



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté Des Science Exacte Et Des Science De La Nature De La Vie  
Sciences de la matière

## MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la matière  
Chimie  
Chimie du matériaux

Réf. : .....

---

Présenté et soutenu par :

BEN ABDALLAH ZOUBIR

HOUHOUNE MUSTAPHA

Le : samedi 26 juin 2021

# Valorisation des déchets agricoles par production du charbon actif

---

### Jury :

PR	BENAKCHA RACHID	MCB	Université Mohamed Khider -Biskra	Président
En	OUAKKAF AMIRA	MCB	Université Mohamed Khider -Biskra	Rapportrice
Ex	ABDESSALAM NOURA	MCA	Université Mohamed Khider- Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé laboratoire de Chimie et de Physique de la faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie de l'université Mohamed Khider Biskra.*

*Je tiens à remercier en premier lieu Professeur OUAKKAF AMIRA de nous avoir proposé et dirigé ce travail.*

*Je tiens à remercier les membres d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'exprime mes remerciements à tous les membres du laboratoire de Chimie et de Physique pour leur accueil chaleureux particulièrement Madame Hayete Benmachiche, chef service du laboratoire de chimie pour sa disponibilité, son aide,*

*Je tiens également à remercier les travailleurs de l'encre des sols et de la mécanique des sols de la Faculté de génie civil, et les doctorants de la faculté de génie civil et les doctorants en chimie des matériaux pour leur donner un coup de main.*

*Et un grand merci à Djeradi Farouk du Hall technologique pour son aide*

*Je remercie également tous les enseignants du département de science de matière*

*Enfin, Mes remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



## *Dédicace*

*C'est avec une grande humilité et un grand bonheur que je dédie ce travail de recherche à : celui qui m'a donné la vie pour tout ce qu'il a fait pour être ce que je suis aujourd'hui, mon père. Pour toute sa tendresse, son amour et son affection qui ont été une lumière et un soutien inestimables pour moi, ma mère. A mes frères et sœurs : Khawla, Hadjer, Noudjoud, Safa, mes neveux, Aïsha, Dhia El-Din, Loudjain, mes collègues, et tous ceux qui m'ont chaleureusement aidé et encouragé à terminer mon deuxième mémoire de maîtrise.*

*zoubir*





Dédicace

*Merci à Allah de m'avoir donné la santé, le courage et la capacité d'élaborer ce modeste travail et de me donner la patience d'aller jusqu'au bout.*

*Je dédie ce travail*

*A ma mère donne son encouragement et patience, pour moi aidé et se tenait près de moi.*

*Veuillez trouver en ce travail la consolation et le témoin de la patience et de l'amour ;*

*A mon enseignant Ouakkaf Amira*

*A mes camarades*

*A mes amies qui sont chères à mon coeur.*

*A tous ceux que j'aime, et à ceux qui m'aiment... de près ou de loin.*

*Mostafa*

## Résumé

Cette étude a pour objectif d'illustrer la valorisation des déchets agricoles et leur utilisation pour le traitement d'effluents chargés en polluants organique et de colorants. Tel que les noyaux de Rhamnus qui constituent des ressources abondantes est localement disponible.

La préparation du précurseur (charbon actif) par l'activation chimique en utilisant l'acide phosphorique suivi par la pyrolyse des noyaux de Rhamnus broyé augmente la concentration des groupements fonctionnels sur la surface du charbon qui résultent une bonne adsorption, on mis en évidence l'influence des paramètres opératoires à savoir la température de pyrolyse, et la taille des grains sur les caractéristiques de produits final.

En conclusion, cette étude nous a permis d'optimiser des conditions opératoires de préparation de charbons actifs à partir des résidus des noyaux de Rhamnus. Ces derniers pourraient être exploités en traitement des eaux usées contaminées par les colorants (bleu de méthylène) et /ou organique (phénol).

## Abstract

The aim of this study is to illustrate the recovery of agricultural waste and its use for the treatment of effluents loaded with organic pollutants and dyes. Like the Nbeg carrot which constitutes an abundant resource is available locally.

The preparation of the precursor (activated carbon) by chemical activation using phosphoric acid followed by the pyrolysis of the crushed Nbeg nuclei which increases the concentration of functional groups on the surface of the carbon which results in good adsorption, we let us show the influence of the operating parameters, namely the pyrolysis temperature, and the particle size distribution on the characteristics of the final products.

In conclusion, this study allowed us to optimize the operating conditions for preparing activated carbon from the residues of nbeg nuclei. The latter could be used in the treatment of wastewater contaminated with dyes (methylene blue) and / or organic (phenol).

## ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى إلقاء الضوء على استعادة المخلفات الزراعية واستخدامها في معالجة النفايات السائلة المحملة بالملوثات العضوية والأصبغ. مثل حبات النبق التي تشكل موارد وفيرة متاحة محلياً.

تحضير السلائف (الكربون المنشط) عن طريق التنشيط الكيميائي بحمض الفوسفوريك متبوعاً بالتحلل الحراري لنواة النبق المسحوق مما يزيد من تركيز المجموعات الوظيفية على سطح الكربون مما يؤدي إلى ادمصاص جيد ونسلط الضوء على تأثير عدة مؤثرات وهي درجة حرارة الكلسنة وحجم الحبوب على خصائص المنتجات النهائية .

في الختام سمحت لنا هذه الدراسة بتحسين ظروف التشغيل لإعداد الكربون المنشط من بقايا نوى النبق. يمكن استخدام هذا الأخير في معالجة المياه الملوثة بالأصبغ ( ازرق المثيلين) و / أو العضوية (الفينول).

