



Réf :/UAMOB/F.SNV.ST/DEP.BIO/2017

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : SNV Filière : Sciences Biologiques
Spécialité : Eau, santé et environnement

Présenté par :

Melle. CHERFAOUI NAIMA
Melle. DJEBRI ROZA

Thème

**Etude de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) sur un
charbon actif préparé à partir des noyaux du Genévrier oxycédre**

Soutenu le : 02/07/2017

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
<i>M. TAFER. M</i>	<i>MAA</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Président</i>
<i>M^{me}. AIMEUR. N</i>	<i>MAA</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. MOUNI. L</i>	<i>MCA</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Promoteur</i>
<i>M^{me}. BOUTARENE. S</i>	<i>Doctorante</i>	<i>Univ. de Bouira</i>	<i>Co-promotrice</i>

Année Universitaire : 2016/2017

Remerciements

Tous d'abord nous remercions ALLAH pour nous avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail.

Nous remercions notre promoteur monsieur MOUNI LOTFI pour la confiance qu'il a bien voulu nous accorder en nous proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour ses conseils et son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.

Merci aussi à Madame BOUTAREN SAIDA d'avoir accepter de co-encadrer ce mémoire et de s'être investi dans le suivi scientifique de notre travail ainsi que dans les répétitions d'oral et la rédaction du manuscrit.

Nous remercions tous les membres du jury qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail.

Dédicace

A mes deux adorables et agréables parents, mon

guide dans ma vie, le symbole de tendresse

ma chère mère et le généreux père

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari

A mon frère , et sa femme

A mes deux sœurs et ma chère nièce Nourssine

A ma belle famille, père, mère, frères et sœurs

A toute mes amies et mes collègues.

NAIMA

Liste des figures

Figure 1: Formule développée du colorant azoïque	5
Figure 2: Formule développée du rouge Congo.....	6
Figure 3: Formule développée du bleu Capri	6
Figure 4 : Les quatre principaux types d'isothermes.....	11
Figure 5 : Les étapes de l'adsorption	13
Figure 6 : Charbon actif en poudre.....	18
Figure 7 : Charbon actif granulé	18
Figure 8 : Photo de genévrier oxycèdre	19
Figure 9 : Montage de l'activation chimique du charbon.....	21
figure10 : Photo du colorant bleu de méthylène.....	25
Figure 11: Courbe de dérivé de pH (évolution de pH_i en fonction de pH_f pour les charbons préparés et le charbon commercial).....	27
Figure 12 : Les spectres infrarouges des charbons actifs préparés et charbon commercial.....	28
Figure 13 : Diffraction des rayons X des charbons préparés et le charbon commercial.....	29
Figure 14 : Structure moléculaire de bleu de méthylène.....	30
Figure 15: Longueur d'onde maximale d'adsorption du bleu méthylène.....	31
Figure 16 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	31
Figure 17 : Choix de meilleur charbon.....	32
Figure 18 : Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène.....	33
Figure 19 : Effet de la concentration du colorant sur l'adsorption du charbon CAP ₆₀₀	34

Figure 20 : Effet de la concentration du colorant sur l'adsorption du charbon Commercial CAC.....	34
Figure 21 : Effet du diamètre des particules de l'adsorbat sur l'adsorption du BM.....	35
Figure 22 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de bleu de méthylène sur CA.....	35
Figure 23 : Effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur CAP et CAC.....	36
Figure 24 : Effet de la température sur l'élimination de bleu de méthylène.....	37
Figure 25 : Variation la quantité de BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentratio.....	38
Figure 26 : Couche de recouvrement de l'isotherme de Langmuir.....	38
Figure 27 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du BM sur CAP et CA.....	41
Figure 28 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du BM sur CAP.....	43
Figure 29 : Cinétique d'adsorption de BM sur le charbon préparé à 600°C. pseudo-premier ordre.....	45
Figure 30 : Cinétique d'adsorption du BM sur les charbons actifs (a) préparé, (b) commerciale. T=25±5°C, C=50mg/l : modèle de pseudo-second ordre.....	47

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques des noyaux de genévrier.....	26
Tableau 2 : Caractéristiques des charbons préparés	27
Tableau 3 : Valeurs de pH _{pzc} des charbons actifs.....	27
Tableau 4 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IR-TF de CAC et de CAP	29
Tableau 5 : Les caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène	30
Tableau 6 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption.....	41
Tableau 7 : Constantes de la modélisation des isothermes d'adsorption de Freundlich de CAP et CAC.....	43
Tableau 8 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre et celle déterminées expérimentalement.....	46
Tableau 9: Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo second ordre et celle déterminées expérimentalement du charbon actifs	48

SOMMAIRE

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

Synthèse bibliographique

Chapitre I : la pollution et les colorants

I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur la pollution	3
I.2.1. Définition	3
I.2.2. Classification de la pollution.....	3
I.2.2.1. Classification de la pollution selon l'origine.....	3
I.2.2.1.1. Pollution domestique.....	3
I.2.2.1.2. Pollution industrielle.....	3
I.2.2.1.3. Pollution agricole.....	3
I.2.2.2. Classification de la pollution selon le type de polluant	4
I.2.2.2.1. Pollution physique.....	4
I.2.2.2.2. Pollution chimique	4
I.2.2.2.3. Pollution biologique.....	4
I.3. Généralités sur les colorants.....	4
I.3.1. Définition	4
I.3.2. Classification des colorants	4
I.3.2.1. Classification chimique	4
I.3.2.1.1. Colorants azoïques	5
I.3.2.1.2. Colorants anthraquinoniques.....	5
I.3.2.1.3. Colorants polyméthiniques.....	5
I.3.2.2. Classification tinctoriale.....	5
I.3.2.2.1. Colorants acides ou anioniques.....	5
I.3.2.2.2. Colorants basiques ou cationiques.....	6
I.3.2.2.3. Colorants de cuve.....	6

I.3.2.2.4. Colorants réactifs.....	7
I.3.3. Utilisation des colorants.....	7
I.3.4. Toxicité et impact environnemental.....	7
I.3.4.1. Toxicité sur la santé humaine	7
I.3.4.2. Impacts environnementaux	8
I.3.5. Méthodes d'élimination des colorants	8
I.3.5.1. Procédés physiques.....	8
I.3.5.1.1. Adsorption sur charbon actif	8
I.3.5.1.2. Filtration sur membrane	8
I.3.5.2. Procédés physico-chimiques.....	8
I.3.5.3. Procédés chimiques	9
I.3.5.4. Procédé biologiques	9

Chapitre II : Procédé d'adsorption

II.1. Introduction.....	10
II.2. Généralités sur l'adsorption	10
II.2.1. Définition	10
II.2.2. Types d'adsorption.....	10
II.2.2.1. Physisorption.....	10
II.2.2.2. Chimisorption	11
II.2.3. Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption	11
II.2.4. Isothermes d'adsorption	11
II.2.4.1. Modèles des isothermes.....	12
II.2.4.1.1. Isotherme de Langmuir.....	12
II.2.4.1.2. Isotherme de Freundlich	13
II.2.5. Cinétique d'adsorption.....	13
II.2.6. Différents types d'adsorbants	14
II.2.6.1. Zéolithes.....	14
II.2.6.2. Gels de silice	14
II.2.6.3. Alumines activées	14
II.2.6.4. Argiles	15
II.2.6.4. Charbon actif	15

II.3. Généralités sur le charbon actif	15
II.3.1. Définition du charbon actif	15
II.3.2. Production et activation du charbon	16
II.3.2.1. Matières premières	16
II.3.2.2. Carbonisation.....	16
II.3.2.3. Activation.....	17
II.3.2.3.1. Activation physique.....	17
II.3.2.3.2. Activation chimique.....	17
II.3.3. Types de charbon actif	17
II.3.3.1. charbon actif en poudre (CAP).....	17
II.3.3.2. Charbon actif en grain (CAG).....	18
II.3.4. Utilisation du charbon actif	18

Partie expérimentale

III. Matériels et méthodes

III.1. Généralités sur le genévrier oxycèdre	20
III.2. Caractérisation physico-chimique de la matière première (noyaux de genévrier).....	20
III.2.1. Détermination du taux d'humidité	20
III.2.2. Détermination du taux des matières volatiles	21
III.2.3. Détermination du taux de cendre.....	21
III.2.4. Détermination du taux du carbone fixe	21
III.3. Préparation du charbon	21
III.3.1. Activation.....	21
III.3.2. Carbonisation	22
III.4. Caractérisation des charbons actifs préparés	22
III.4.1. Taux d'humidité	22
III.4.2. Masse volumique apparente	23
III.4.3. Masse volumique réelle	23
III.4.4. Détermination de point de charge nulle (pH_{pzc})	23
III.4.5. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)	24

III.5. Adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs	24
III.5.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	24
III.5.2. Préparations des solutions.....	24
III.5.3. Essais d'adsorption	25
III.5.3.1. Dispositif expérimentale.....	25
III.5.3.2. Détermination de la longueur d'onde maximale et la courbe d'étalonnage	25

IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	26
IV.2. Caractérisation physico - chimique de la matière première	26
IV.3. Caractérisation physico – chimique des charbons actifs.....	26
IV.3. Détermination de point de charge nulle (pH_{pzc}).....	27
IV.4. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)	28
IV.5. Analyse par diffraction des rayons X.....	29
IV.6. L'adsorbat	30
IV.7. Détermination de la longueur d'onde maximale et établissement de la courbe d'étalonnage.....	30
IV.8. Le choix du meilleur charbon	31
IV.9. Temps de contact	32
IV.10. Effet de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption	33
IV.10.1. Effet de la concentration de l'adsorbat	33
IV.10.2. Effet de la taille (granulométrie) des particules du charbon.....	35
IV.10.3. Effet de la vitesse d'agitation.....	35
IV.10.4. Effet du pH sur l'adsorption de bleu de méthylène	36
IV.10.5. Effet de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène.....	36
IV.11. Étude des isothermes d'adsorption	37
IV.11.1. Isotherme de Langmuir.....	38
IV.11.2. Isotherme de Freundlich.....	42

IV.12. Cinétique d'adsorption	44
IV.12.1. Modèle de pseudo-premier ordre	44
IV.12.2. Modèle de la cinétique du pseudo -seconde ordre	46
Conclusion générale.....	49
Références bibliographiques	

Introduction générale

Le développement considérable des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société, s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets polluants [1], en particulier les différents colorants qui sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques, cliniques et notamment l'industrie textile [2], la majorité de ces colorants ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et nuire à notre environnement [1], parmi ces colorants on trouve le bleu de méthylène qui est le colorant le plus utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie.

La réglementation en matière de dépollution de l'eau exige que les industries textiles réduisent considérablement la quantité des colorants dans leurs rejets [3]. Différentes méthodes conventionnelles ont été utilisées pour éliminer les polluants à partir des eaux usées [4], les méthodes les plus populaires sont par voie chimique, physico-chimique ou biologique tel que la coagulation, la floculation, la précipitation et la filtration à membranes, et l'adsorption, qui est le procédé de traitement le plus efficace pour éliminer les colorants [5]. L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [6]. Il existe plusieurs adsorbants, le plus connu est le charbon actif [5].

L'objectif de notre étude a pour but de préparer un charbon actif à partir des noyaux de genévrier en utilisant l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme agent d'activation chimique et d'étudier les essais d'adsorption de bleu de méthylène afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile. Donc cette étude présente un intérêt double. Tout d'abord, il s'agit de préparer des charbons actifs (en utilisant les fruits des arbres comme précurseur). En second lieu, d'utiliser ces charbons dans le traitement des eaux.

Notre travail est structuré en trois chapitres

Le premier chapitre est consacré à l'étude de la pollution et ses classifications et généralités sur les colorants et leurs classifications ainsi que leurs effets sur l'homme et l'environnement.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit des généralités sur le charbon actif, son mode de fabrication et son utilisation. Nous avons étudié aussi le processus d'adsorption, ces différents types, et sa cinétique, les paramètres intervenant dans ce processus ont été également cités. Nous avons consacré une partie aux isothermes d'adsorption et leur modélisation.

Le troisième chapitre présente une partie expérimentale dans laquelle on a cité tout d'abord la description du mode de préparation du charbon actif par la méthode d'activation chimique avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) puis sa caractérisation physico-chimique, structurale, spectroscopique et texturale du charbon. L'étude expérimentale de l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) sur le charbon actif puis on a étudié l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption comme le pH, la masse de l'adsorbant, la température, et la concentration du milieu. Ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion qui rappelle les principaux résultats obtenus dans ce travail.

I. La pollution et les colorants

I.1. Introduction :

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours, elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle [7], ainsi les colorants et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable [3].

I.2. Généralités sur la pollution :

I.2.1. Définition :

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques et les déchets industriels [8].

I.2.2. Classification de la pollution:

Il existe divers critères de classification de la pollution, selon l'origine, la nature des polluants, ou d'autres critères.

I.2.2.1. Classification de la pollution selon l'origine :

I.2.2.1.1. Pollution domestique :

La pollution domestique se caractérise par la présence de germes fécaux des fortes teneurs en matière organique, des sels minéraux et détergents. Elle est peut être responsable de l'altération des conditions de transparence de l'oxygénation de l'eau [9].

I.2.2.1.2. Pollution industrielle:

Elle est caractérisée par la présence d'une grande diversité de polluants, selon l'utilisation de l'eau, tel que :

Les hydrocarbures, les métaux, les acides, les bases, les produits chimiques divers, et les matières radioactives [10].

I.2.2.1.3. Pollution agricole :

Elle est caractérisée par les teneurs élevés en sel minéraux (NO₂, P, k,...) et la présence des produits chimiques du traitement (pesticides, engrais) [11].

I.2.2.2. Classification de la pollution selon le type de polluant :**I.2.2.2.1. Pollution physique:**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires [12].

I.2.2.2.2. Pollution chimique :

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables .

I.2.2.2.3. Pollution biologique:

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques,... etc) [13].

I.3. Généralités sur les colorants :**I.3.1. Définition :**

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant [15]. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes (14). Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ($-\text{NO}_2$), le diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), le nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), le thiocarbonyl ($-\text{C}=\text{S}$), le carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$), ainsi que les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$). Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides (COOH , SO_3 , OH) ou basiques (NH_2 , NHR , NR_2). Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice c'est la troisième partie du colorant [16].

