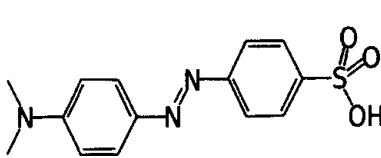
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Pureté (%)	≥ 85
pH	5,9
pKa	3,8
λ_{\max} (nm)	664

b- Méthyle orange

L'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO), orangé III ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques.

Son nom date du XIX^e siècle et emprunte à la plante hélíanthe (du latin hélíanthe - du grec hélíos, « soleil », et anthos, « fleur »).

Tableau .2: Les principales caractéristiques physico-chimiques de méthyle orange.

Hélianthine (Méthyle orange)	
	
Formule chimique du méthyle orange	
Propriété chimique	
Formule brute	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₃ S
Masse moléculaire	305.353949 g/mol
Sel de sodium	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S

Masse moléculaire	327.335778 g/mol
PKa	3.39
Propriété physique	
Solubilité dans l'eau à 19.85°C	5.20 g/l
Point de fusion	> 300°C
Densité apparente	200-400 Kg/m ³

ANNEXE 2
Détermination de la droite
d'étalonnage

1. Préparation des solutions des colorants (BM) et (MO)

Les solutions des colorants ont été préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé des volumes importants (1 litre) de solution mère des colorants à une concentration de 1g. L^{-1} . Ces solutions mères sont agitées. Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir des solutions diluées à 100 mg. L^{-1} .

2. Dosage des solutions de colorants(BM) et (MO)

Les concentrations des solutions du (BM) et (MO) ont été analysées en mesurant leur absorbance à 664 nm et à 464 nm successivement sur un spectrophotomètre Shimadzu - 1601. Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations ont été obtenue en employant les solutions de deux colorants de concentrations comprises entre 10 et 100 mg. L^{-1} . Les données expérimentales rapportées dans la Figure (1) indique une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ($R = 0,99457$) pour le BM et ($R = 0,99879$) pour le MO.

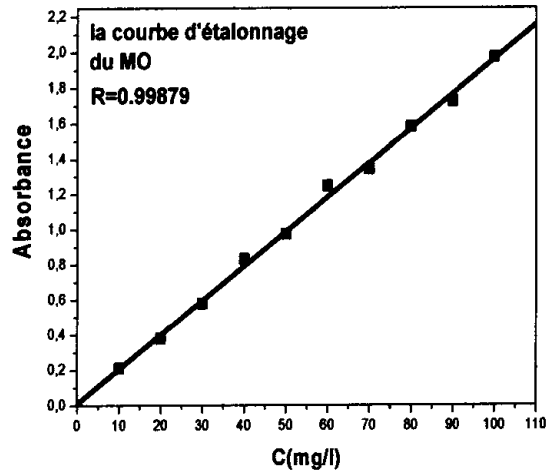
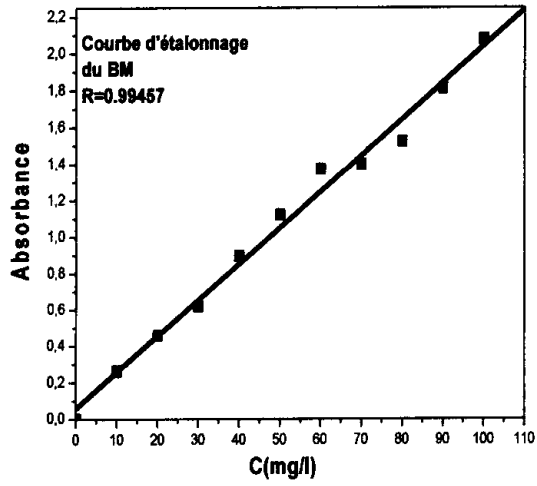
Tableau 1 :Pour le Bleu de méthylène

N° Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentration (mg/l)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Absorbance $\lambda = 660$	0.2621	0.4587	0.6201	0.8982	1.122	1.3733	1.3984	1.5214	1.8132	2.0785

Tableau 2 :Pour le Méthyle orange

N° Solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentration (mg/l)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Absorbance	0,212	0,3792	0,5808	0,8319	0,9744	1,247	1,3417	1,5821	1,7246	1,9732
$\lambda = 464$										