# **Sommaire**

<b>Remerciements</b>	
<b>Dédicace</b>	
<b>Résumé</b>	<b>I</b>
<b>Sommaire</b>	<b>III</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>V</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>VI</b>
<b>Liste des abréviations</b>	<b>VII</b>
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>CHABITRE I : Etude Bibliographie</b>	
<b>I. L'Adsorption</b>	<b>4</b>
<b>I.1.Introduction</b>	<b>4</b>
<b>I.2.Définition de l'adsorption</b>	<b>4</b>
<b>I.2.1.Adsorption physique (Physisorption)</b>	<b>4</b>
<b>I.2.2.Adsorption chimique (Chimisorption)</b>	<b>5</b>
<b>I.3.La caractéristique physique d'adsorption</b>	<b>5</b>
<b>I.3.1.Nature de l'adsorbat</b>	<b>5</b>
<b>I.3.2.Surface spécifique de l'adsorbant</b>	<b>5</b>
<b>I.3.3.Porosité</b>	<b>5</b>
<b>I.3.4.PH</b>	<b>6</b>
<b>I.3.5.Polarité</b>	<b>6</b>
<b>I.3.6.Température</b>	<b>6</b>
<b>I.4.Les Différents Types d'adsorbants</b>	<b>6</b>
<b>I.5.Charbon actif</b>	<b>7</b>
<b>I.5.1.Définition</b>	<b>7</b>
<b>I.5.2.Principales voies de fabrication</b>	<b>8</b>
<b>I.5.3.Pyrolyse</b>	<b>8</b>
<b>I.5.4.Activation</b>	<b>8</b>
<b>I.5.4.1.L'activation chimique</b>	<b>9</b>
<b>I.5.4.2.L'activation physique</b>	<b>10</b>
<b>I.5.5.Oxydation</b>	<b>11</b>
<b>I.5.6.Les différentes formes de charbons actifs</b>	<b>11</b>
<b>I.5.6.1.Charbon actif en poudre (CAP)</b>	<b>11</b>
<b>I.5.6.2.Charbon actif en grain (CAG)</b>	<b>12</b>
<b>I.5.6.3.Charbon actif extrudé</b>	<b>12</b>
<b>I.6.Caractéristiques de surface d'un charbon activé</b>	<b>13</b>
<b>I.6.1.La surface spécifique</b>	<b>13</b>
<b>I.6.1.1.Les micropores</b>	<b>13</b>
<b>I.6.1.2.Les méso pores ou pores de transition</b>	<b>13</b>
<b>I.6.1.3.Les macropores</b>	<b>14</b>
<b>I.6.2.Les fonctions de surface</b>	<b>14</b>
<b>I.6.3.Les groupements de surface</b>	<b>15</b>



<b>I.7.Généralité sur l'isotherme d'adsorption</b>	<b>15</b>
<b>I.8.Modèles d'isothermes</b>	<b>16</b>
I.8.1.Modèle de Langmuir	16
I.8.2.Modèle de Freundlich	16
<b>I.9.Pollution des eaux par les colorants et les polluants organiques</b>	<b>17</b>
I.9.1.Exemples de polluants organiques : bleu de méthylène et phénol	18
<b>I.10.Méthodes de caractérisation et appareillages</b>	<b>18</b>
I.10.1.Spectroscopie infrarouge (FTIR)	19
I.10.2.La spectrométrie UV-visible	19
I.10.3.Microscopie électronique à balayage (MEB)	20
I.10.4.La méthode BET pour les mesures de surface	22
<b>Références</b>	<b>24</b>
<b>CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et caractérisation des matériaux</b>	
<b>II.1.Introduction</b>	<b>29</b>
<b>II.2.Le fruit du Rhamnus (Sidra)</b>	<b>29</b>
<b>II.3.Méthodologie de travail</b>	<b>30</b>
II.3.1.Préparation du charbon actif à partir des noyaux de Rhamnus (Sidra)	30
II.3.2.Lavage du noyau du Rhamnus (Sidra)	32
II.3.3.Broyage et tamisage	32
<b>II.4.Activation chimique</b>	<b>33</b>
<b>II.5.Pyrolyse</b>	<b>33</b>
<b>II.6.Caractérisation de la matière première et du charbon actif</b>	<b>34</b>
II.6.1.Le rendement de synthèse des charbons actifs	34
II.6.2.Le « Burn-off »	35
II.6.3.Détermination du taux d'humidité	35
II.6.4.Détermination de la densité apparente	36
<b>II.7.Caractérisation par FTIR</b>	<b>37</b>
II.7.1.Spectre infrarouge du matériau brut	37
II.7.2.Spectres FTIR AP, BP (400°C.500°C.600°C)	38
II.7.3.Spectres FTIR du CP (400°C.500°C.600°C)	39
<b>II.8.Etude l'adsorption d'un polluant sur charbon actif</b>	<b>40</b>
II.8.1.Etude de l'adsorption d'un colorant organique modèle : bleu de méthylène	40
II.8.2.Etude de l'adsorption d'un polluant organique modèle : phénol	43
II.8.3.La quantité de polluant adsorbée	46
<b>Références</b>	<b>51</b>
<b>Conclusion Générale</b>	<b>53</b>