I.3.2. Classification des colorants :

Les colorants présentent diverses structures, ils sont classés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre [14].

I.3.2.1. Classification chimique :

Le classement chimique des colorants repose sur la nature des groupements chromophores de ces molécules [17].

I.3.2.1.1. 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 [18]. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan d'application, ils représentent plus de 50% de la production mondiale [19]. Selon le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques [20]. Ils répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs, réactifs solubles dans l'eau, dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau [21].

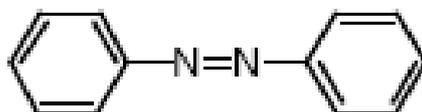


Figure 1: formule développée du colorant azoïque [21].

I.3.2.1.2. Colorants anthraquinoniques:

Les colorants anthraquinoniques d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène dont le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [22]. Ces colorants sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [23].

I.3.2.1.3. Colorants polyméthiniques:

Dans cette catégorie de colorants, on peut remplacer un ou plusieurs groupes chromophores méthine par un groupe azométhine (N) substitué [20].

I.3.2.2. Classification tinctoriale:

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon la liaison colorant/substrat. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes [19].

I.3.2.2.1. Colorants acides ou anioniques:

Les colorants acides ou anioniques sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes anioniques sulfonates (NaSO_3^-) ou carboxylates (NaCOO^-) [17]. Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant [20]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [21]. Comme élément représentatif de cette famille, on peut citer le rouge Congo [20].

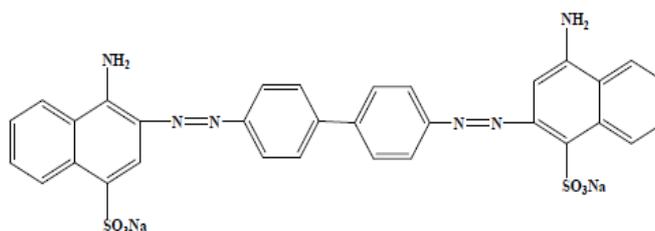


Figure 2: formule développée du rouge Congo [20]

I.3.2.2.2. Colorants basiques ou cationiques:

Les colorants basiques sont des sels, des composés présentant des groupes amino ($-\text{NH}_2$) ou imino ($=\text{NH}$), salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau [20]. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [14]. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques [15], un exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons le Bleu Capri [20].

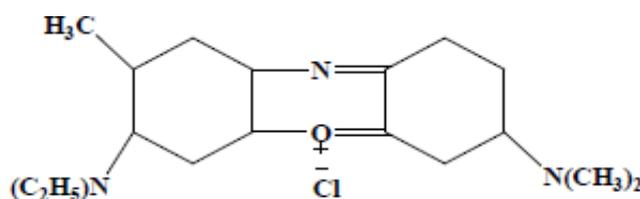


Figure 3: formule développée du bleu Capri [20]

I.3.2.2.3. Colorants de cuve:

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés, sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques. La teinture se termine par la

réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires) [17].

I.3.2.2.4. Colorants réactifs :

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement [19].

Les colorants réactifs, les plus récemment découverts, permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les azoïques et les phtalocyanines [15]. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation de liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres tels que les(OH) de la cellulose et les(NH₂) et(NH) des polyamides [20].

I.3.3. Utilisation des colorants:

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, on cite quelques unes [16]:

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- carburants et huiles (industrie automobile,...etc) ;
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical,... etc [24].

I.3.4. Toxicité et impact environnemental :

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux [16].

I.3.4.1. Toxicité sur la santé humaine :

Les impacts dangereux sur la santé sont dus à certaines capacités de toxicité de ces colorants qui peuvent:

- Mutagènes ;
- Génotoxiques ;
- Entraîner des cancers de la thyroïde ;
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
- Contenir des substances cancérigènes ;
- Avoir des actions sur le système nerveux central ;
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes ;
- Augmentation de la perméabilité intestinale [15].

I.3.4.2. Impacts environnementaux :

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation majeure [25].

I.3.5. Méthodes d'élimination des colorants :

Plusieurs procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité [7].

I.3.5.1. Procédés physique :**I.3.5.1.1. Adsorption sur charbon actif :**

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif à capacité d'adsorption élevée est le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur [22].

I.3.5.1.2. Filtration sur membrane :

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer [18].

I.3.5.2. Procédés physico-chimique (coagulation - floculation) :

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [21].

I.3.5.3. Procédés chimiques :

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [26].

I.3.5.4. Procédés biologiques :

Basé sur les micros organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation des composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO_2 et de H_2O , soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation [27].

II. procédé d'adsorption

II.1. Introduction :

Les activités industrielles génèrent une pollution très importante et contribuent à la détérioration de l'environnement [5]. Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption,...etc [14]. L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination de polluants, grâce à sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées [28]. Généralement, l'adsorbant le plus utilisé pour le traitement des effluents textiles est le charbon activé [3].

II.2. Généralité sur l'adsorption :

II.2.1. Définition :

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide [16]. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe autant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension [25]. Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans plusieurs domaines, par exemple les industries pétrolières chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [29].

II.2.2. Types d'adsorption :

Selon les énergies de liaison mises en jeu, Il existe deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [21].

II.2.2.1. Physisorption :

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre l'adsorbant et les molécules d'adsorbant [30]. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ/mol [31], il se produit à des températures basses [29]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [13].

II.2.2.2. Chimisorption :

La chimisorption résulte de l'établissement d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant dont l'énergie de liaison est supérieure à 40 kJ/mol [32]. Elle est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation [6].

II.2.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

- les caractéristiques de l'adsorbant: polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles... ;
- les caractéristiques de l'adsorbat: polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire... ;
- les paramètres physiques: température, pH [33].

II.2.4. Isothermes d'adsorption :

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbant. La forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes ont été classées en quatre types : type-C, type-L, type-H et type-S (Figure 4). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents [20].

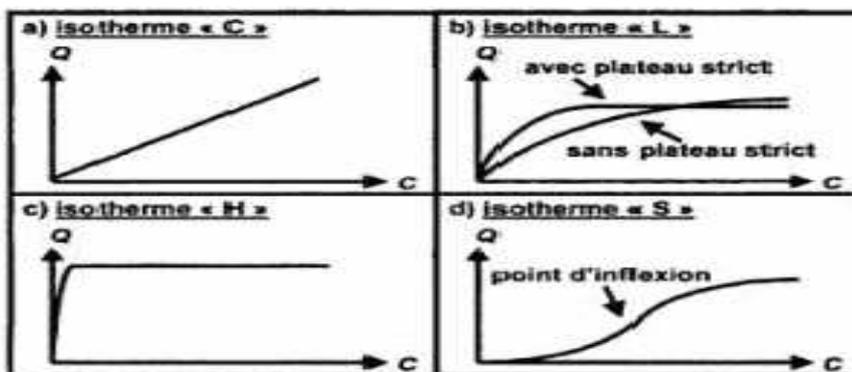


Figure 4 : les quatre principaux types d'isothermes [20]

II.2.4.1. Modèles des isothermes :

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

On peut calculer la quantité adsorbée en utilisant l'équation suivante:

$$Q = ((C_0 - C_e) / m) \cdot V$$

C₀: concentration initiale du soluté adsorbé en (mg/l);

C_e: concentration du colorant à l'équilibre dans la solution en (mg/l);

Q: quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);

V : volume de la solution (l) [34].

Les deux isothermes les plus connues sont celles de LANGMUIR, et de FREUND [35].

II.2.4.1.1. Isotherme de Langmuir :

La théorie de Langmuir (1918) repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- L'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbé à l'équilibre (mg/l) ;

a : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

b : coefficient d'adsorption (l/mg), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbé sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbé.

a . b = KL : constante d'équilibre de Langmuir (l/g) [34].

II.2.4.1.2. Isotherme de Freundlich :

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impuretés adsorbée et la quantité restante en phase liquide. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$Q = K_f \cdot C_e^{1/nf}$$

Où

Q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

C_e : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l ou mmole/l)

K_f, 1/nf : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant [36].

II.2.5. Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour l'optimisation des facteurs de fabrication et d'amélioration d'un adsorbant. Il est admis que le processus d'adsorption, se produit principalement en 4 étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [21].

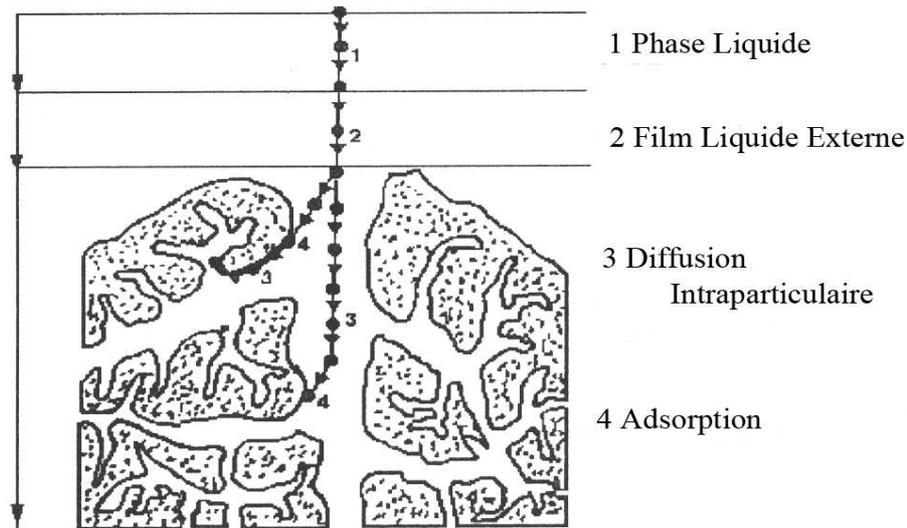


Figure 5 : Les étapes de l'adsorption [25]

II.2.6. Différents types d'adsorbants :

II.2.6.1. Zéolithes :

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils ont la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux [34].

II.2.6.2. Gels de silice :

Les gels de Silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) sont des adsorbants synthétiques très hydrophiles à porosité contrôlable et de surface spécifique entre 300 et 800 m^2/g . Les silices sont utilisés pour complexer les hydrocarbures dont les halogénés, et les colorants [37].

II.2.6.3. Alumines activées :

Les alumines activées disposent d'une surface de 200 à 500 m^2/g avec des pores de 20 à 140 Å. Elles sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Elles sont très hydrophile et ont une affinité réelle pour l'eau et sont souvent utilisées pour sécher différents gaz [38].

II.2.6.4. Argiles :

Parmi les matériaux naturels, l'argile est considérée comme un bon adsorbant suite à son faible coût, sa disponibilité en abondance, et surtout grâce à ses bonnes propriétés d'adsorption. Il existe différents types d'argiles telles que bentonite, argile commune, l'argile réfractaire, terre de Fuller et de kaolinite [39].

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argiles (bentonite, kaolinite, terre de fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus grande confère à l'adsorbat un pouvoir de décoloration plus important.

La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [38].

II.2.6.5. Charbon actif :

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe,...etc) carbonisées, puis activées. Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre, soit sous forme de grain [18].

II.3. Généralité sur le charbon actif :**II.3.1. Définition de charbon actif :**

Le charbon actif (CA) également appelé « charbon activé » est un matériau carboné qui peut se présenter sous forme granulaire ou pulvérulente. Le charbon actif fait partie d'une gamme de substances présentant une très grande porosité et une surface spécifique importante de l'ordre de 500 à 1500m² par gramme de charbon [40]. Ces qualités lui confèrent un grand pouvoir d'adsorption. Ils sont les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles, notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air [36].

Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [14], donc Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité [19].

II.3.2. Production et activation du charbon :**II.3.2.1. Matières premières :**

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, ou matériau végétal, activés en présence d'agents d'activation, qui sont ensuite calcinés dans des conditions contrôlées pour créer une structure poreuse. Il existe plusieurs qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement [41].

➤ Origine végétale :

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la préparation des charbons actifs et sous différentes formes :

- Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco bagasse de canne à sucre.
- Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus.

➤ Origine animale :

Les charbons actifs sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair.

➤ Origine minérale :

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme les houilles, cokes...etc ou la tourbe [42].

II.3.2.2. Carbonisation:

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées; les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 800°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [6].

Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée [14].

II.3.2.3. Activation :

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques [14]. Cette étape consiste à accroître la surface d'adsorption du charbon produit par élimination des goudrons qui obstruent les pores obtenus lors de la pyrolyse. Les charbons actifs peuvent être obtenus par deux modes d'activation : l'activation physique et l'activation chimique [43].

II.3.2.3.1. Activation physique:

La méthode d'activation physique est un processus à deux étapes: la pyrolyse, première étape, consiste à soumettre le précurseur à une température comprise généralement entre 700 et 1000 °C sous atmosphère inerte. La seconde étape constitue l'activation. Elle consiste en une gazéification partielle de la matière, pyrolyse à une température comprise entre 800 et 1100°C.

Cette opération a pour rôle d'ouvrir et de développer la porosité du matériau. La température, la vitesse de montée de la température, la durée du traitement influencent le rendement charbon mais aussi ses caractéristiques. Les gaz oxydants couramment utilisés sont le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. La température de traitement se situe dans le domaine 750-850 °C pour la vapeur d'eau et jusqu'à 1000 °C pour le CO₂ [44].

II.3.2.3.2. Activation chimique:

Lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique (H₃PO₄), le chlorure de Zinc (ZnCl₂) ou l'acide sulfurique (H₂SO₄)) influent sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant [14]. Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production des composés volatils (méthanol, acide acétique, ...etc), conduisant ainsi à un meilleur rendement [43].

II.3.3. Types de charbon actif :**II.3.3.1. Charbon actif en poudre (CAP) :**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25µm. Ils ont une large surface externe et une faible

profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [14]. Ce type de charbon actif est surtout destiné aux traitements des composés en phase gazeuse [43].



Figure 6 : Charbon actif en poudre [31]

II.3.3.2. Charbon actif en grain (CAG) :

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [14].