(a) (b)

Figure .1 : Droite d'étalonnage pour (a) BM et (b) MO

ANNEXE 3
Résultat de la cinétique
d'adsorption

I. Influence de la concentration initiale et du temps d'équilibre

1. Avec le Bleu de méthylène

a. Pour le C.A.C

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
C₀=60ppm	q_t(mg/g)	0	53.99	58.64	57.91	55.46	56.93	54.18	54.16	54.17
C₀=120ppm	q_t(mg/g)	0	112.23	114.92	111.98	112.52	111.98	113.27	113.27	113.27
C₀=180ppm	q_t(mg/g)	0	171.71	168.04	168.53	166.33	167.32	172.45	172.47	172.44

b. Pour le C.A

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
C₀=60ppm	q_t(mg/g)	0	30.9	29.64	30.54	30.56	29.09	27.62	27.61	27.61
C₀=120ppm	q_t(mg/g)	0	81.36	85.98	89.32	90.63	90.89	89.42	89.41	89.41
C₀=180ppm	q_t(mg/g)	0	112.73	110.65	110.12	109.26	109.73	109.71	109.72	109.72

c. Pour l'Alg

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
C₀=60ppm	q_t(mg/g)	0	4.52	3.57	5.83	5.61	5.08	5.67	5.65	5.65
C₀=120ppm	q_t(mg/g)	0	9.24	10.5	11.22	11.25	11.3	11.25	11.27	11.29
C₀=180ppm	q_t(mg/g)	0	18.68	17.87	17.15	17.94	18.44	18.32	18.3	18.31

2. Avec le Méthyle orange

a. pour le C.A.C

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
C₀=60ppm	q_t(mg/g)	0	32.81	31.35	32.08	31.59	30.07	30.07	30.09	30.07
C₀=120ppm	q_t(mg/g)	0	59.7	59.72	57.54	58.32	59.49	61.02	61.02	61.04
C₀=180ppm	q_t(mg/g)	0	117.21	117.72	118.35	122.75	120.93	122.15	122.15	122.13

b. Pour le C.A

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$C_0=60\text{ppm}$	$q_t(\text{mg/g})$	0	49.32	48.9	47.32	48.3	49.52	47.81	47.81	47.81
$C_0=120\text{ppm}$	$q_t(\text{mg/g})$	0	98.1	96.3	95.19	94.45	98.13	99.84	100.98	100.97
$C_0=180\text{ppm}$	$q_t(\text{mg/g})$	0	148.04	148.53	145.83	148.04	147.79	145.82	145.8	145.83

c. Pour l'Alg

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$C_0=60\text{ppm}$	$q_t(\text{mg/g})$	0	11.89	10.59	10.67	11.34	11.61	12.03	12.03	12.05
$C_0=120\text{ppm}$	$q_t(\text{mg/g})$	0	16.39	17.19	16.88	16.93	17.54	17.83	17.83	17.81
$C_0=180\text{ppm}$	$q_t(\text{mg/g})$	0	25.89	26.09	26.17	27.43	27.58	27.89	27.9	27.91

II. Influence de la masse des adsorbants**II.1. Avec le Bleu de méthylène****a. Pour le C.A.C.**

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$M_1=0.1\text{g}$	$q_e(\text{mg/g})$	0	91.66	88.08	90.03	89.38	88.51	89.56	89.56	89.53
$M_2=0.2\text{g}$	$q_e(\text{mg/g})$	0	50.44	50.68	50.41	47.75	47.75	50.74	50.72	50.7
$M_3=0.3\text{g}$	$q_e(\text{mg/g})$	0	34.22	34.44	34.07	34.79	34.35	34.8	34.6	34.8
$M_4=0.4\text{g}$	$q_e(\text{mg/g})$	0	27.92	28.23	27.87	28.08	27.62	28.26	28.26	28.24