<b>Liste des figures</b>	
<b>Figure I.1: Modèle de l'USB.</b>	<b>9</b>
<b>Figure I.2: Représentation de la microstructure d'un charbon actif.</b>	<b>11</b>
<b>Figure I.3: Charbon actif en poudre.</b>	<b>12</b>
<b>Figure I.4: Charbon actif en grain.</b>	<b>12</b>
<b>Figure I.5: Charbon actif extrudé.</b>	<b>13</b>
<b>Figure I.6: Représentation de la structure de pores d'un charbon actif.</b>	<b>14</b>
<b>Figure I.7: Structure des fonctions de surface acides sur le charbon actif.</b>	<b>14</b>
<b>Figure I.8: Structure des fonctions de surface basiques sur le charbon actif.</b>	<b>15</b>
<b>Figure I.9: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.</b>	<b>15</b>
<b>Figure I.10: Structure chimique du bleu de méthylène et de phénol.</b>	<b>19</b>
<b>Figure I.11: Principe de la Spectrophotométrie infrarouge FTIR.</b>	<b>19</b>
<b>Figure I.12: Schéma du Spectroscopie UV-visible.</b>	<b>20</b>
<b>Figure I.13: Microscopie électronique à balayage (MEB).</b>	<b>21</b>
<b>Figure I.14: La méthode BET pour les mesures de surface.</b>	<b>22</b>
<b>Figure II.1: Arbre de Rhamnus.</b>	<b>29</b>
<b>Figure II.2: Les fruits de Rhamnus (Sidra).</b>	<b>30</b>
<b>Figure II.3: Noyau des fruits Rhamnus.</b>	<b>30</b>
<b>Figure II.4: Protocole de fabrication du charbon actif.</b>	<b>31</b>
<b>Figure II.5: Les noyaux lavés.</b>	<b>32</b>
<b>Figure II.6: Étuve (Heraeus).</b>	<b>32</b>
<b>Figure II.7: Un broyeur type (Retsch).</b>	<b>32</b>
<b>Figure II.8: Tamis (mettler PM200).</b>	<b>32</b>
<b>Figure II.9: Les matériaux bruts imprégnés.</b>	<b>33</b>
<b>Figure II.10: Échantillon dans un four (Nabertherm).</b>	<b>33</b>
<b>Figure II.11: Charbon actif préparé.</b>	<b>33</b>
<b>Figure II.12: Spectre infrarouge du matériau brut GNR.</b>	<b>37</b>
<b>Figure II.13: Spectres FTIR du AP (400°C et 500°C et 600°C).</b>	<b>38</b>
<b>Figure II.14: Spectres FTIR du BP (400°C et 500°C et 600°C).</b>	<b>38</b>
<b>Figure II.15: Spectres FTIR du CP (400°C et 500°C et 600°C).</b>	<b>39</b>
<b>Figure II.16: Solution mère et solutions filles du bleu de méthylène.</b>	<b>40</b>
<b>Figure II.17: Courbe d'étalonnage du BM en solutions aqueuses à 665nm.</b>	<b>41</b>
<b>Figure II.18: Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM sur les charbons actifs.</b>	<b>42</b>
<b>Figure II.19: Solutions mère et filles de phénol utilisées pour la courbe d'étalonnage.</b>	<b>44</b>
<b>Figure II.20: Courbe d'étalonnage de phénol.</b>	<b>44</b>
<b>Figure II.21: Influence du temps de contact sur l'adsorption du phénol sur les charbons actifs.</b>	<b>45</b>
<b>Figure II.22: Rendement d'adsorption du BM sur les adsorbants étudiés.</b>	<b>48</b>
<b>Figure II.23: Rendement d'adsorption du phénol sur les adsorbants étudiés.</b>	<b>48</b>

<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Tableau I 1: Les différents types d'adsorbants.</b>	<b>10</b>
<b>Tableau I 2: Les formes linéaire des isothermes de Langmuir et Freundlich.</b>	<b>17</b>
<b>Tableau II 1: Rendements de synthèse des charbons actifs.</b>	<b>34</b>
<b>Tableau II 2: Perte de masse (Burns-off) du charbon actif.</b>	<b>35</b>
<b>Tableau II 3: Teneur en humidité du charbon actif.</b>	<b>36</b>
<b>Tableau II 4: Masse volumique apparente du charbon actif.</b>	<b>36</b>
<b>Tableau II 5: Bandes caractéristiques du spectre infrarouge du GRN.</b>	<b>37</b>
<b>Tableau II 6: Bandes caractéristiques du spectre infrarouge CP.</b>	<b>39</b>
<b>Tableau II 7: Absorbances et concentrations des solutions filles de bleu de méthylène.</b>	<b>41</b>
<b>Tableau II 8: Adsorptions et concentrations correspondantes des solutions filles de phénol.</b>	<b>41</b>
<b>Tableau II 9: Quantité adsorbée et Rendement d'absorption du BM sur les charbons actifs.</b>	<b>44</b>
<b>Tableau II10: Quantité adsorbée et Rendement d'absorption du phénol sur charbon actifs.</b>	<b>47</b>

### Liste des abréviations

**CA : Le charbon actif**

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : Acide phosphorique**

**BM : Bleu de méthylène**

**GRN : A gros grain**

**AP: Charbon actif fin (0.4 ; 0.5mm) avec de l'acide phosphorique (400°C.500°C.600°C)**

**BP : Charbon actif grain (0.5 ; 2mm) avec de l'acide phosphorique (400°C.500°C.600°C)**

**CP : Charbon actif fin (0.1; 0.4mm) avec de l'acide phosphorique (400°C.500°C.600°C)**

# **Introduction générale**



Depuis le début de l'humanité, les colorants ont de nombreuses applications dans différents domaines tels que la teinture et l'impression sur des fibres et des tissus de toutes sortes, la coloration des aliments, les colorants à usage médicinal et cosmétique... Les problèmes de pollution par ces colorants organiques prennent de plus en plus des ampleurs alarmantes et ce, suite au rythme spectaculaire des activités industrielles.