Figure 7 : Charbon actif granulé [31]

II.3.4. Utilisation du charbon actif :

Les charbons actifs sont des adsorbant efficaces, ils sont largement utilisés pour l'élimination des micropolluants d'origine anthropique comme les pesticides, les dérivés aromatiques et phénoliques, les hydrocarbures dont les chlorés ou les tensioactifs, les minéraux dont les métaux lourds (Cd, Pb, Cu, Ni, Hg, As, Zn, etc.), ou encore les molécules responsables de la couleur, du goût ou des odeurs, ainsi de nombreuses applications sont utilisés dans différents domaines : la décoloration et la purification des liquides (clarification

de jus, traitement des huiles, décoloration de sirops de sucre,...etc), purification de principes actifs pharmaceutiques, récupération de solvants, l'adsorption de polluants et le traitement des eaux (potable, urbaine, industrielle), ou encore la séparation de gaz (désulfuration) et le traitement de l'air [37].

III. matériels et méthodes

III.1. Généralité sur le genévrier oxycèdre :

Le genévrier cade, ou encore oxycèdre est une plante de la famille des cupressacées. Il a été décrit par Linne en 1753 sous le nom de *Juniperus oxycedrus*. Le nom *oxycedrus* provient de deux mots grecs «oxys» et «cedros» qui signifient respectivement aigu et cèdre, c'est-à-dire «cèdre à feuilles épineuses» [45]. Le genévrier oxycèdre est une espèce originaire de la région méditerranéenne [46], une photo de genévrier est donnée dans la figure 8.



Figure 8 : Photo de genévrier oxycèdre [46]

III.2. Caractérisation physico-chimique de la matière première (noyaux de genévrier) :

Les noyaux du genévrier ont été caractérisés par la détermination de son humidité, ses matières volatiles, son taux de cendre et le taux de carbone fixe.

III.2.1. Détermination du taux d'humidité :

La détermination du taux d'humidité repose sur le chauffage de l'échantillon à 110°C jusqu'à poids constant. Le poids de l'échantillon avant et après chauffage est respectivement P_i et P_f . Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante [47].

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100$$

III.2.2. Détermination du taux des matières volatiles :

L'échantillon est mit dans un creuset fermé et chauffé dans un four à moufle à $925^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ pendant 7 minutes et 30 secondes. Le poids initial P_i de l'échantillon et le poids final P_f ont été mesuré. Plus la perte du poids est importante, plus l'échantillon est riche en matières volatiles [48].

$$\text{Taux des matières volatiles} = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100 - \text{taux} \cdot d'humidite'$$

III.2.3. Détermination du taux de cendre :

Pour déterminer le taux de cendre, l'échantillon, mis dans un creuset, est chauffé dans un four à moufle à $725^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure et 30 minutes. Il est ensuite refroidi dans un dessiccateur et pesé. Le poids initial P_i et final P_f sont notés.

Le taux de cendre est calculé comme suit [48] :

$$\text{Taux de cendre} = \frac{P_f}{P_i} * 100$$

III.2.4. Détermination du taux du carbone fixe :

Le taux du carbone fixe est déterminé par la soustraction de 100 de la somme des pourcentages d'humidité, de matières volatiles et du taux de cendre.

$$\text{Taux de carbone fixe} = 100\% - (\text{taux d'humidité} + \text{taux de matières volatiles} + \text{taux de cendre})$$

III.3. Préparation du charbon :

Le charbon actif à été préparé avec l'agent d'imprégnation H_3PO_4 pur. Le montage de la figure montre le matériel utilisé pour l'activation chimique, cette dernière est réalisée en deux étapes :

III.3.1. Activation :

Après l'imprégnation de la matière première avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) (taux d'imprégnation 1/1), le mélange est chauffé pendant 2 heures à une température de 200°C .

III.3.2. Carbonisation :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées dont les espèces autres que le carbone sont éliminées, elle est effectuée dans un four pendant 1 heure à des températures 400, 500 et 600°C. Ensuite le charbon est lavé avec l'eau distillé plusieurs fois pour éliminer l'excès de l'acide et neutralisé avec NH_4OH , séchés, tamisés et fractionnés à différents diamètres et conservés dans un dessiccateur [49].



Figure 9 : Montage de l'activation chimique du charbon

III.4. Caractérisation des charbons actifs préparés :

Les charbons préparés ont été caractérisés en déterminant leurs humidités, leurs densités apparentes et leurs densités réelles.

III.4.1. Taux d'humidité :

Le taux humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de 0,5 gramme de charbon en utilisant un creuset en céramique, dans une étuve à 110 °C jusqu'au poids constant, après sa sortie de l'étuve et le refroidi, il est repesé. Le taux d'humidité (H%) est calculé comme suit [14]:

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

Où :

M_1 : la masse initiale du charbon préparé CAP ;

M_2 : la masse du creuset rempli après le séchage exprimé en (g) ;

M_3 : la masse du creuset rempli avant le séchage exprimé en (g).

III.4.2. Masse volumique apparente :

On introduit une quantité (m) du charbon dans une éprouvette graduée puis elle est tassée pendant deux minutes pour la compactée. Le volume occupé par ce charbon est noté et la masse volumique est calculée par la relation suivante [50]:

$$\rho_{app} = \frac{m}{V}$$

Où :

m : la masse du charbon en(g);

V : volume occupé par le charbon dans éprouvette.

III.4.3. Masse volumique réelle :

Une quantité m du charbon est mise en étuve à 105°C pendant 24h après elle est introduite dans un pycnomètre. Le volume est ensuite complété par un volume connu de méthanol [14].

La masse volumique réelle est calculée comme suit:

$$\rho_{reel} = \frac{m}{V} \text{ tel que } V = V_{\text{pycnomètre}} - V_{\text{méthanol}}$$

III.4.4. Détermination de point de charge nulle (pH_{pzc}) :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge 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. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH qui consiste à placer 50 ml 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 [20].

III.4.5. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) :

La caractérisation par spectroscopie-infrarouge (en transmission) des charbons actifs ont été effectuées sur un spectromètre IR-TF à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm⁻¹, résolution de 2 cm⁻¹).

III.5. Adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs :

III.5.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible :

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de détermine la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière [24].

Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert.

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (1)$$

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau émergent ;

C : concentration de la solution à analyser ;

ε : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde) ;

l : épaisseur de la cuve.

On appelle absorbance ou densité optique, l'expression log ainsi l'équation (1) devient comme suit : $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$ [16].

III.5.2. Préparations des solutions :

Les solutions sont préparées par dissolution des quantités voulus de colorants (de 10 à 100 mg/l) dans l'eau bidistillée.

III.5.3. Essais d'adsorption :

III.5.3.1. Dispositif expérimentale :

Les expériences ont été réalisées en mode « batch » comme suit :

On met 100 ml de la solution du colorant dans un erlenmeyers, on ajoute une quantité de charbon 0,5 g/l (adsorbant), le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 150 tours/min à température ambiante (25°C) pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Des prélèvements à intervalles de temps sont effectués pour l'analyse en utilisant spectrophotométrie UV.

III.5.3.2. Détermination de la longueur d'onde maximale et la courbe d'étalonnage :

En référence a l'étiquète du colorant bleu du méthylène ce derniers absorbe à des longueurs d'onde maximale 664nm. Pour confirmé la longueur d'onde maximale on a préparé une solution de concentration 50 mg/l et on a tracé la courbe $A = f(\lambda)$ en donnant les valeurs de λ et on détermine l'absorbance à l'aide de la spectrophotométrie.



figure10 : photo du colorant bleu de méthylène.

IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré aux résultats de l'étude de l'efficacité des charbons actifs préparés pour épurer des solutions aqueuses contenant des colorants (Bleu de méthylène). Dans un premier temps, on a caractérisé la matière première végétale à savoir les noyaux de genévrier oxycèdre ainsi que les charbons actifs préparés. En second on présentera les résultats et d'étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption tel que le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, la vitesse d'agitation, la taille des particules de l'adsorbant et la température. Les résultats sont discutés parallèlement à la présentation.

IV.2. Caractérisation physico - chimique de la matière première :

Les caractéristiques des noyaux de genévrier sont regroupées dans le tableau N°1

Tableau 1: Caractéristiques des noyaux de genévrier.

Taux d'humidité %	2,39
Taux de cendre %	4,57
Matières volatiles %	76,72
Taux de carbone fixe %	16,32

On remarque d'après le tableau N°1 que les noyaux de genévrier sont riches en matières volatiles, celle ci présentent 76,72% de sa composition, ainsi ils présentent seulement 4,57% de cendre, autrement dit la composition majoritaire c'est la matière volatile pour cela on dit que les noyaux de genévrier c'est un bon précurseur pour la préparation du charbon.

IV.3. Caractérisation physico – chimique des charbons actifs :

Les différentes caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs sont regroupées dans le tableau N°2.

Tableau 2: Caractéristiques des charbons préparés.

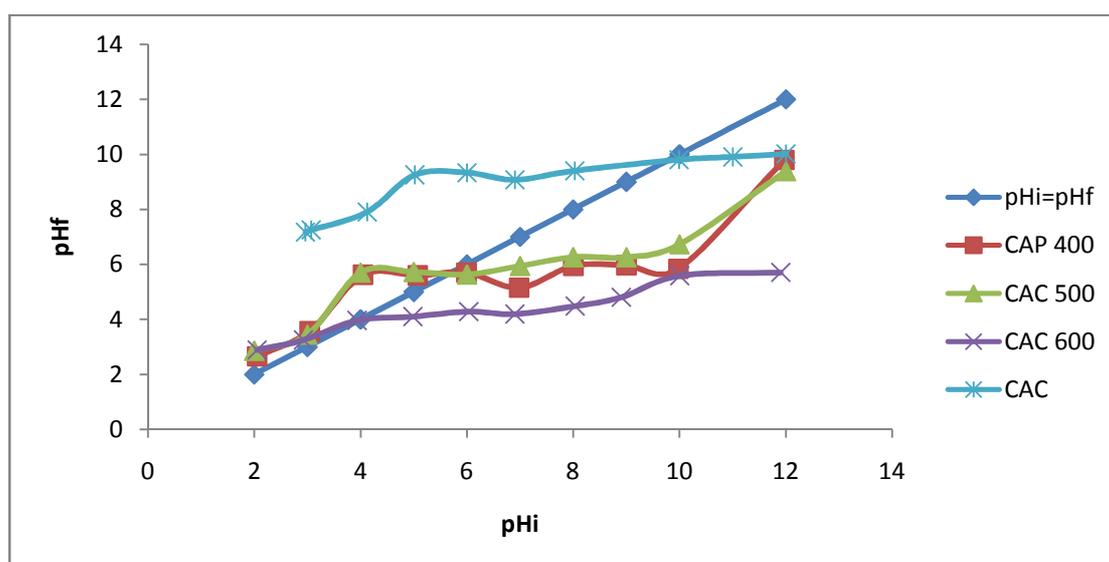
charbon	Taux d'humidité %	Masse volumique apparente	Masse volumique réelle	VOLUME poreux total (cm ³ /g) $V_{PT}=1/\rho_{app}-1/\rho_{réel}$
CAP ₄₀₀	9,6	0,536	0,645	0,32
CAP ₅₀₀	17	0,536	0,638	0,298
CAP ₆₀₀	17	0,56	0,692	0,34
CAC	11.2	0.614	0.99	0.955

IV.3. Détermination de point de charge nulle (pH_{pzc}) :

La figure 10 montre les courbes de la dérive de pH pour chaque charbon actif à partir duquel les pH_{pzc} sont déduits et les résultats sont données dans le tableau N°3

Tableau 3 : les valeurs de pH_{pzc} des charbons actifs.

Charbon	PH _{pzc}
CAP400	5,72
CAP500	5,63
CAP600	3,96
CAC	8,3

**Figure 11 :** Courbe de dérivé de pH (évolution de pH_i en fonction de pH_f pour les charbons préparés et le charbon commercial)

Un charbon actif commercial (CAC) utilisé en traitement des eaux a été étudié afin de comparer ses propriétés d'adsorption aux charbons actifs préparés dans notre travail, on remarque d'après les courbes que le charbon commercial est basique par contre les charbons préparés sont acides.

IV.4. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) :

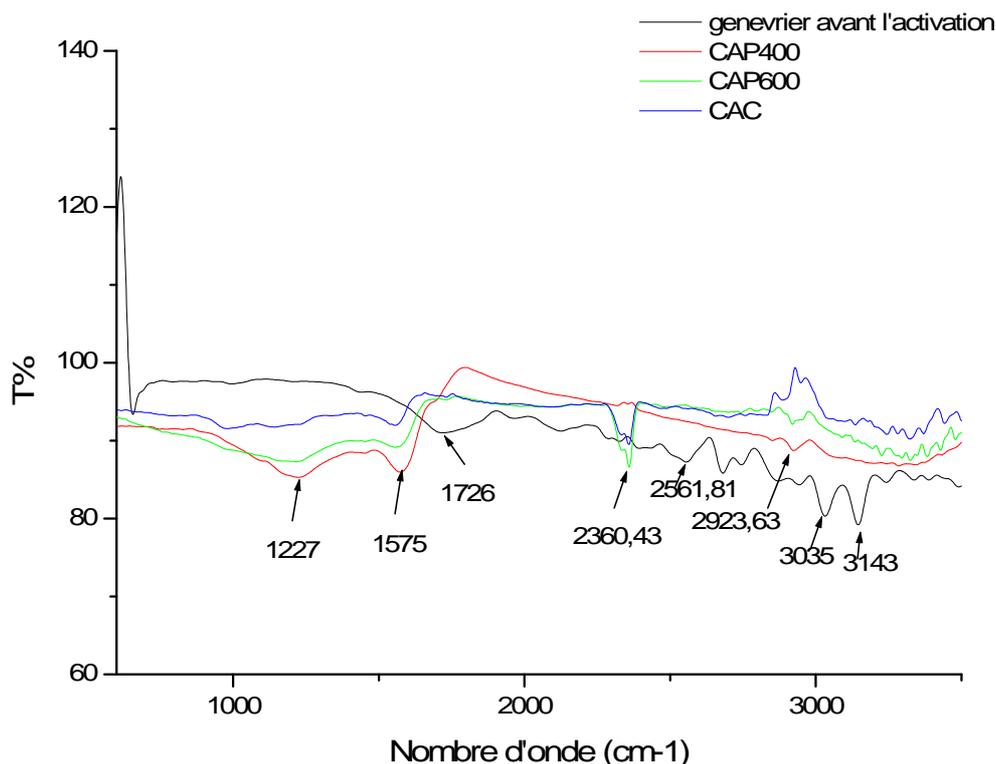


Figure 12 : Les spectres infrarouges des charbons actifs préparés et charbon commercial

Les spectres infrarouges des charbons CAP et CAC sont représentés sur la Figure 12 on remarque l'apparition des bandes les plus intenses qui sont reportées dans le Tableau 4. On observe pour le genévrier avant l'activation (matière première) la présence d'une large bande d'adsorption vers 1726 cm^{-1} qui correspond aux groupements (C=O) est caractéristique des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques [20] et une autre large bande d'adsorption à $2561,81\text{ cm}^{-1}$ qui est disparu après l'activation et d'autres bandes à 3035 et 3143 cm^{-1} ces dernières sont disparus aussi, elles correspondent aux sel d'amine et amine.