b. Pour le C.A

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$M_1=0.1\text{g}$	$q_e(\text{mg/g})$	0	31.17	30.81	30.81	31.38	31.95	32.49	32.5	32.5
$M_2=0.2\text{g}$	$q_e(\text{mg/g})$	0	22.79	21.16	21.6	22.58	22.34	23.08	23.08	23.08
$M_3=0.3\text{g}$	$q_e(\text{mg/g})$	0	18.85	18.21	18.6	18.95	18.13	19.35	19.32	19.3
$M_4=0.4\text{g}$	$q_e(\text{mg/g})$	0	12.81	13.06	12.16	12.27	12.66	12.26	12.27	12.28

c. Pour l'Alg

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$M_1=0.1\text{g}$	$q_e(\text{mg/g})$	0	9.39	11.38	11.87	12.13	12.31	12.51	12.51	12.5
$M_2=0.2\text{g}$	$q_e(\text{mg/g})$	0	5.19	5.74	6.42	6.08	6.37	6.42	6.41	6.4

$M_3=0.3g$	$q_e(mg/g)$	0	2.1	2.51	2.75	2.64	2.6	2.57	2.54	2.54
$M_4=0.4g$	$q_e(mg/g)$	0	0.76	1.22	1.54	1.7	1.79	1.89	1.9	1.88

II.2. Avec le Méthyle orange

a. Pour le C.A.C.

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$m_1=0.1g$	$q_e(mg/g)$	0	67.3	67.3	67.3	67.3	68.18	68.2	68.19	68.19
$M_2=0.2g$	$q_e(mg/g)$	0	36.41	36.15	35.7	34.91	36.15	36.45	36.43	36.45
$M_3=0.3g$	$q_e(mg/g)$	0	27.17	27.29	27.35	27.53	26.64	30.3	30.31	30.31
$M_4=0.4g$	$q_e(mg/g)$	0	17.17	17.29	17.35	17.53	17.64	20.3	20.28	20.29

b. Pour le C.A

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$m_1=0.1g$	$q_e(mg/g)$	0	61.15	63.97	64.19	64.19	63.54	64.25	64.23	64.24
$M_2=0.2g$	$q_e(mg/g)$	0	34.68	34.25	34.33	34.33	33.38	34.25	34.7	34.7
$M_3=0.3g$	$q_e(mg/g)$	0	24.42	23.4	23.98	23.26	24.27	21.11	21.09	21.1
$M_4=0.4g$	$q_e(mg/g)$	0	15.47	15.72	14.82	14.93	15.32	12.92	15.76	15.74

c. Pour l'Alg

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$m_1=0.1g$	$q_e(mg/g)$	0	17.24	16.21	17.24	17.81	17.88	18.04	18.05	18.03
$M_2=0.2g$	$q_e(mg/g)$	0	8.29	7.72	7.7	7.74	7.85	8.31	8.32	8.32
$M_3=0.3g$	$q_e(mg/g)$	0	4.56	5.2	4.84	4.79	4.36	4.34	4.35	4.34
$M_4=0.4g$	$q_e(mg/g)$	0	1.84	2.02	1.45	1.04	1.01	0.98	0.97	0.97

III. Le taux d'adsorption

a. Avec le Bleu de méthylène

	La masse (g)	0.1	0.2	0.3	0.4
C.AC	Le taux	91.66	95	96.69	95.68
C.A	Le taux	31.17	45.58	56.55	52.24
Alg	Le taux	9.39	10.38	8.25	7.52

b.Avec le Méthyle orange

	La masse (g)	0.1	0.2	0.3	0.4
C.AC	Le taux	67.3	72.82	81.51	81.24
C.A	Le taux	61.15	69.36	73.26	63.04
Alg	Le taux	16.21	16.64	15.6	8.08

IV. Influence de la température**a.Avec le Bleu de méthylène**

	T°(C)	20	30	40	50
C.AC	q _e (mg/g)	86.39	84.93	85.62	86.88
C.A	q _e (mg/g)	38.29	41.47	43.06	44.21
Alg	q _e (mg/g)	10.66	9.23	7.14	6.32

b.Avec le Méthyle orange

	T°(C)	20	30	40	50
C.AC	q _e (mg/g)	62.05	65.03	68.25	70.04
C.A	q _e (mg/g)	58.11	59.32	61.47	62.19
Alg	q _e (mg/g)	18.14	15.5	12.25	13.08