Le traitement des eaux est indispensable pour la préservation de notre environnement. Il permet de limiter l'impact des diverses pollutions liées à l'activité humaine.

L'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination des différents polluants. Il s'agit d'un phénomène de surface connu sous le nom de concentration accrue d'un élément spécifique dans la surface.

Cette demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication d'un nouveau matériau appelé charbon actif à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. L'élaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

Les charbons activés furent les premiers matériaux adsorbants utilisés industriellement en 1794 pour la décoloration du sirop de sucre en Angleterre. Depuis lors, de nombreux travaux de recherches se sont succédé en vue d'augmenter les performances d'adsorption de ce genre de matériaux. Il convient de citer dans ce cas le premier produit conventionnel CHANEY développé en 1923. En 1992, la production en Europe et en Amérique du Nord s'est élevée à 500000 tonnes.

Les propriétés des charbons actifs dépendent du processus d'activation et de la nature des matériaux sources. De plus, dans les deux processus d'activation physique et chimique, la connaissance des différentes variables est très importante dans le développement de la porosité des carbones. Les capacités d'adsorption élevées des charbons actifs sont liées à des propriétés telles que la surface, le volume des pores et la porosité.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé le noyau de Rhamnus (Nbg), qui est un déchet naturel d'origine agricole, qui est abondamment présent. Nous avons pris une quantité de produit Rhamnus (Nbg) disponible à Bouzina, province de Batna, au cours de la période (2020-2021).

Le présent mémoire commence par une introduction générale, et comporte deux principaux chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption. Le chapitre termine par l'explication des différentes techniques utilisées durant ce travail.

Le second chapitre (expérimental), est consacré à l'aspect fondamental de ce travail, et d'étudier en profondeur la transformation des noyaux de Rhamnus en charbon activés chimiquement, à savoir la caractérisation de nos précurseurs d'adsorption qui est ensuite ponctuée par l'application sur l'adsorption dans des solutions aqueuses de bleu de méthylène et de phénol.

Enfin, Nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

# **CHAPITRE I : Etude Bibliographique**

## **I.L'Adsorption**

### **I.1.Introduction**

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour le traitement des effluents contenant des colorants de textile. En effet, l'adsorption de ce type colorant sur la phase solide est largement utilisée en raison de sa facilité d'emploi. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [1].

### **I.2.Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat [1]. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbant, il y a adsorption. L'adsorption est la fixation des molécules sur les surfaces des adsorbants selon divers processus qui peuvent être physique (physisorption) et/ou chimique (Chimisorption). Le processus inverse de l'adsorption est appelé désorption. [1].

#### **I.2.1.Adsorption physique (Physisorption)**

L'adsorption physique est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparative étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'interaction des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules d'adsorbants et celles de l'adsorbat. Le déplacement de l'équilibre dans le sens de l'adsorption est favorisé.

Aux basses températures. Les énergies d'interaction mises en jeu, qui sont de l'ordre de (30 à 40 (kJ/mol)). L'adsorption physique le résultat d'interactions physiques de types Van der Waals ou forces de London, des forces polaires résultant d'un champ

électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface [2].

### **I.2.2. Adsorption chimique (Chimisorption)**

La Chimisorption résulte d'une interaction chimique qui se manifeste par un transfert électronique sous forme de liaison ionique ou covalente entre les molécules adsorbées et le groupement fonctionnel de l'absorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte (entre 40 et 200 (kJ/mol)) que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est irréversible. Cette réaction chimique provoque alors la formation d'un nouveau type de composé à la surface de l'absorbant [3]. Ce type d'adsorption est rencontré lors des réactions catalytiques à la surface du solide et lors du stockage de substances par immobilisation chimique des polluantes performances de composés moins solubles. Ainsi, ce type d'adsorption met en jeu une enthalpie de transformation élevée. Dans ce cas la désorption du produit adsorbé est difficile et nécessite des procédés onéreux à cause de la formation de liaison forte entre l'adsorbat et l'adsorbant.

### **I.3. La caractéristique physique d'adsorption**

**- L'équilibre d'adsorption adsorbant -adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :**

#### **I.3.1. Nature de l'adsorbat**

D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de TRAUBE, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [4].

#### **I.3.2. Surface spécifique de l'adsorbant**

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [5].

#### **I.3.3. Porosité**

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [6].



#### **I.3.4.PH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [5].

#### **I.3.5.Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [7].

#### **I.3.6.Température**

L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle (5-20 °C).

### **I.4.Les Différents Types d'adsorbants**

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement des eaux pour les techniques de l'adsorption.

**Tableau I 1:** Les différents types d'adsorbants.

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthodes d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	Charbon ou matériau végétal	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Préparé par pyrolyse.</li> <li>-Plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement.</li> </ul>
Les zéolites	-Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ . (M est un métal alcalin ou alcalinoterreux, $n \geq 1$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cristaux de synthèse.</li> <li>- Plus de 100 espèces.</li> <li>- différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.</li> </ul>
Les alumines activées	$Al_2O_3, 0,5 H_2O$ .	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Produit de synthèse.</li> <li>- Surface couverte de groupement Al OH.</li> <li>- Adsorption préférentielle par liaison hydrogène.</li> <li>- Adsorbant amorphe, moyennement polaire et hydrophiles.</li> <li>- Surface spécifique 150 à 300 (<math>m^2/g</math>).</li> </ul>
Les gels de silice	$(SiO_2)_n, (H_2O)_x$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Procédé hydrothermale, (formation du <math>[Si(OH)_4]</math> puis polycondensation progressive)</li> <li>- Surface couverte de groupements Si OH.</li> <li>Adsorption préférentielle par liaison hydrogène.</li> <li>- Surface spécifique 350 à 800 (<math>m^2/g</math>).</li> </ul>
Les argiles activées	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Produit naturel, utilisés surtout pour le séchage.</li> <li>- Structure cristalline différente de celle des zéolithes.</li> </ul>

## **I.5.Charbon actif**

### **I.5.1.Définition**

Les charbons actifs sont des matériaux adsorbants constitués essentiellement de matières carbonées. Ils sont dotés d'une porosité très développée qui leur donne la propriété d'adsorber, c'est à dire de fixer sur sa surface de nombreuses molécules [8]. Cette caractéristique est due à des millions des micropores créés lors de sa fabrication [9]. Les charbons actifs se caractérisent en général par une grande surface spécifique pouvant dépasser ( $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) avec des volumes poreux très importants [10].