Les spectres des charbons préparés et du charbon actif commercial montrent également une forte bande à $1600\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$, son maximum est vers 1775 due aux vibrations des liaisons ($\text{C}=\text{C}$) dans les cycles aromatiques [20].

Les spectres des charbons préparés à une température de 600 °C et le charbon commercial présentent une autre bande à 2360 qui correspond aux groupements nitriles ($\text{-C}\equiv\text{N}$) qui sont des dérivés des acides carboxyliques.

Tableau 4 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IR-TF de CAC et de CAP [20].

Nombre d'onde	Groupement	Liaison	Nombre d'onde	Vibration	intensité
1227	acides	C-O	1300-1200	élongation	forte
1575	Amine primaire	N-H	1640-1560	déformation dans le plan	Moyenne à forte
1726	Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	élongation	forte
2360,43	Acide nitrile	($\text{-C}\equiv\text{N}$)	/	/	/
2561,81	RS-H	S-H	2600-2550	élongation	faible
2923,63	aliphatiques	C-H	/	/	/
3035	Sel d'amine	N-H	3130-3030	élongation	Moyenne
3143	Amine primaire	N-H libre	3500-3100	élongation	Moyenne à forte

IV.5. Analyse par diffraction des rayons X :

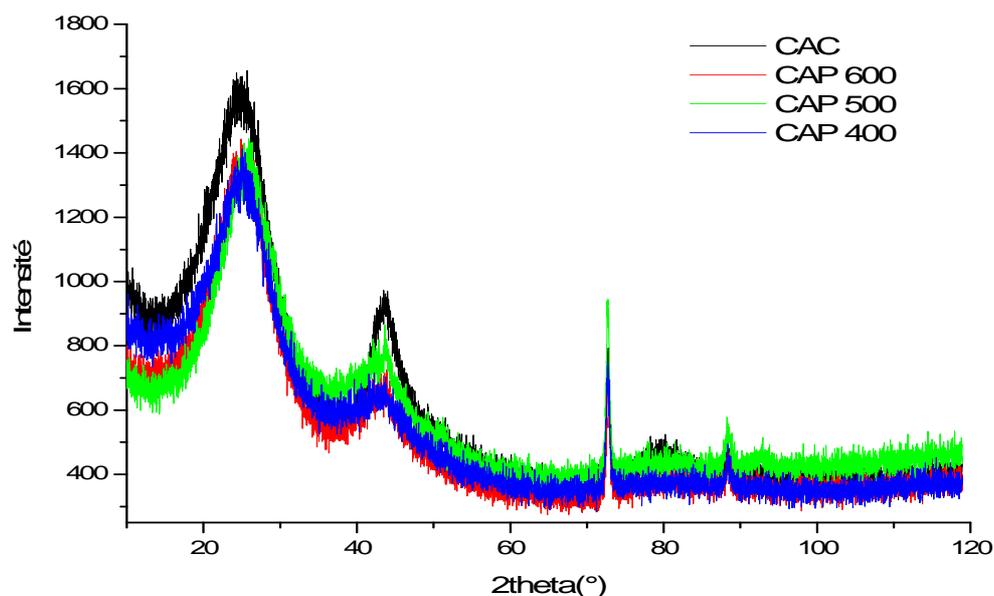


Figure 13: Diffraction des rayons X des charbons CAP et CAC

La diffraction des rayons X sert à étudier la structure cristalline d'un matériau, on remarque d'après la figure 12 que les spectres présentent des pics aigus et des larges pics vers 2θ (°) et autre vers 45 ce qui indique que les charbons actifs sont des matériaux semi cristallins autrement dit la présence de la phase amorphe dans notre matériau ce qui favorise l'adsorption.

IV.6. L'adsorbat :

Le colorant utilisé dans cette étude c'est le bleu de méthylène, sa structure moléculaire représentée ci-dessous, est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Il est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne [14]. Le choix de colorant étudié BM a été dicté selon les critères suivants : leur solubilité élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible.

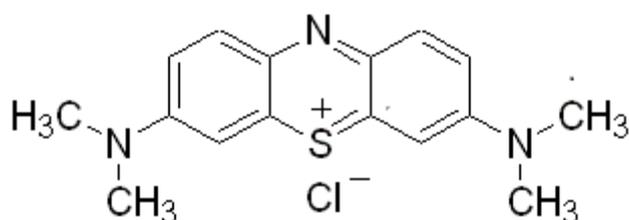


Figure 14 : Structure moléculaire de bleu de méthylène [14]

Les caractéristiques de bleu de méthylène sont regroupées dans le tableau 5 :

Tableau 5: Les caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène [25].

Nom Usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	$319.86 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	Elevée
λ_{max} (nm)	664

IV.7. Détermination de la longueur d'onde maximale et établissement de la courbe d'étalonnage :

D'après les résultats obtenus (figure 16) on remarque que l'absorbance maximale du BM est à une longueur d'onde de 664 nm.

L'étalonnage a été réalisé avec des concentrations en soluté variant de 0 à 20 mg/l, la courbe d'étalonnage est représentée sur la figure 15.

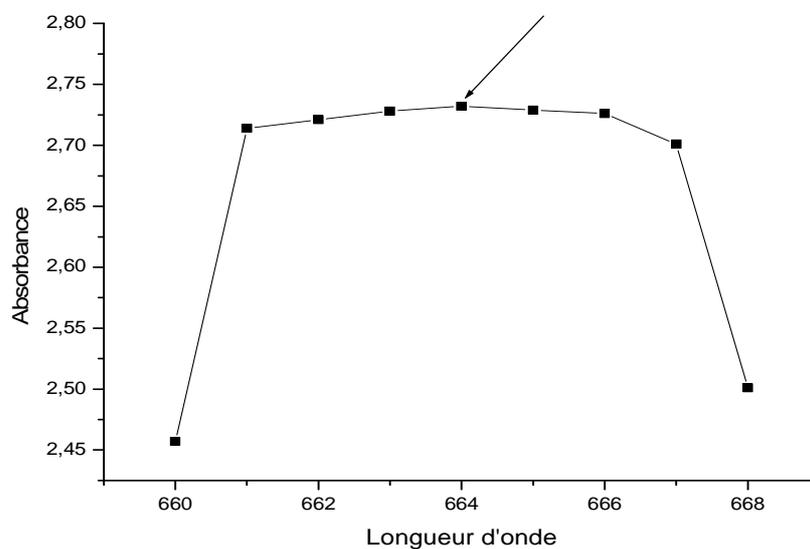


Figure 15: Longueur d'onde maximale d'adsorption du bleu de méthylène

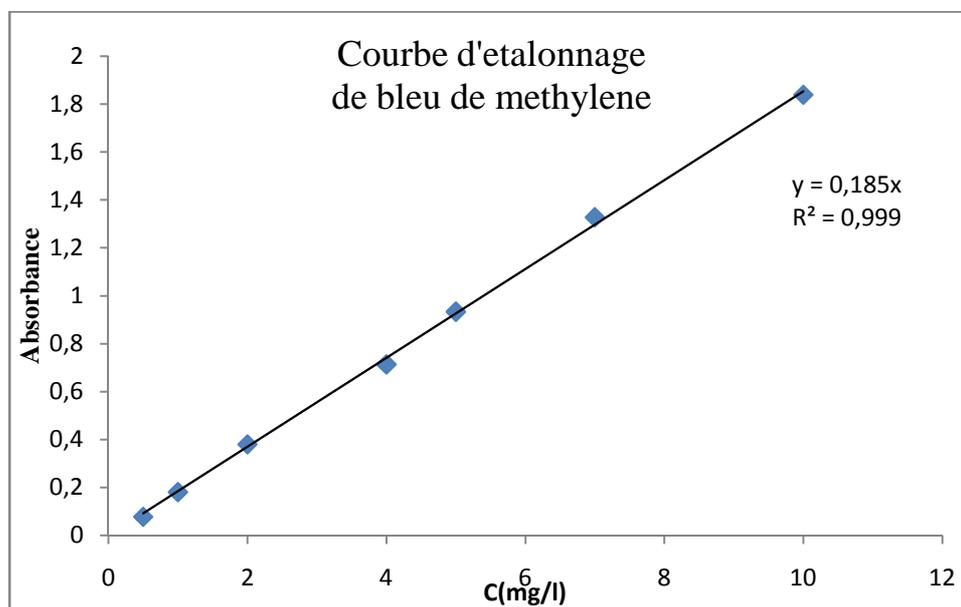


Figure 16: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

IV.8. Le choix du meilleur charbon :

Pour choisir le meilleur charbon préparé, on a procédé aux essais d'adsorption et d'après les expériences on a trouvé le meilleur charbon est celui carbonisé à la température de 600°C.

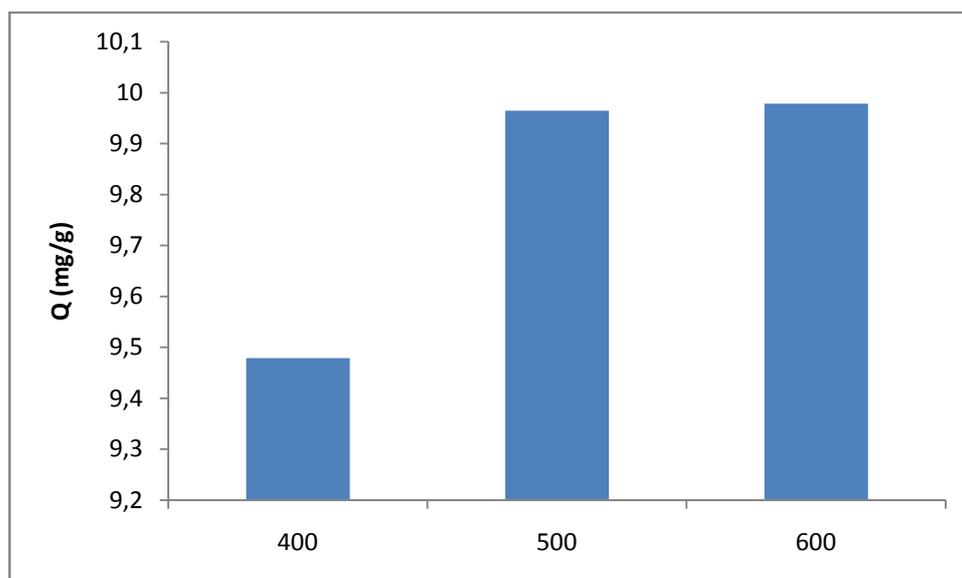


Figure 17 : le choix de meilleur charbon

IV.9. Temps de contact :

L'étude de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) sur le charbon actif en poudre préparé à partir des noyaux du genévrier en utilisant H_3PO_4 pour l'activation chimique nécessite en premier lieu la détermination du temps de contact, ce dernier correspond à l'équilibre (état de saturation du substrat sur le charbon), elle consiste à mettre en contact, séparément 50 mg/l de la solution du bleu de méthylène avec 0,5g/l de charbon. Les prélèvements des échantillons ont été effectués à différents temps pour l'analyse par spectrophotomètre UV/Visible. L'adsorption est rapide et se déroule dans les 15 à 20 premières minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption des colorants est constante à sa valeur maximale. On peut en déduire que le temps d'équilibre adéquat est de 40 minutes [16].

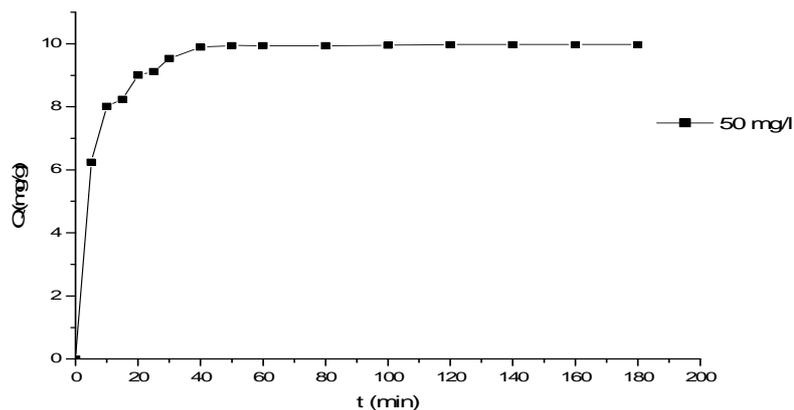


Figure 18 : Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène, $C = 50 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 7$, $d < 100 \mu\text{m}$, vitesse d'agitation 150 tours /min.

IV.10. Effet de quelques paramètres sur l'adsorption :

IV.10.1. Effet de la concentration de l'adsorbat :

Les figures 19 et 20 représentent l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption. Les essais ont été réalisés en mettant 0,5 g/l de l'adsorbant préparé pendant 180 minutes en contact avec des solutions colorées dont la concentration varie de 10 à 100 mg/L. Les tests ont été réalisés à pH neutre ($\text{pH} = 7$) de la solution sous une vitesse d'agitation de 150 tours/min à température de 25°C . D'après les courbes obtenues on constate que l'adsorption est rapide au début de contact et elle augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, cela est dû à la disponibilité des sites actifs ainsi qu'à la surface de contact qui augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbat ajoutée.