V. Les paramètres thermodynamique**a. Avec le Bleu de méthylène**

	1/T	0.0034	0.0033	0.0031	0.003
C.AC	log(q _e /c _e)	0.8	0.75	0.77	0.82
C.A	log(q _e /c _e)	-0.2	-0.14	-0.12	-0.1
Alg	log(q _e /c _e)	-0.92	-0.99	-1.11	-1.17

b. Avec le Méthyle orange

	1/T	0.0034	0.0033	0.0031	0.003
C.AC	log(q _e /c _e)	0.21	0.26	0.33	0.36
C.A	log(q _e /c _e)	0.14	0.16	0.2	0.22
Alg	log(q _e /c _e)	-0.65	-0.73	-0.85	-0.82

VI. Modèle cinétique d'adsorption

- Modèle du pseudo deuxième ordre

1. Avec le Bleu de méthylène

a. Pour le C.A.C

	t(min)	10	20	30	40	50	60	70	80
C ₀ =60ppm	q _t (mg/g)	0.18	0.34	0.51	0.72	0.87	1.1	1.29	1.47
C ₀ =120ppm	q _t (mg/g)	0,08	0,17	0,26	0,35	0,44	0,52	0.61	0.71
C ₀ =180ppm	q _t (mg/g)	0,05	0,11	0,17	0,24	0,29	0,34	0.4	0.46

b. Pour le C.A

	t(min)	10	20	30	40	50	60	70	80
C ₀ =60ppm	q _t (mg/g)	0.32	0.67	0.98	1.31	1.72	2.17	2.53	2.89
C ₀ =120ppm	q _t (mg/g)	0.12	0.23	0.33	0.44	0.55	0.67	0.78	0.89
C ₀ =180ppm	q _t (mg/g)	0.08	0.18	0.27	0.36	0.45	0.54	0.63	0.73

c. Pour l'Alg

	t(min)	10	20	30	40	50	60	70	80
C ₀ =60ppm	q _t (mg/g)	2.21	5.6	5.14	7.13	9.84	10.58	12.38	14.15
C ₀ =120ppm	q _t (mg/g)	1.08	1.9	2.67	3.55	4.42	5.33	6.22	7.11
C ₀ =180ppm	q _t (mg/g)	0.53	1.11	1.74	2.22	2.71	3.27	3.82	4.37

2. Avec le Méthyle orange

a. pour le C.A.C

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
C ₀ =60ppm	q _t (mg/g)	0	0.3	0.63	0.93	1.26	1.66	1.99	2.32	2.66
C ₀ =120ppm	q _t (mg/g)	0	0.16	0.33	0.52	0.68	0.83	0.98	1.14	1.3
C ₀ =180ppm	q _t (mg/g)	0	0.085	0.16	0.25	0.32	0.41	0.49	0.57	0.65

b. Pour le C.A

	t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
C ₀ =60ppm	q _t (mg/g)	0	0.2	0.4	0.63	0.82	1	1.25	1.46	1.67
C ₀ =120ppm	q _t (mg/g)	0	0.1	0.2	0.31	0.42	0.5	0.6	0.69	0.79

$C_0=180\text{ppm}$	$q_t(\text{mg/g})$	0	0.067	0.13	0.2	0.27	0.33	0.41	0.48	0.54
---------------------	--------------------	---	-------	------	-----	------	------	------	------	------

c. Pour l'Alg

	$t(\text{min})$	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$C_0=60\text{ppm}$	$q_t(\text{mg/g})$	0	0.84	0.88	2.81	3.52	4.3	4.98	5.81	5.65
$C_0=120\text{ppm}$	$q_t(\text{mg/g})$	0	0.61	1.63	1.77	2.36	2.85	3.36	3.92	4.48
$C_0=180\text{ppm}$	$q_t(\text{mg/g})$	0	0.38	0.76	1.14	1.45	1.81	2.15	2.5	2.86

VII. Les isothermes d'adsorption

1. Pour le Bleu de méthylène

C.AC	C_e	11.96	16.68	24.3	36.27	59.6	65.4	71.97	76.8
	q_e	88.04	183.32	275.7	363.73	440.4	534.6	628.03	723.2
C.A	C_e	53.69	83.4	107.28	134.66	156.96	183.23	207.65	239.23
	q_e	64.3	116.59	192.72	265.344	343.03	416.77	492.35	560.77
Alg	C_e	20.62	39.11	62.64	83.88	109.76	132.48		
	q_e	4.38	10.89	12.36	16.12	16.24	17.52		