Cette porosité, ainsi que la nature chimique de la surface permettent d'adsorber certains composés de manière préférentielle, dans une phase liquide ou gazeuse [11]. Aussi, ils peuvent être obtenus à partir de tout type de matériaux solides à base de carbone qui peuvent être d'origines végétale ou minérale (houille, coke, tourbe [12]). Actuellement, les récentes études sont orientées vers l'exploitation de la voie végétale par la conversion des déchets organique, et cela pour plusieurs raisons (environnement et la disponibilité de la matière première).

### **I.5.2.Principales voies de fabrication**

Plusieurs chercheurs ont étudié la fabrication de cet adsorbant à partir d'une variété de matériaux végétaux. Il peut être préparé à partir des plusieurs types de matières premières telles le bois [13], la lignine, la bagasse], la coque de noix de coco, la coque d'amande [14], les noyaux d'olives [15], la pulpe de pommes [16], les noyaux de dattes [17], les noyaux de jujube sauvages [18], le marc de café [19] et les noyaux d'abricots [20].

### **I.5.3.Pyrolyse**

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre ( $400$  et  $1000^\circ\text{C}$ ). Les hétéros atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone, accompagnés d'une perte de masse du matériau obtenu par rapport à la masse initiale du précurseur. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire [21]. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé .les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement de la pyrolusite sont :

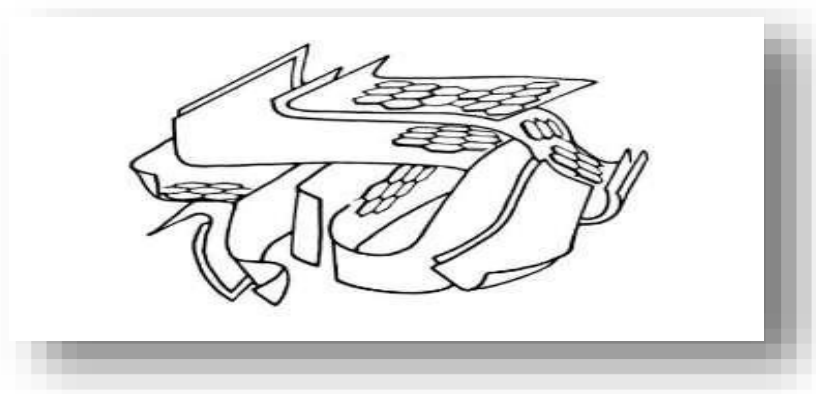
- La vitesse du chauffage du four.

- La température finale de pyrolyse.
- Le temps de résidence dans le four.
- La nature du matériau du départ.

Par contre, le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

#### **I.5.4.Activation**

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [22], L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne décomposé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type Graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.



**Figure I.1:** Modèle de l'USB [23].

##### **I.5.4.1.L'activation chimique**

Est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que KOH,  $ZnCl_2$  et  $H_3PO_4$  qui favorisent la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape ou en deux étapes séparées. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation; plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [24]. La texture du matériau est aussi dépend du temps de palier de maintenu en température.

➤ **Activation chimique par l'agent activant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :**

L'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est largement utilisé dans l'activation de diverses formes de biomasse. Quelques études sur l'activation avec l'acide phosphorique sont illustrées **dans le tableau** : Comparaison des propriétés fonctionnelles et structurales du charbon actif préparé à partir de différents déchets agricoles et Activation avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Précurseur	$t$ (h)	$T$ (°C)	IR (g/g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_t$ (cm <sup>3</sup> /g)	rendement (%)	$q^{max}$ (mg/g)	Adsorbat	Références
<b>noyaux de dattes</b>	1.2	450	3	952	1.380	41	455	Blue de Méthylène	[25]
<b>Eucalyptus</b>	1	500	1	1239	1.109	26	424	Blue de Méthylène	[26]
<b>Vétiver rots</b>	1	600	1	1272	1.190	48	394	Blue de Méthylène	[27]
<b>Marc de café</b>	1	450	1.8	925	0.718	/	367	Blue de Méthylène	[28]
<b>noyaux de pêche</b>	2	500	0.4	1393	0.689	41.8	362	Blue de Méthylène	[29]
<b>Grain de coton</b>	1.5	450	2	584	0.298	29.8	250	Blue de Méthylène	[30]
<b>Noyaux d'olive</b>	1	600	1.5	1335	0.625	/	183.3	Blue de Méthylène	[31]
<b>paille de riz</b>	2	450	1	522	0.550	51.8	109.1	Blue de Méthylène	[32]
<b>Marc de café</b>	1	600	1	1003	0.618	/	46.95	Cadmium	[33]
<b>Pulpe de pomme</b>	1	500	3	1094	1.096	55.7	27.53	Plomb	[34]
<b>Grain de persan mesquine</b>	2	600	1	1243	0.651	/	273	Plomb	[35]
<b>Coquille de Wallut</b>	1.12	500	2	789	0.304	80	0.079	Zinc	[36]

$t$  temps d'adsorption,  $T$  température d'activation,  $IR$  Taux d'imprégnation IR,  $S_{BET}$  BET surface spécifique,  $V_t$  volume total des pores,  $q_{max}$  capacité d'adsorption maximum.