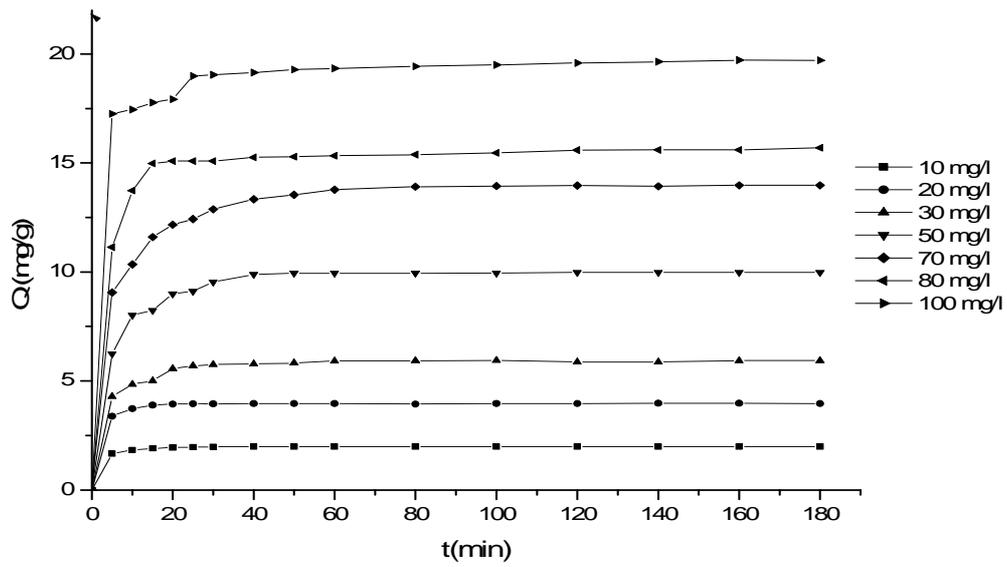


Figure 19: effet de la concentration du colorant sur l'adsorption sur le charbon CAP₆₀₀ à pH=7 d<100µm, T=25°C.

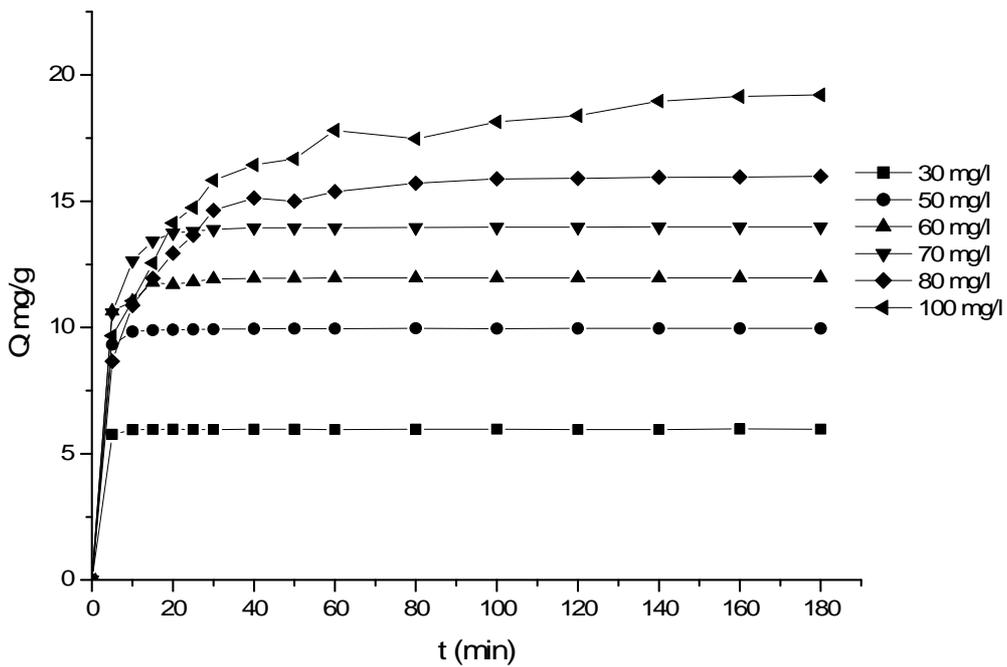


Figure 20: effet de la concentration du colorant sur l'adsorption sur le charbon Commercial CAC, pH=7 d<100µm, T=25°C.

IV.10.2. Effet de la taille (granulométrie) des particules du charbon :

On remarque d'après la figure 21 que l'adsorption diminue avec l'augmentation du diamètre des particules de l'adsorbant pour les charbons préparés et elle est meilleure pour le charbon dont le $d < 100$ et pour CAC.

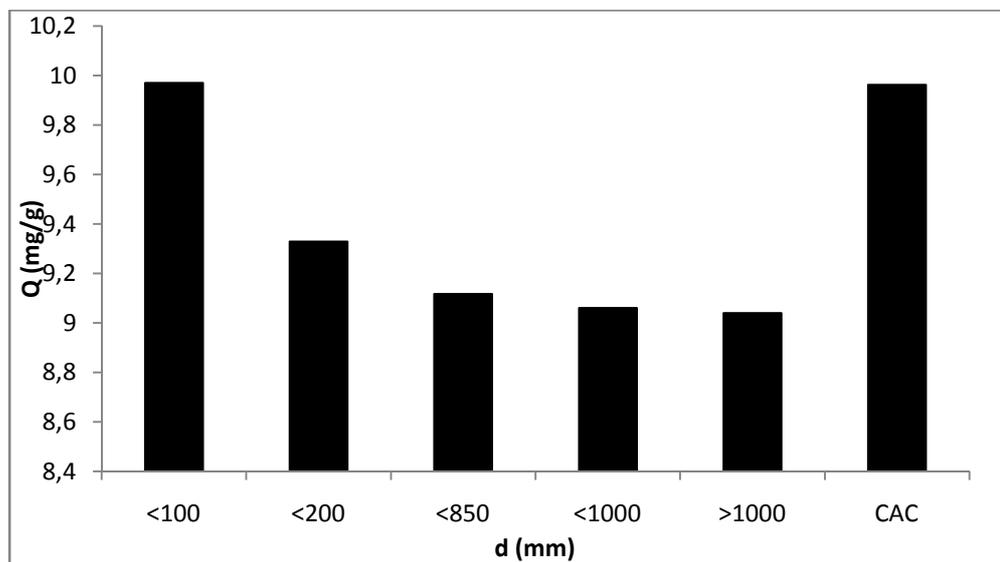


Figure 21: effet du diamètre des particules de charbon sur l'adsorption du BM

IV.10.3. Effet la vitesse de l'agitation :

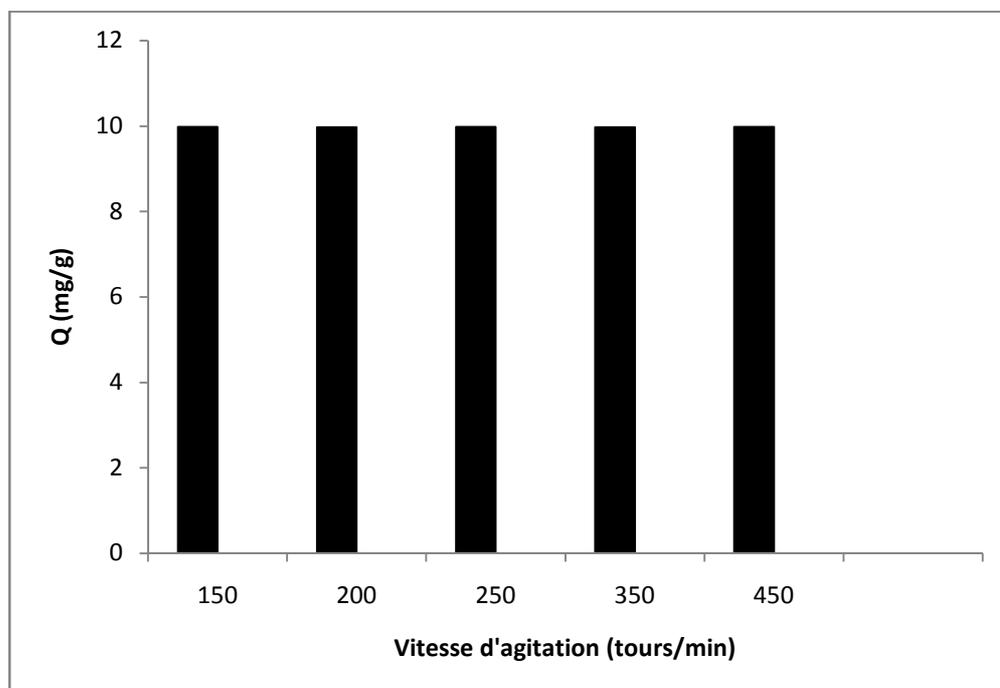


Figure 22: effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de bleu de méthylène sur CAP₆₀₀

Les résultats des expériences montrent qu'il n'y a pas d'influences de l'agitation sur l'adsorption du colorant sur le charbon CAP₆₀₀.

IV.10.4. Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène :

Le pH est un facteur important dans l'adsorption, il peut influencer la quantité adsorbée sur un solide. Dans notre étude nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du colorant en variant le pH de 2 à 10 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH désiré. D'après la figure 23, on remarque une adsorption qui augmente avec l'augmentation de pH dans le cas du charbon CAP₆₀₀ pour le pH [2-4], elle atteint un maximum pour un pH compris entre (4-7) après elle diminue pour les milieux basiques et cela est dû aux forces électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Par contre dans le cas du charbon commercial, l'adsorption est optimale dans le pH [4-7] et diminue légèrement dans les milieux acide et basique.

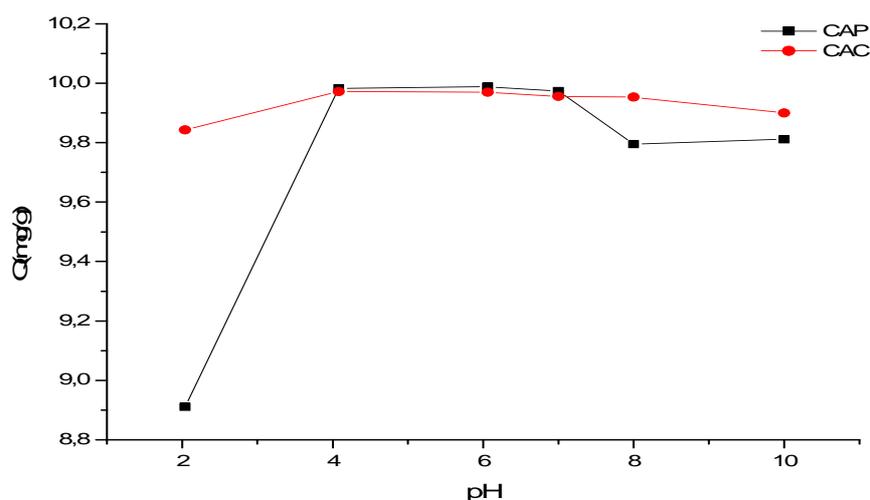


Figure 23 : Effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur CAP et CAC.

C=50 mg/l, d<100µm, t=2h

IV.10.5. Effet de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène :

L'effet de la température sur la fixation du colorant (bleu de méthylène) sur le charbon actif (génévrier) a été étudié avec 100 ml de la solution de concentration 50 mg/l et pH = 7 en mode batch dans un bain marie thermostaté pour garder la température désirée constante (25, 33, 45 et 50°C), la solution mise sous agitation en utilisant les agitateurs mécaniques.

On remarque d'après les courbes de la figure 24 que l'augmentation de la température favorise l'augmentation de la quantité adsorbée, cette augmentation est due à la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant. L'augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la température nous permet de dire que la réaction est endothermique [25].

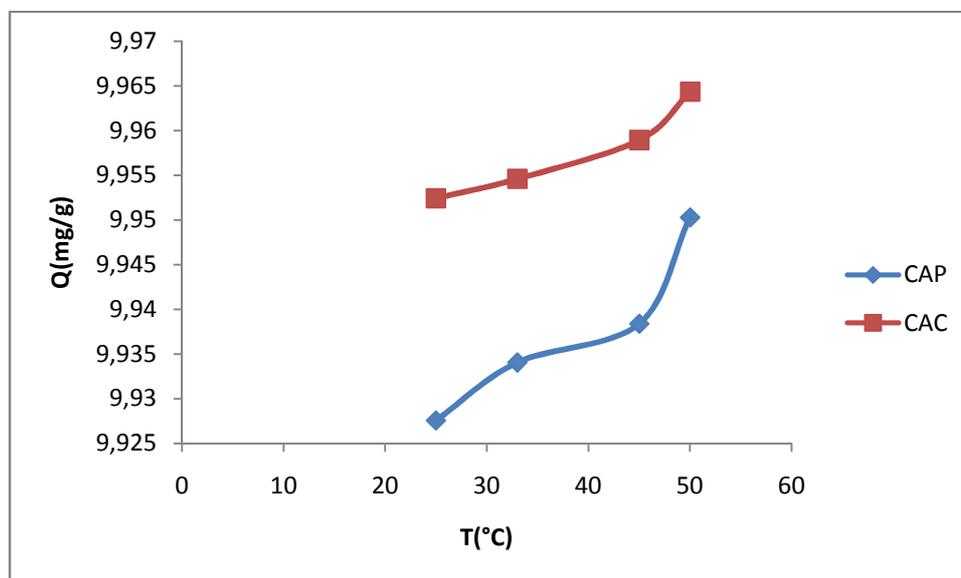


Figure 24: Effet de la température sur l'élimination de bleu de méthylène

IV.11. Étude des isothermes d'adsorption :

Les isothermes adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et l'identification du type d'adsorption. Elles sont obtenues par la connaissance du temps de contact et par la représentation graphique de la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration résiduaire de ce colorant ($Q_e = f(C_e)$). Les résultats expérimentaux obtenus sont sur la figure 25.