2. Avec le Méthyle orange

C.AC	C_e	39.87	87.66	114.49	148.98	187.31	224.29	275.64	364.68
	q_e	60.12	121.34	185.51	251.02	312.69	375.51	424.36	435.32
C.A	C_e	39.67	50.8	57.69	64.13	69.84	76.15	81.57	87.34
	q_e	60.33	149.2	242.31	335.87	430.16	523.85	618.43	712.66
Alg	C_e	8.42	35.34	63.01	89.35	115.36	140.35		
	q_e	16.58	14.66	11.99	10.65	9.64	9.65		

VIII. Modélisation des isothermes d'adsorption

1. Modèle de Langmuir

a. Avec le Bleu de méthylène

C.AC	C_e	11.96	16.68	24.3	36.27	59.6	65.4	71.97	76.8
	C_e/q_e	0.135	0.909	0.088	0.099	0.13	0.12	0.114	0.106
C.A	C_e	53.69	83.4	107.28	134.66	156.96	183.23	207.65	239.23
	C_e/q_e	1.159	0.715	0.556	0.507	0.457	0.439	0.421	0.426

Alg	C_e	20.62	39.11	62.64	83.88	109.76	132.48		
	C_e/q_e	4.707	3.59	5.067	5.2	6.75	7.56		

b. Avec le Méthyle orange

C.AC	C_e	39.87	87.66	114.49	148.98	187.31	224.49	275.64	364.68
	C_e/q_e	0.66	0.72	0.61	0.59	0.6	0.59	0.64	0.83
C.A	C_e	39.67	50.8	57.69	64.13	69.84	76.15	81.57	87.34
	C_e/q_e	0.65	0.34	0.23	0.19	0.16	0.14	0.13	0.12
Alg	C_e	8.42	35.34	63.01	89.35	115.36	140.35		
	C_e/q_e	0.5	2.41	5.25	8.38	11.96	14.54		

2. Modèle de Freundlich

a. Avec le Bleu de méthylène

C.AC	$\ln C_e$	2.48	2.81	3.19	3.59	4.08	4.18	4.27	4.34
	$\ln q_e$	4.48	5.21	5.61	5.89	6.08	6.28	6.44	6.58
C.A	$\ln C_e$	3.98	4.42	4.67	4.9	5.055	5.21	5.33	5.47
	$\ln q_e$	3.83	4.75	5.26	5.58	5.83	6.032	6.19	6.32
Alg	$\ln C_e$	3.03	3.66	4.15	4.43	4.69	4.89		
	$\ln q_e$	1.47	2.39	2.51	2.78	2.79	2.86		

b. Avec le Méthyle orange

C.AC	$\ln C_e$	3.68	4.47	4.74	5.003	5.23	5.41	5.61	5.89
	$\ln q_e$	4.096	4.79	5.22	5.52	5.74	5.92	6.05	6.07
C.A	$\ln C_e$	3.68	3.93	4.05	4.16	4.24	4.33	4.4	4.47
	$\ln q_e$	4.1	5	5.49	5.82	6.06	6.26	6.43	6.57
Alg	$\ln C_e$	2.13	3.57	4.14	4.49	4.75	4.94		
	$\ln q_e$	2.8	2.68	2.48	2.36	2.26	2.26		

ANNEXE 4
Résultat de la réaction de
Biginilli

I. Pour le charbon actif cuivré (traité thermiquement à 300°C)

$$m_{\text{produit+papier filtre}}=2.85\text{g}$$

$$m_{\text{papier filtre}}=1.33\text{g}$$

$$m_{\text{produit}}= m_{\text{produit+papier filtre}}- m_{\text{papier filtre}}$$