#### I.5.4.2.L'activation physique

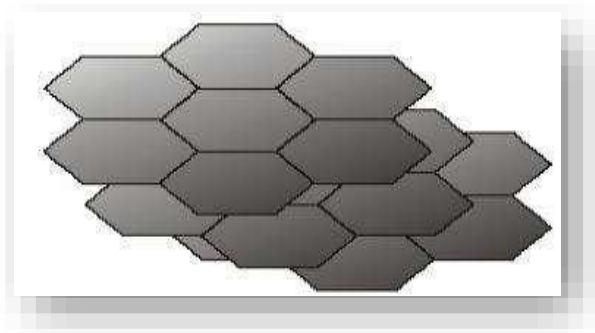
Consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux tel que le dioxyde du carbone et la vapeur d'eau. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse



température, la cinétique d'activation est faible et le processus conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [37].

### **I.5.5.Oxydation**

La structure et la nature chimique d'un charbon activé, évoluent au long des processus de carbonisation et d'activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers (400 °C), avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température, facilite le réarrangement de la matière organique, et conduit à une structure poreuse [26]. Ce qui provoque une compression sur les parois des différents pores, et par conséquent diminue leur volume. Au-delà de (1000 °C), on aboutit à une structure cristalline de type graphitique. En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés, est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, turbo statique, est appelée « noir de carbone » (Figure I.2).



**Figure I.2:** Représentation de la microstructure d'un charbon actif.

### **I.5.6.Les différentes formes de charbons actifs**

Le charbon actif est principalement disponible sous deux formes différentes, en poudre ou en grain. Il existe un troisième type de CA appelé Charbon actif extrudé.

#### **I.5.6.1.Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre prend la forme de grains de taille comprise entre (10 et 50  $\mu\text{m}$ ). Sous cette forme, il s'utilise souvent pour le traitement de l'eau et du gaz. Dans le

premier cas, il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [38].



**Figure I.3 :** Charbon actif en poudre.

#### **I.5.6.2.Charbon actif en grain (CAG)**

La forme du CAG est irrégulière et sa taille est comprise entre (0.2 – 5 mm). Il est majoritairement utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique des eaux, mais il est également appliqué au traitement des gaz.



**Figure I.4:** Charbon actif en grain.

#### **I.5.6.3.Charbon actif extrudé**

Il prend la forme de cylindre et sa taille est comprise entre (0.8 et 5 mm). Il est plutôt utilisé pour traiter les gaz.



**Figure I.5** : charbon actif extrudé.

## **I.6.Caractéristiques de surface d'un charbon activé**

Diverses techniques permettent d'analyser la texture du charbon actif et des solides poreux en général, on cite : la chromatographie gaz–solide , les rayons X, la microscopie électronique, la prosimètre au mercure, etc. On rend compte de cette texture par deux paramètres : la surface spécifique et la distribution poreuse.

### **I.6.1.La surface spécifique**

Ou aire massique ( $m^2/g$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend donc la surface externe et la surface interne d'un adsorbant

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leurs volumes massiques ( $cm^3/g$ ), leurs rayons ( $A^\circ$ ) et leurs surfaces ( $cm^2$ ). Ils sont généralement classés en trois catégories .

#### **I.6.1.1.Les micropores**

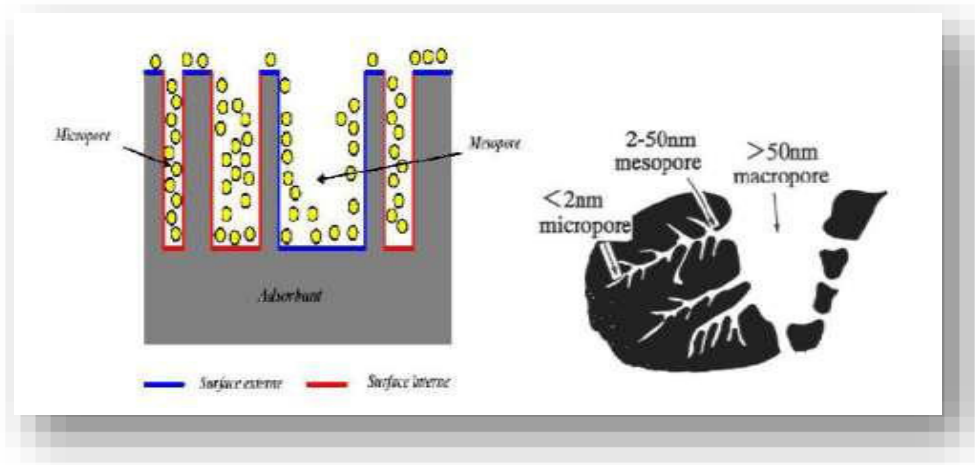
Ils ont des rayons de ( $5 \text{ à } 20 A^\circ$ ), des volumes poreux de ( $0,2 \text{ à } 0,6 (cm^3/g)$ ) et des surfaces spécifiques de ( $600 \text{ à } 1500 (m^2/g)$ ).

#### **I.6.1.2.Les méso pores ou pores de transition**

Ils ont des rayons de ( $20 \text{ à } 500 A^\circ$ ), des volumes poreux de ( $0,02 \text{ à } 0,1 (cm^3/g)$ ), des surfaces spécifiques de ( $20 \text{ à } 70 (m^2/g)$ ) et constituent en moyenne 5% de la surface totale.