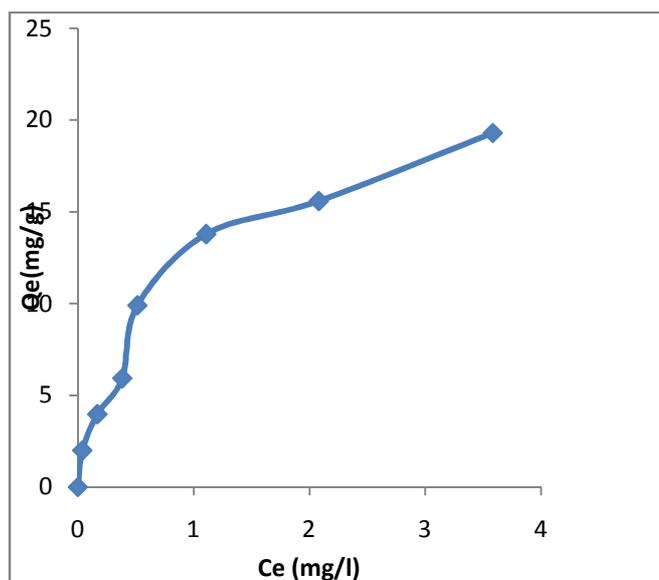


Figure 25 : Variation de la quantité de BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la Concentration

IV.11.1. Isotherme de Langmuir :

Ce modèle dit monocouche comme montre la figure 25, il est caractérisé par ces hypothèses :

- surface du solide uniforme ;
- adsorption localisée : une seule molécule par site ;
- pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

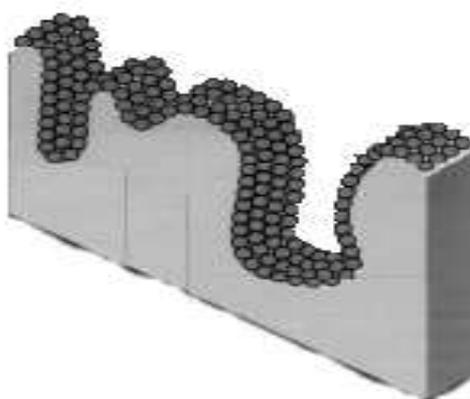


Figure 26: Couche de recouvrement de l'isotherme de Langmuir

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_0 a C_e}{1 + a C_e}$$

D'où

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant en (mg/g) ;

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche ;

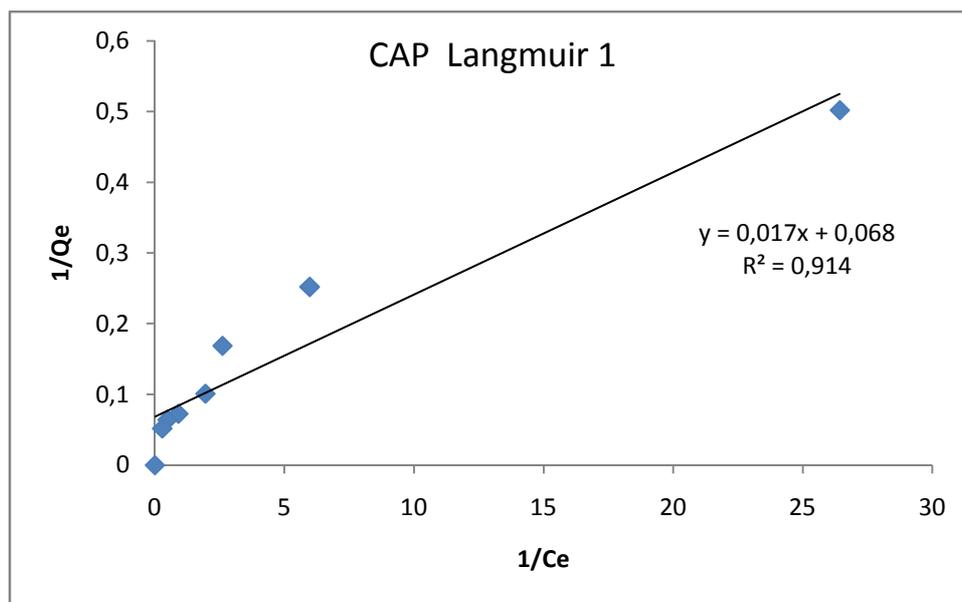
a : Coefficient d'adsorption.

Linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déterminer les paramètres Q_0 et a.

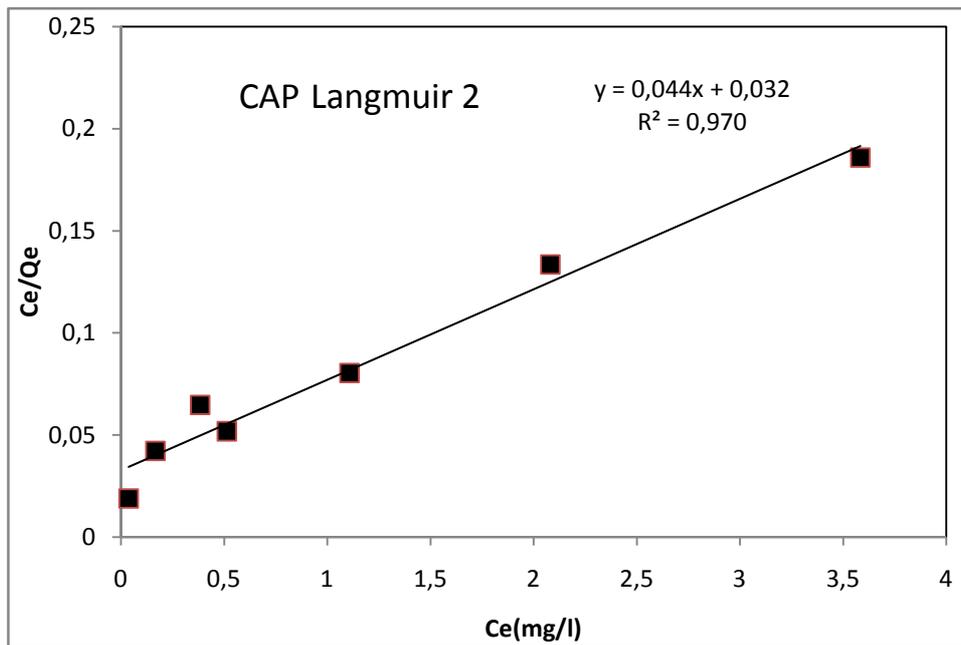
Après linéarisation de l'équation de Langmuir on obtient :

$$1/Q_e = \frac{1}{Q_0 a C_e} + \frac{1}{Q_0}$$

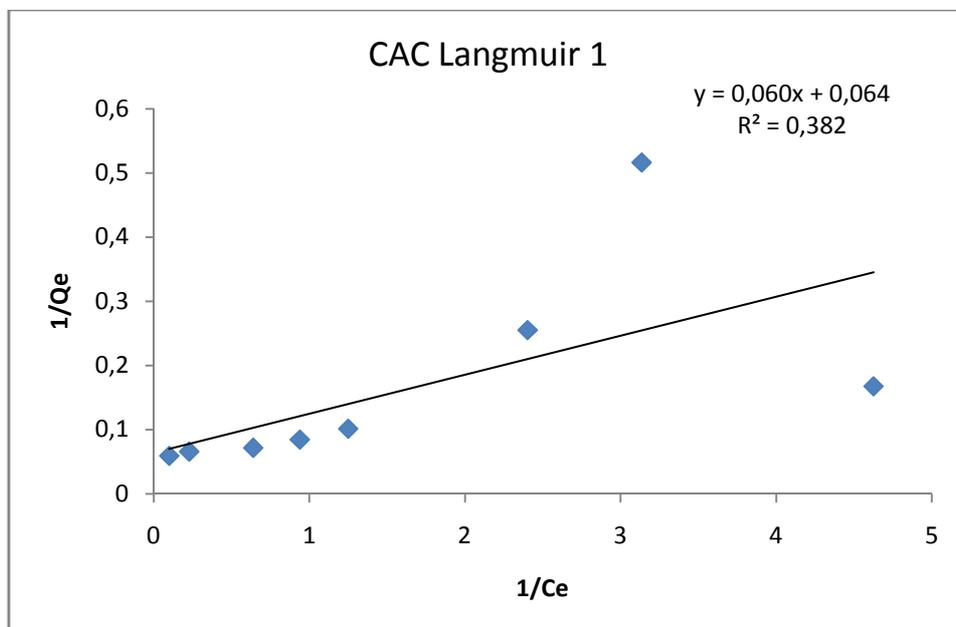
Donc on trace $1/Q_e = f(1/C_e)$ Langmuir 1 ou bien $C_e/Q_e = f(C_e)$ Langmuir 2. Les résultats obtenus sont mentionnés sur la figure 27, à partir de ces résultats on détermine les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir qui peuvent être exprimées en terme de facteur sans dimension, ces facteurs sont donnés dans le tableau N°6



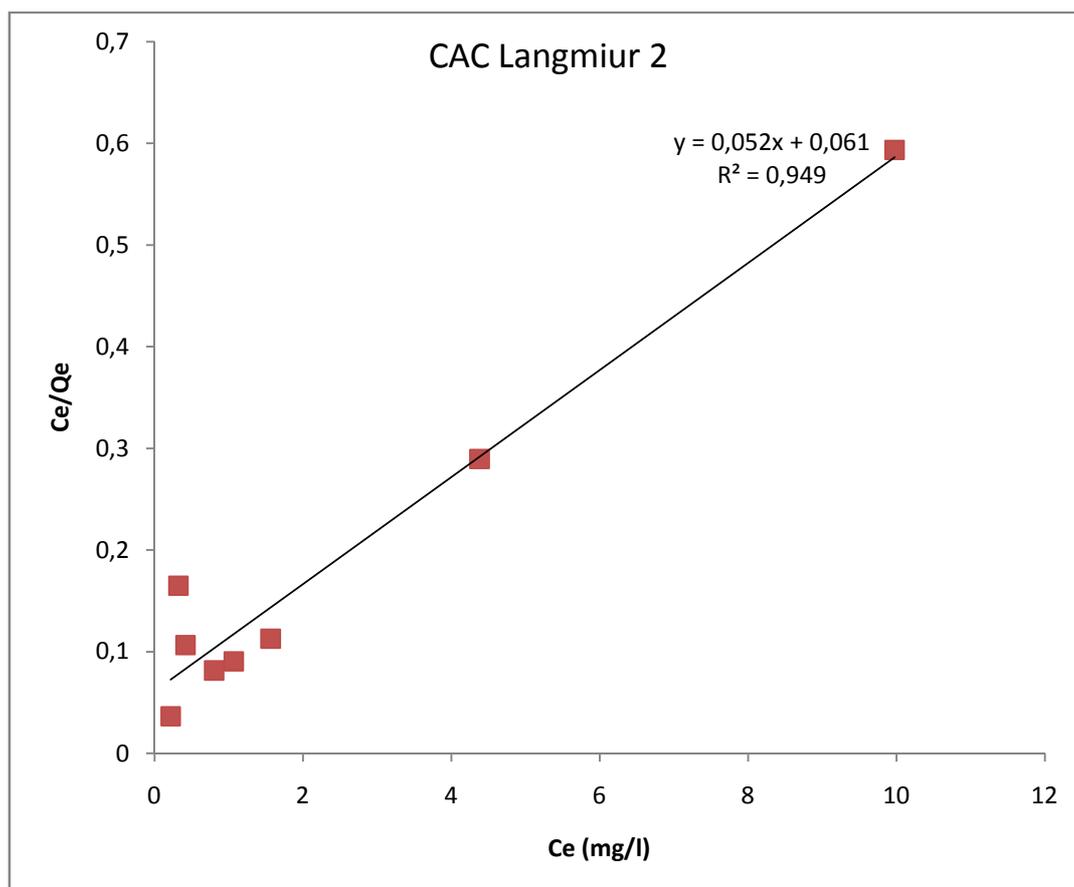
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 27: Application du modèle de Langmuir 1-2 à l'adsorption du BM sur CAP et CAC

Tableau 6: Résultats de la modélisation d'isotherme de Langmuir d'adsorption.

Modèle	Langmuir-1	Langmuir-2
CAP	$Q_{\max}=14,7 \text{ mg/g}$, $a = 4$ $R^2 = 0,914$	$Q_{\max}=22,72$, $a = 1,42$ $R^2 = 0,97$
CAC	$Q_{\max} = 15,6 \text{ mg/g}$, $a = 1,067$ $R^2 = 0,382$	$Q_{\max}=19,23 \text{ mg/g}$, $a = 0,85$ $R^2 = 0,949$

Les meilleurs résultats de deux charbons ont été obtenus avec la forme (Langmuir-2) autrement dit La forme Langmuir-2 est la plus adéquate pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du CAP et CAC. Ce modèle nous a permis de déterminer le facteur de séparation R_L qui est défini par l'équation suivante :

$$R_L = 1/(1 + aC_0)$$

C_0 : est la concentration initiale maximale en corps dissous (mg.L^{-1})

a : est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.mg^{-1}).

Tel que :

L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$,

Il est linéaire lorsque $R_L=1$,

Il est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

Dans notre cas : $C_0 = 100 \text{ mg/l}$

CAP : $R_L = 1/(1+1,42 * 100) = 6,99 * 10^{-3} < 1$ donc l'isotherme est favorable.

CAC : $R_L = 1/(1+0,85 * 100) = 0,01 < 1$ donc l'isotherme est favorable [25].

La constante de Langmuir a (L/mol) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction (ΔG en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) qui représente la différence entre l'état initial du système (adsorbat libre en solution) et l'état final (adsorbat entièrement adsorbé). On utilise la relation :

$$\Delta G_{\text{CAP}} = - RT \ln a$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et T la température (K).

$$\Delta G_{\text{CAP}} = - 868,77 \text{ J/mole}$$

$$\Delta G_{\text{CAC}} = 395,49 > 0$$

La valeur de ΔG est négative, cela signifie que l'énergie diminue au cours de la réaction autrement dit l'adsorption est favorable et il ya une affinité entre le charbon préparé et le colorant par contre elle est défavorable pour CAC.