$$m_{\text{produit}}=2.33-1.33=1.008\text{g}$$

$$1,008\text{g}=1008\text{mg}$$

$$n_{\text{produit}}=1008/260.3=3.87\text{mmol}$$

$$n_{\text{urées}}=6.25\text{mmol}$$

$$R= n_{\text{produit}}/ n_{\text{urée}}=3.87/6.25$$

$$R=0.62=62\%$$

II. Pour le charbon actif cuivré non traité thermiquement

$$m_{\text{produit+papier filtre}}=2.126\text{g}$$

$$m_{\text{papier filtre}}=1.33\text{g}$$

$$m_{\text{produit}}= m_{\text{produit+papier filtre}}- m_{\text{papier filtre}}$$

$$m_{\text{produit}}=2.126-1.33=0.796\text{g}$$

$$0.796\text{g}=796\text{mg}$$

$$n_{\text{produit}}=796/260.3=3.05\text{mmol}$$

$$n_{\text{urées}}=6.25\text{mmol}$$

$$R= n_{\text{produit}}/ n_{\text{urée}}=3.05/6.25$$

$$R=0.49=49\%$$

III. Pour le charbon actif préparé

$$m_{\text{produit+papier filtre}}=1.999\text{g}$$

$$m_{\text{papier filtre}}=1.33\text{g}$$

$$m_{\text{produit}}= m_{\text{produit+papier filtre}}- m_{\text{papier filtre}}$$

$$m_{\text{produit}}=1.999-1.33=0.669\text{g}$$

$$0.669\text{g}=669\text{mg}$$

$$n_{\text{produit}}=669/260.3=2.57\text{mmol}$$

$$n_{\text{urées}}=6.25\text{mmol}$$

$$R = n_{\text{produit}} / n_{\text{urée}} = 2.57 / 6.25$$

$$R = 0.41 = 41\%$$

IV. Pour le charbon actif cuivré (traité thermiquement) à double quantité

$$m_{\text{produit+papier filtre}} = 2.684\text{g}$$

$$m_{\text{papier filtre}} = 1.33\text{g}$$

$$m_{\text{produit}} = m_{\text{produit+papier filtre}} - m_{\text{papier filtre}}$$

$$m_{\text{produit}} = 2.684 - 1.33 = 1.354\text{g}$$

$$1.354\text{g} = 1354\text{mg}$$

$$n_{\text{produit}} = 1354 / 260.3 = 5.2\text{mmol}$$

$$n_{\text{urées}} = 6.25\text{mmol}$$

$$R = n_{\text{produit}} / n_{\text{urée}} = 5.2 / 6.25$$

$$R = 0.83 = 83\%$$

V. Sans catalyseur

$$m_{\text{produit+papier filtre}} = 1.5955\text{g}$$

$$m_{\text{papier filtre}} = 1.33\text{g}$$

$$m_{\text{produit}} = m_{\text{produit+papier filtre}} - m_{\text{papier filtre}}$$

$$m_{\text{produit}} = 1.5955 - 1.33 = 0.2655\text{g}$$

$$0.2655\text{g} = 265.5\text{mg}$$

$$n_{\text{produit}} = 265.5 / 260.3 = 1.02\text{mmol}$$

$$n_{\text{urées}} = 6.25\text{mmol}$$

$$R = n_{\text{produit}} / n_{\text{urée}} = 1.02 / 6.25$$

$$R = 0.16 = 16\%$$

Références

- [1] Perrin. R., Scharff, J.-P , Chimie industrielle 1 MASSON, PARIS,1993.
- [2] Rehn. L, Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. Arch. Klein Chir, 50 (1895) 588.
- [3] IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic rsk of chemicals to human, "Some industrial chemicals and dyestuff", Lyon, France 29 (1982).
- [4] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may 1998.
- [5] Barka. N, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [6] Petit.N, Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1 (2007).
- [7] Joseph.O, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [8] Sun .L.M, et Meunier .F, Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, J 2 730 (2007).
- [9] Edeline, F, L'épuration physico-chimique des eaux Editions CEBEDOC spril, 1992.
- [10] Freundlich. H, Colloid and capillary chemistry, Ed. Méthuen London, 1926.
- [11] Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F, *Active carbon*, New York, Marcel Decker, 1988.
- [12] Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon, I., Grulke, EA, Carbon materials in environmental applications, in Chemistry and Physics of Carbon, Radovic L.R, ed. Marcel Dekker, New York. 27 (2001) 1.
- [13] Baker, F.S M.C.E., Repik A.J., Tolles E.D., Active carbon, Kirk-Othmer Encyclopeda of Chemical Technology, 5th, ed. John Wiley & Sons 4 (2001) 741.
- [14] Gregg, S.J., Sing, K.S.W, Adsorption, surface area and porosity. London, Academic Press (1982).
- [15] Stoeckli, H.F, Microporous carbons and their characterization: The present state of the art, Carbon, 28 (1), (1990) 1-6.
- [16] Boehm, H.P, Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis. Eley,DD., Pines, H., Weisz, PB, eds. Academic Press, New York, 16, (1966)179-274.