IV.11.2. Isotherme de Freundlich :

Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

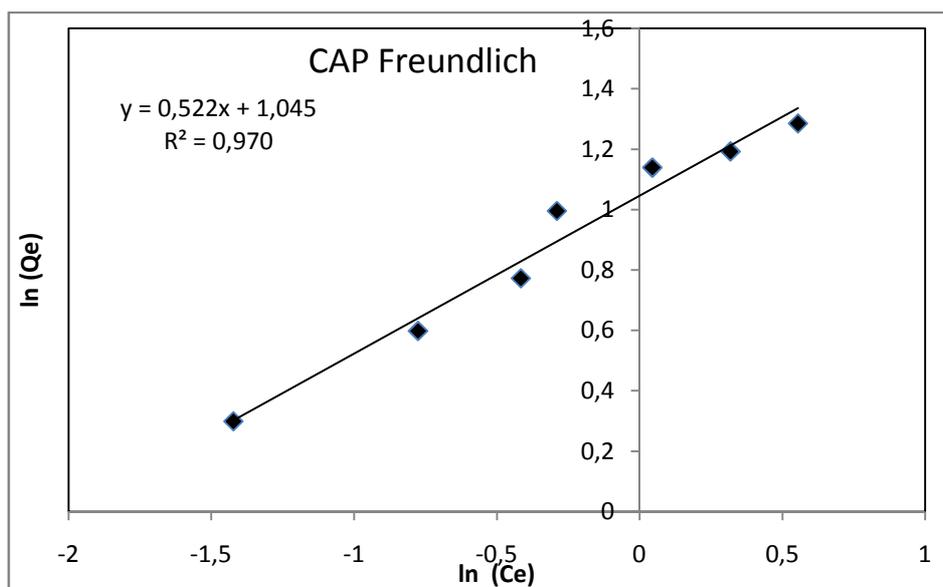
$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

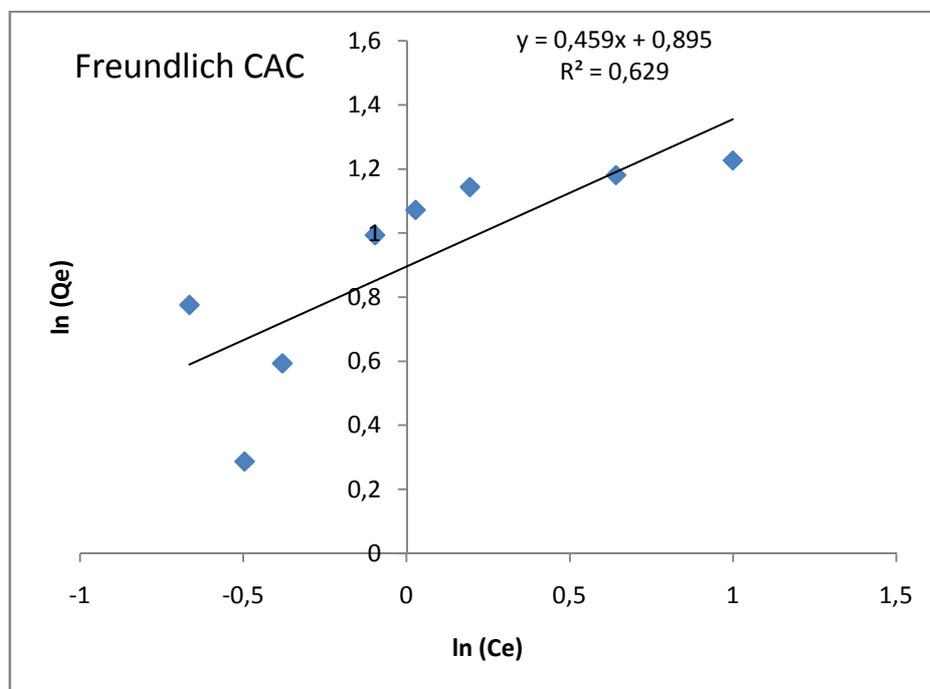
K_f et $1/n$ désignent respectivement la capacité d'adsorption en mg/g et une constante indiquant l'intensité de l'adsorption

Linéarisation de cette équation nous permet de déterminer k_f et $1/n$, en traçant

$$\ln Q_e = f(\ln C_e).$$



(a)



(b)

Figure 28 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du BM sur CAP et CAC

Tableau 7: Constantes de la modélisation des isothermes d'adsorption de Freundlich de CAP et CAC.

	Freundlich		
	K_F	$1/n$	R^2
CAP	2,84	0,522	0,97
CAC	2,44	0,459	0,629

Les valeurs des coefficients d'adsorption de BM étudié par le modèle de Freundlich a permis de déduire que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour la modélisation des charbons actifs étudiés ainsi les valeurs de $1/n$ trouvées sont toute inférieures à 1, ce que démontre qu'il s'agit d'isothermes de type L.

IV.12. La cinétique d'adsorption :

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, l'étude cinétique est indispensable [51].

L'étude de la cinétique d'adsorption nous donne des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption. Nous présentons ci-dessous quelques modèles :

IV.12.1. Modèle de pseudo-premier ordre :

L'équation du pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren [52].

Ce modèle est décrit par la relation: $\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$

Ou

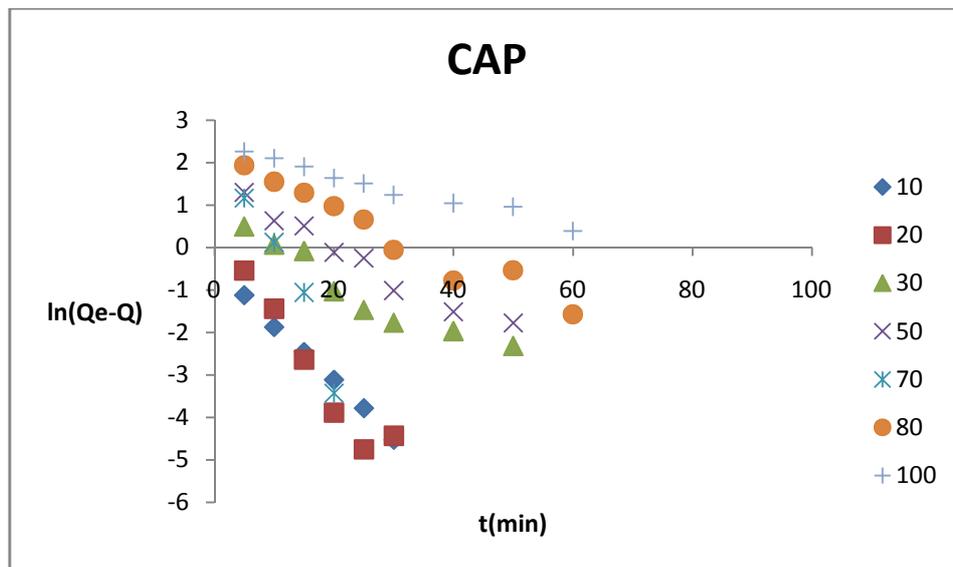
q_e (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre ;

q_t (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t ;

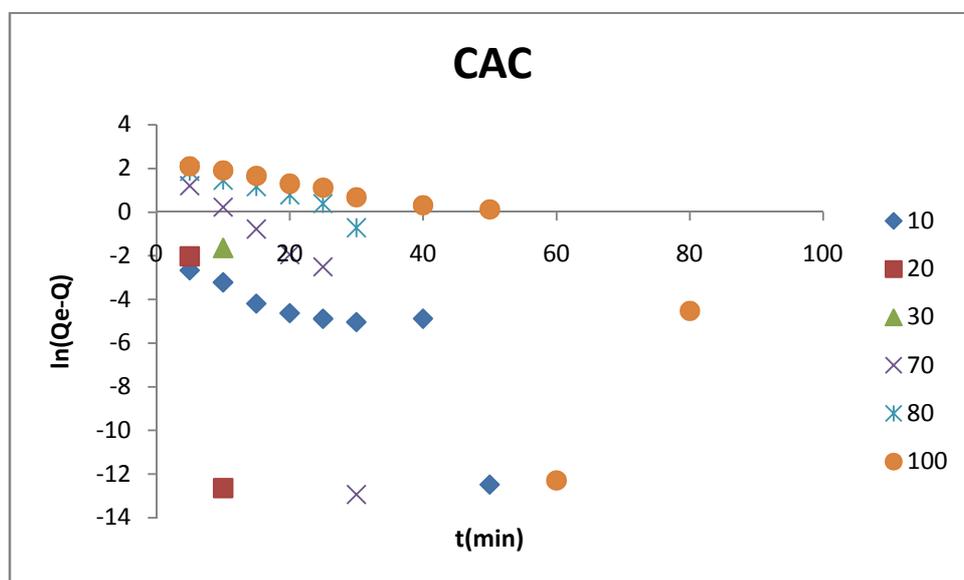
k_1 : constante de vitesse de Lagergren .

L'intégration de cette équation entre 0 et t permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

Le tracé la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e . Les résultats obtenus sont inscrites dans le tableau 8. Les écarts importants entre les quantités adsorbées calculées avec le modèle de pseudo 1^{er} ordre et celle obtenues expérimentalement ainsi que les faibles valeurs du coefficient de corrélation ce que nous permettons de déduire que la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre.



(a)



(b)

Figure 29 : Cinétique d'adsorption de BM sur le CAP et CAC, pH=7, pseudo -premier ordre

Tableau 8 : Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre et celle déterminées expérimentalement.

Charbon	concentration	Q _e	Q _{exp}	K ₁	R ²
CAP	10	0,62	1,99	0,133	0,998
	20	1,11	3,966	0,174	0,924
	30	1,79	5,92	0,065	0,904
	50	4,15	9,90	0,069	0,96
	70	18,83	13,78	0,299	0,957
	80	8,61	15,58	0,062	0,954
	100	10,58	19,28	0,032	0,97
CAC	10	0,3	1,93	0,166	0,692
	80	11,8	15,12	0,094	0,93
	100	43,33	17,8	0,135	0,52

IV.12.2. Modèle de la cinétique du pseudo -seconde ordre :

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante [52] :

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

Tel que: q_e (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre. q_t(mg/g): quantité adsorbée à l'instant t.

K₂: constante de vitesse du modèle cinétique du 2^{ème} ordre (mg.g⁻¹.min⁻¹).

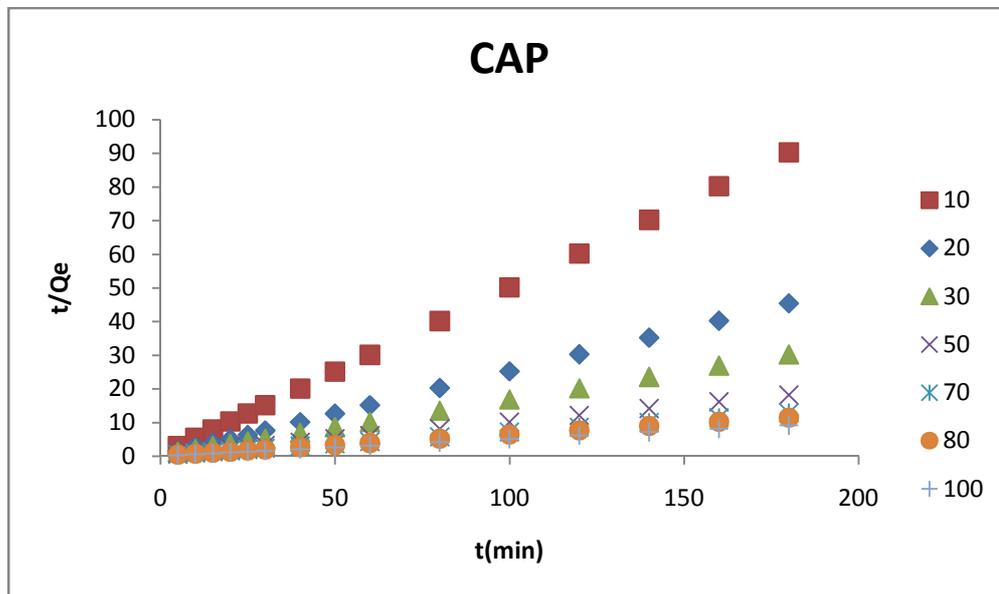
L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre [53]:

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

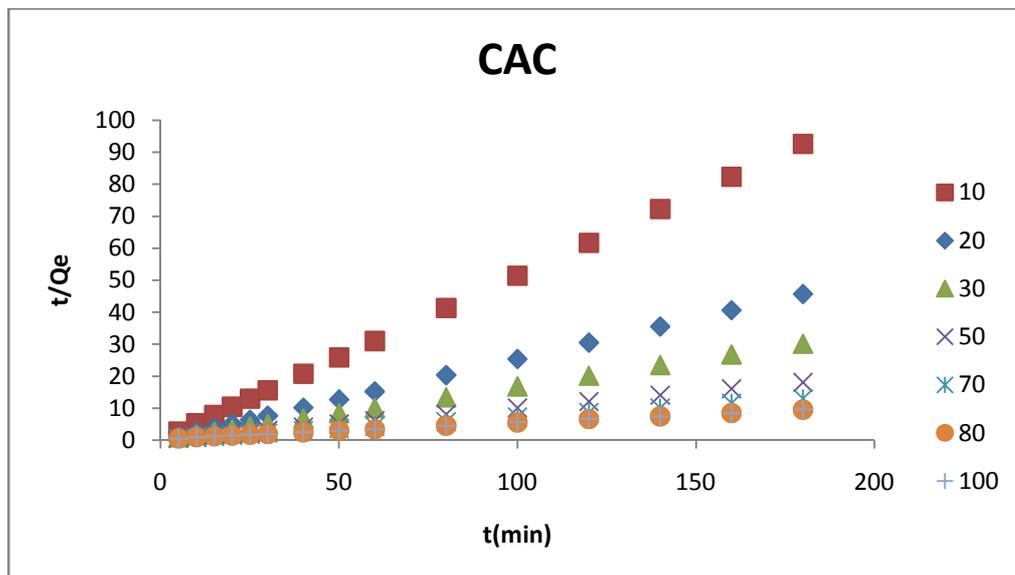
$$/ \quad \frac{t}{Qt} = 1/K_2 \cdot Q_e^2 + 1/Q_e t$$

Le tracé la courbe $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_2 et

la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e



(a)



(b)

Figure 30 : Cinétique d'adsorption du BM sur les charbons actifs (a) préparé, (b) commerciale $T=25\pm 5^\circ\text{C}$, $C=50\text{mg/l}$: modèle de pseudo-second ordre

Tableau 9: Constantes de vitesse et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo second ordre et celle déterminées expérimentalement du charbon actifs.

charbon	concentration	Q _e	Q _{exp}	K ₂	R ²
CAP	10	2	1,99	0,968	1
	20	3,984	3,966	0,692	1
	30	6,06	5,92	0,089	0,999
	50	10,1	9,90	0,043	0,999
	70	14,28	13,78	0,022	0,999
	80	15,87	15,58	0,044	0,999
	100	20	19,28	0,033	1
CAC	10	1,95	1,93622	2,02	1
	20	3,95	3,91676	2,13	1
	30	5,99	5,95676	2,14	1
	50	10	9,84	0,71	1
	70	14,08	13,88757	0,1	1
	80	20	15,12432	0,006	0,999
	100	20	17,80541	0,006	0,999

Les résultats obtenus montrent que le modèle de second ordre décrit mieux le processus d'adsorption de charbons étudiés. Ce modèle présente un facteur de corrélation R² très élevé presque égale 1 donc on peut dire que la cinétique d'adsorption est de second ordre.

Conclusion générale

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins coûteux à partir de matières naturelle. Le genévrier oxycédre un arbre, très abondant en Algérie et très peu exploité peut être valorisé grâce à la mise en place d'un procédé d'exploitation en vue de l'obtention d'un charbon actif utilisé dans le traitement des effluents liquides.

La caractérisation physico-chimique des noyaux de genévrier a montrée qu'ils sont riches en matières volatiles, celle ci présentent 76,72% de sa composition, ainsi ils présentent seulement 4,57% de cendre, autrement dit la composition majoritaire c'est la matière volatile pour cela on dit que les noyaux de genévrier c'est un bon précurseur pour la préparation du charbon.

Les procédés d'activation utilisant l'acide phosphorique H_3PO_4 adopter et la carbonisation à différentes températures (400, 500 et 600°C) permis d'obtenir des charbons actifs de différentes caractéristiques (pH, pH_{PZC} , Taux de cendre...).

L'étude de l'adsorption a commencé par la détermination le temps de contact ou temps d'équilibre, on peut dire qu'elle est rapide et se réalise dans les 15 à 20 premières minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption des colorants est constante à sa valeur maximale. On peut déduire que le temps d'équilibre adéquat est de 40 minutes.

Ensuite on a étudié l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption, les résultats sont comme suite :

L'adsorption augmente en même temps que l'augmentation de la concentration initiale en colorant BM.

L'adsorption diminue avec l'augmentation du diamètre des particules de l'adsorbant pour les charbons préparés et elle est meilleure pour le charbon dont le diamètre $d < 100$.

Les résultats des expériences montrent qu'il n ya pas d'influences de l'agitation sur l'adsorption du colorant sur le charbon CAP_{600} .

Une adsorption faible dans le cas du charbon CAP_{600} pour les solutions acides, elle augmente dans le cas des milieux neutres pour atteindre un maximum pour un pH compris entre (5-7) après elle diminue pour les milieux basiques.

L'augmentation de la température favorise l'augmentation de la quantité adsorbée, cette dernière est due à la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant. L'augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la température nous permet de dire que la réaction est endothermique.

Les isothermes adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et l'identification du type d'adsorption.

Les meilleurs résultats de deux charbons ont été obtenus avec la forme (Langmuir-2) autrement dit la forme Langmuir-2 est la plus adéquate pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption du CAP et CAC. Ce modèle nous a permis de déterminer le facteur de séparation R_L :

CAP : $R_L = 1/(1+1,42 * 100) = 6,99 * 10^{-3} < 1$ donc l'isotherme est favorable.

CAC : $R_L = 1/(1+0,85 * 100) = 0,01 < 1$ donc l'isotherme est favorable

Les valeurs des coefficients d'adsorption de BM étudié par le modèle de Freundlich a permis de déduire que le modèle de Langmuir est plus adéquat pour la modélisation des charbons actifs étudiés ainsi les valeurs de $1/n$ trouvées sont toute inférieures à 1, ce qui démontre qu'il s'agit d'isothermes de type L.

On a constaté d'après l'étude de la cinétique de l'adsorption que des écarts importants entre les quantités adsorbées calculées avec le modèle de pseudo 1^{er} ordre et celle obtenues expérimentalement ainsi que les faibles valeurs du coefficient de corrélation nous permettons de déduire que la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre.

Par contre les résultats obtenus par le modèle de second ordre décrit mieux le processus d'adsorption de charbons étudiés. Ce modèle présente un facteur de corrélation R^2 très élevé presque égale à 1 donc on peut dire que la cinétique d'adsorption est de second ordre.

En fin on peut dire que l'utilisation du genévrier comme précurseur pour la préparation d'un charbon actif est adéquate, les résultats d'utilisation de ce dernier comme agent de traitement (adsorbant) des colorants sont satisfaisants et méritant d'être valorisés, cependant d'autres études restent nécessaires pour conforter les résultats de l'étude.

Références bibliographiques

- [1].Daoud M, Benturki O. Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile. Revue des Energies Renouvelables SIENR Ghardaïa. 2014;14:155-62.
- [2].Dbik A, El Messaoudi N, Lacherai A. Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de Tinghir (Maroc): Application à l'élimination de bleu de méthylène (Valorisation of wood dates stones of a variety of palm tree of Tinghir region (Morocco): Application to eliminate methylene blue).
- [3].Guiza S, Bagane M. Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science. 2013;26(1):39-50.
- [4].Sehili T, Djebbar K, Baghriche O. Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. 2015.
- [5].Khaldi K. Etude de l'adsorption du bleu de methylene par materiaux aluminosilicates d'origine algerien etude cinetique et thermodynamique.
- [6].Creanga M. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique): INPT; 2007.
- [7].Boulal A, Bouachema M. Etude cinetique de la degradation d'un colorant par oxydation. Mémoire Master :Université des sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf. ORAN, 2013-2014.
- [8].Mekhalif F. Reutilisation des eaux residuaires industrielles epurees comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire Magister: Université du 20 Août 1955. SKIKDA, 2009.
- [9].Mechai. Evaluation de la résistance aux antibiotiques des microorganismes pathogènes. Mémoire Magister: Université Badji-Mokhtar. ANNABA, 2005.
- [10].Beyade SS. Caractérisation de la composition chimique des eaux usées traitées de la STEP de Sebkha. Mémoire de stage de fin d'études: Université Cadi Ayyad. Nouakchott, 2012-2013.
- [11].Aissaoui A. Evaluation du niveau de contamination des eaux de barrage hammam Grouz de la région de Oued Athmania (wilaya de Mila). Mémoire Magister: université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou, 2012- 2013.
- [12].Larbi T. Les eaux et leurs effets subtils sur l'environnement 2012.
- [13].Harrlekas F. Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico-Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textile. Thèse: Université cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut Natinal Polytechnique. Lorraine, 2008.
- [14].Benamraoui F. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Magester: Universite Ferhat Abbas. SETIF,2014.

- [15].Saidi FZ. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée.
Mémoire Magister: Université Abou Bakr Belkaid. TLEMCCEN, 2013.
- [16].Benaïssa A. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire Master: Université Abou Bakr Balkaid. TLEMCCEN, 2012.
- [17].Mansour HB, Boughzala O, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science. 2011;24(3):209-38.
- [18].Naidja L. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire Magister: Université Mentouri. CONSTANTINE, 2010.
- [19].Madani Ma. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite).. Mémoire Master: Université Mohamed Khaider. BISKRA, 2014.
- [20].Reffas A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse: Université Mentouri. CONSTANTINE, 2010.
- [21].Barka N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse: Université Ibn Zohr. AGADIR, 2008.
- [22].Hammami S. Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée application à la dépollution des rejets industriels. Thèse: Université Paris-Est et Tunis El Manar. TUNIS, 2010.
- [23].Chenini H. Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « orange g » en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse: Université Mentouri. CONSTANTINE.
- [24].Oubagha N. Decontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire Magister: Université Mouloud Mammeri. TIZI OUZOU, 2011.
- [25].Merzoug NN. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants ORGANIQUES. : Université Mohamed Cherif Massaadia. SOUK-AHRAS, 2013-2014.
- [26].Lemlikchi W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse : Université Mouloud Mammeri. TIZI OUZOU, 2012.
- [27].Aliouche S. Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux. Mémoire Magister: Université Mentouri. CONSTANTINE, 2007.
- [28].Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse: université Mentouri. CONSTANTINE, 2012.
- [29].Ghali S. Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal les noyaux d'oliviers utilisation dans le

- traitement des eaux. Mémoire: Université du 20 août 1955. SKIKDA, 2008.
- [30].Atheba GP. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Thèse: Université Paul Verlaine. LORRAINE ,2009.
- [31].Tadjia D. Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. Mémoire Magister: Université des Sciences et de la Technologie Med-BOUDIAF. ORAN, 2011.
- [32].Salah NH. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse: Université de Mentouri. CONSTANTINE, 2005.
- [33].Abouzaid A. Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse: Université Chouaib Doukkali. MAROC, 2011.
- [34].Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire Magister: Université 20 Août 55. SKIKDA, 2007.
- [35].Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Mémoire Magister: Université M'hamed Bougara. BOUMERDES ,2009-2010.
- [36].Boutarène H, Djellouli S. Caractérisation et propriétés d'un adsorbant obtenu à partir de l'activation des boues d'épuration. Mémoire Master: Université Dr Moulay Tahar. SAIDA, 2015-2016.
- [37].Sancey b. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abatement chimique et gain environnemental. Thèse: Université de FRANCHE-COMTÉ, 2011.
- [38].Koller E. Génie chimique Dunon ed2001.
- [39].Kushwaha S, Soni H, Ageetha V, Padmaja P. An insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution. Critical reviews in environmental science and technology. 2013;43(5):443-549.
- [40].Kania N, Ponchel A, Monflier E. La catalyse organométallique en phase aqueuse assistée par des charbons actifs. 2011:142.
- [41].Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant). Mémoire Master: Université Kasdi merbah. OUARGLA, 2012.
- [42].Gueye M. Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. Mémoire Master: Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement. OUARGLA, 2008-2009.
- [43].Mouhamed L. Adsorption de métaux lourds dans des eaux usées par des charbons actifs préparés à partir de biomasses locales. Diplôme D'ingénieur : Institut International d'Ingénierie de l'Eau et

de l'Environnement, 2007-2008.

- [44].Vagner C. caracterisation de surface d'adsorbants carbonés et etude des equilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse.Thèse: Université de METZ, 2003.
- [45].Belkacem Z. Contribution à l'étude du cortège floristique de l'espèce *Juniperus oxycedrus* (Cuprèssacées) dans la région de Tlemcen.Mémoire Master: Université Abou Bekr Belkaid.TLEMCEM, 2014-2015.
- [46].Marongiu B, Porcedda S, Caredda A, De Gioannis B, Vargiu L. Extraction of *Juniperus oxycedrus* ssp *oxycedrus* essential oil by supercritical carbon dioxide: influence of some process parameters and biological activity. *Flavour and fragrance journal*. 2003;18(5):390-7.
- [47].Niticharoenwong B, Shotipruk A, Mekasuwandumrong O, Panpranot J, Jongsomjit B. Characteristics of activated carbons derived from deoiled rice bran residues. *Chemical Engineering Communications*. 2013;200(10):1309-21.
- [48].Dinesh S. Development and Characterization of Pellet Activated Carbon from new precursor: National Institute of Technology Rourkela; 2011.
- [49].El-Sayed GO, Yehia MM, Asaad AA. Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*. 2014;7:66-75.
- [50].Ambursa M, Faruk U, Uba A, Sahabi D, Atiku F, Koko R. Comparative efficiency of base activated carbon and acid activated carbon for sorption of heavy metals from waste water. *Journal of Chem Pharm Res*. 2011;3(6):732-41.
- [51].Boulkrah H. Etude comparative sur l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire Magister: Université de Skikda. SKIKDA, 2008.
- [52].Bellir K, Lehocine MB, Meniai A-H. Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. *Desalination and Water Treatment*. 2013;51(25-27):5035-48.
- [53].Lasheen M, El-Sherif IY, Sabry DY, El-Wakeel S, El-Shahat M. Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinetics. *Desalination and Water Treatment*. 2015;53(13):3521-30.

Résumé :

L'objectif de cette étude consiste à préparer des charbons actifs à partir des noyaux de Genévrier afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux, notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination de colorant de bleu du méthylène).

Les charbons préparés ont été caractérisés par : Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), Point de charge nulle (pHpzc), le taux d'humidité, la masse volumique apparente et la masse volumique réelle ont été également déterminés.

L'influence de quelques paramètres tels que la température, le pH, le temps de contact ont été étudiés.

Les essais des études cinétiques et des isothermes d'adsorption ont aboutis à des résultats concluants, similaires aux valeurs des capacités d'adsorption du charbon actif commercial.

Mots clés : Adsorption, charbon actif, noyaux de Genévrier, colorant de bleu de méthylène, Isothermes, cinétiques.

Abstract :

The objective of this study consists in the preparation of activated coal from cores of juniper in order to obtain a product applicable in the treatment of water and in particular for the discoloration of the effluents used in the textile industry (removal of blue dye Of methylene). The activating agent used is (H_3PO_4).

The activated charcoal were characterized by: X-ray Diffraction (DRX) analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), zero point of charge (pHpzc), moisture content, bulk density and The actual density were also determined.

The influence of some parameters such as temperature, pH, contact time were studied.

The kinetic studies and the adsorption isothermal tests yielded conclusive results, similar to the adsorption capacity values of commercial activated carbon.

Key words: Adsorption, activated charcoal, juniper nuclei, methylene blue, isotherms, kinetics.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة التركيز على تحضير فحوم منشطه بواسطة نواة العرعر, للحصول على منتج يستعمل في تصفية المياه بالخصوص لإزالة الألوان المستعملة في المصانع النسيجية الفحوم المحضرة حددناها بواسطة انحراف أشعة مطيافية, الأشعة تحت الحمراء, نقطة الشحنة المعدومة, نسبة الرطوبة, الكتلة الحجمية الظاهرة و الكتلة الحجمية الحقيقية التي قمنا بدراستها. تأثير بعض العوامل من بينها الحرارة, الحموضة, وقت التلامس التي أيضا درسناها. تجارب الدراسات الحركية و امتزازات الامتصاص أعطتنا نتائج محصلة الكلمات الأساسية الامتصاص, فحم منشط, نواة العرعر, لون ازرق المثلين, امتزازات الحركية.