- [17] Boehm, H.P., Diehl, E., Heck, W, Proc. 2nd London Carbon & Graphite Conference, 1965.
- [18] Donnet, J.B, The chemical reactivity of carbons, Carbon, 6 (2), (1968) 161-176.
- [19] Boehm, H.P., High Temperatures High Pressures, 22, (1990) 275.
- [20] Boehm, H.P. , Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32 (5),(1994) 759-769.
- [21] Ehrburger, P., Vix-Guterl, C. , Surface properties of carbons for advanced carbon based composites, in Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance. Rand B, Appleyard S.P, Yardim M.Y, eds. Kluwer Academic Publishers, E374, (2001) 85.
- [22] Garten, V.A., Weiss, D.E. , The chromene-carbonium ion couple in carbon, Australian Journal of chemistry, 10,(1957) 309.
- [23] Zawadzki, J. , IR spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon, Carbon, 16, (1978) 491-497. (Cité par Bansal, 1988.)
- [24] Boehm, H.P. , Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32 (5),(1994), 759-769.
- [25] Noh, J.S., Schwarz, J.A. , Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, J, Colloid, Int, Sci, 130 (1), (1989) ,157-164.
- [26] Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F. , On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, Carbon, 37, (1999) 1215-1221.
- [27] Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martinez-Alonso, A, Suarez-Garcia, F., Tascon, J.M.D, Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties, Carbon, 40, (2002) 1493-1505.
- [28] Hamdi Karaoglu.M, Mehmet Dogan, Mahir Alkan. «Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, desalination, 256,(2010) 154-165 ».
- [29] Colak. F.,Atar. N., Olgun. A, Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kineti, thermodynamic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 150 (2009) 122-130.
- [30] Ali, M., Sreekrishnan, T.R. , Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, Adv,Environ, Res, 5 (2), (2001) 175-196.

- [31] Pokhrel, D., Viraraghavan, T., , Treatment of pulp and paper mill wastewater, *Sci, Total, Environ*, 333 (2004) 1-3, 37-58
- [32] Nakamura, T., Tokimoro, T., Kawasaki, N., Tanada, S, 2003, Decolorization of acidic dye by charcoal from coffee grounds, *J, Health, Sci*, 49, 520–523.
- [33] Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., Hellal, A, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *J, Hazard, Mater*, B119,(2005) 189–194.
- [34] Rodriguez, G., Lama, A., Rodriguez R., Jiménez, A., Guillén, R.L., Fernandez-Bolanos, J,2008, Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, *Bioresour, Technol*, 99, (2005) 5261–5269.
- [35] Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, 87, (2008) 3278–3285.
- [36] Lagergren S. « Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, Band 24(4),(1898) 1-39 ».
- [37] Ho Y. S. and McKay.G. « The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34,(2000) 735-742 ».
- [38] Malkoc. E. « Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*. *Journal of hazardous, Materials*, 137, (2006) 899-908 ».
- [39] Oliveira W. E., Franca A. S. , Oliveira L. S. and Rocha, S.D. « Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 152,(2008) 1073-1081 ».
- [40] Peng Luo, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong, Junfang Liu. « Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes *Water Research*, 44, (2010) 1489-1497 ».
- [41] Ming-quin Jiang, Qing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen. « Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials*, 170,(2009) 332-339 ».
- [42] Giles, C.H., Smith, D., Huitson. A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part I. Theoretical, *J, Colloid Int, Sci*, 47,(1974) 755–765.
- [43] Giles, C.H., Dsilva, A.P., Easton, I.A, , A general treatment and classification of the