### I.6.1.3. Les macropores

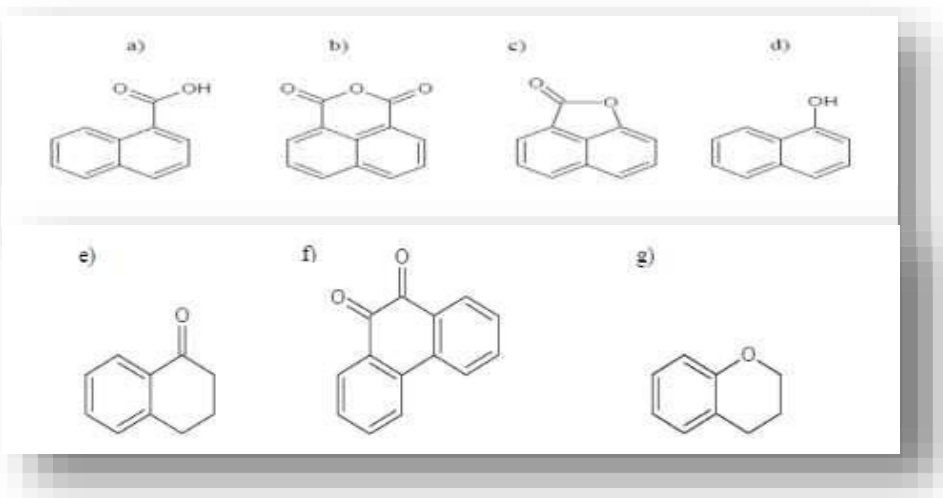
Ils ont des rayons de (500 à 2000 Å), certains jusqu'à (20000 Å), des volumes poreux de (0,2 à 0,8 cm<sup>3</sup>/g) et des surfaces spécifiques faibles comprises entre (0,5 et 2 (m<sup>2</sup>/g)). Ces macropores jouent le rôle de couloirs de passage pour les molécules du soluté, vers les mésopores et les micropores (Figure I.6) [37].



**Figure I.6:** Représentation de la structure de pores d'un charbon actif.

### I.6.2. Les fonctions de surface

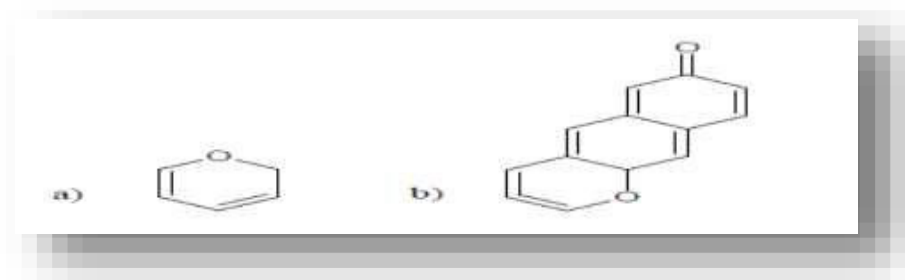
Pour réaliser l'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif, la méthode de Boehm est couramment utilisée. Selon Boehm, les fonctions acides de surface (Figure I.7) sont (a) (Ph-COOH) l'acide carboxylique, (b) {Ph-(C=O-O-O=C)} l'anhydride carboxylique, (c) (Ph-C=OO-Ph') fonction lactone (d), (Ph-OH) phénol (e), (Ph-C=O) carbonyle (f) (O=Ph=O) quinone et (g) (Ph (-O-) Ph) éther (xanthine) [39].



**Figure I.7:** Structure des fonctions de surface acides sur le charbon actif.

### I.6.3. Les groupements de surface

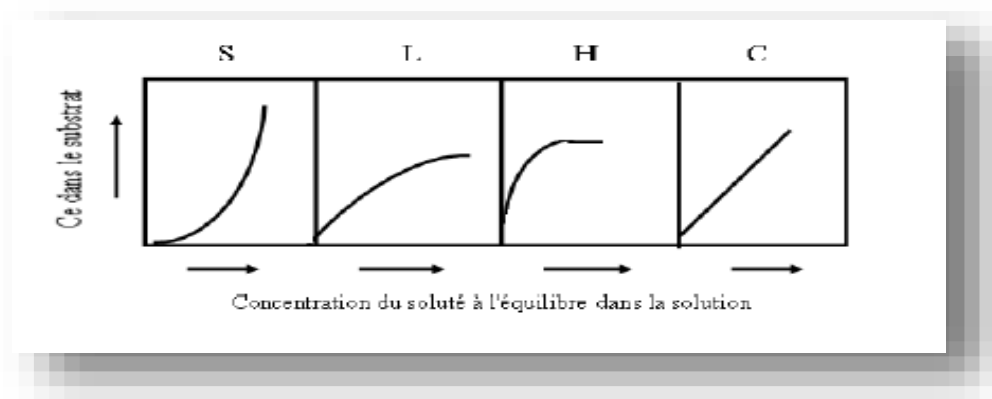
Basiques identifiés dans la littérature jusqu'à présent sont le chromée (a), les pyrènes et les graphèmes (b) (Figure I. 8). La méthode de Boehm est couramment utilisée pour réaliser l'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif [38].



**Figure I.8:** Structure des fonctions de surface basiques sur le charbon actif.

### I.7. Généralité sur l'isotherme d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbé ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donnée à une température constante [13].



**Figure I.9:** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [40].

## I.8.Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

### I.8.1.Modèle de Langmuir

Langmuir [41] fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gas adsorbé et sa pression d'équilibre.

Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface. L'isotherme peut être modélisée par l'Equation:

$$Q_e = \frac{q_{max} \times K C_e}{1 + K C_e}$$

- $Q_e$  est la quantité adsorbée par masse d'adsorbant en (mol/kg) de charbon actif.
- $C_e$  est la concentration à l'équilibre dans la phase fluide en ( $\text{mol}^{-3}$ )
- $K$  est une constante qui décrit l'énergie d'adsorption, c'est la constante de Langmuir ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Elle dépend de la température et donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée et plus l'affinité est forte.
- $q_{max}$  est la quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption (mol/kg) CA.

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes

- ❖ L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche
- ❖ Tous les sites d'adsorption énergétiquement équivalents et la surface est uniforme
- ❖ Une seule molécule peut s'adsorber par un site
- ❖ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. On écrit les équations de la variation du taux de recouvrement des sites d'adsorption en fonction du temps Lors de l'adsorption et lors de la désorption.

### I.8.2.Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich [29] repose sur l'équation empirique que suivante :

$$Q_e = K C_e^{\frac{1}{n}}$$

• **K** Capacité d'adsorption.

• **n** : Constante dépendant de la constante énergétique de distribution numérique désistes.

Les constantes K et n dépendent de la nature du soluté et du charbon actif utilisé  
 Cette isotherme présente une singularité lorsque ( $n < 1$ ) : sa pente à l'origine est infinie [30]. Des développements de l'équation (1) et (2) conduisent à des formes linéaires de ces isothermes.

**Tableau I 2:** Les formes linéaire des isothermes de Langmuir et Freundlich [42].

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
<b>Langmuir1</b>	$\frac{qe}{qm} = \frac{K1Ce}{1+K1Ce}$	$\frac{1}{qe} = \frac{1}{Ce qm K1} + \frac{1}{qm}$	$\frac{1}{qe}$ Vs $\frac{1}{Ce}$
<b>Langmuir2</b>	$\frac{qe}{qm} = \frac{K1Ce}{1+K1Ce}$	$\frac{ce}{qe} = Ce \frac{1}{qm} + \frac{1}{qm K1}$	$\frac{ce}{qe}$ Vs $Ce$
<b>Langmuir3</b>	$\frac{qe}{qm} = \frac{K1Ce}{1+K1Ce}$	$Q e = \frac{qe}{ce K1} + q m$	$Q e$ Vs $\frac{qe}{ce}$
<b>Langmuir4</b>	$\frac{qe}{qm} = \frac{K1Ce}{1+K1Ce}$	$\frac{qe}{ce} = -qe K1 + qm K1$	$\frac{qe}{ce}$ Vs $\frac{1}{qe}$
<b>Langmuir5</b>	$\frac{qe}{qm} = \frac{K1Ce}{1+K1Ce}$	$\frac{1}{ce} = K1 qm \frac{1}{ce} - K1$	$\frac{1}{ce}$ Vs $\frac{1}{qe}$
<b>Freundlich</b>	$Q e = Kf Ce$	$\ln qe = \ln Kf + n \ln ce$	$\ln qe$ Vs $\ln ce$

### I.9. Pollution des eaux par les colorants et les polluants organiques

Le secteur textile fait partie des six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. Le traitement des eaux polluées par ces types de polluants est donc devenu une priorité dans notre monde moderne. Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination des polluants réfractaires aux traitements biologiques sont des méthodes physiques de transfert de masse : en général, la floculation et l'adsorption sur charbon actif. Mais, d'une part, ces méthodes déplacent simplement la pollution dans les grandes quantités de boues ainsi créées et, d'autres parts, elles ne sont pas suffisamment actives pour résoudre les problèmes liés à la coloration. La coagulation et la floculation sont, par ailleurs, inefficaces en ce qui concerne les colorants basiques, et la récupération des colorants de cuve par adsorption sur charbon actif est médiocre.

C'est pourquoi les méthodes physiques sont remplacées par des procédés chimiques de destruction. Ces derniers sont basés sur l'oxydation des colorants par des agents chimiques qui sont généralement des systèmes générateurs de radicaux libres, en particulier du radical hydroxyle. Malgré leur rapidité, les méthodes chimiques se sont avérées peu efficaces compte tenu des normes exigées sur les rejets. Ces méthodes ne sont pas universelles pour tous les colorants, elles sont très coûteuses et chargent les rejets finaux en nombreux sous-produits chimiques de réaction. Il apparaît donc intéressant de mettre au point des traitements alternatifs, notamment par voie biologique, qui ont l'avantage d'être moins coûteux, moins polluants et plus efficaces car plus spécifiques. Les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants. Nous prendrons soin d'évoquer à la fois leurs avantages et leurs inconvénients vis-à-vis du traitement des colorants [18].

#### **I.9.1.Exemples de polluants organiques : bleu de méthylène et phénol**

- **Le bleu de méthylène** est un colorant cationique d'indice, sa formule est ( $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ) et sa masse molaire est de 319.85 (mol/g). C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne dont la dose totale administrée ne doit dépasser (7 mg/kg) [18].
- **Le phénol** est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. La présence du phénol et de ses dérivés dans l'environnement provient des eaux usées rejetées par diverses industries telles que les raffineries d'huiles et du pétrole, les usines chimiques, les manufactures d'explosifs, de production de résines phénoliques [18].

Selon les normes américaines, la législation française, et le comité des experts de l'OMS la concentration limite du phénol est de l'ordre de (ppm) ou ( $mg \cdot l^{-1}$ ) pour les eaux de rejets (figure I.10).



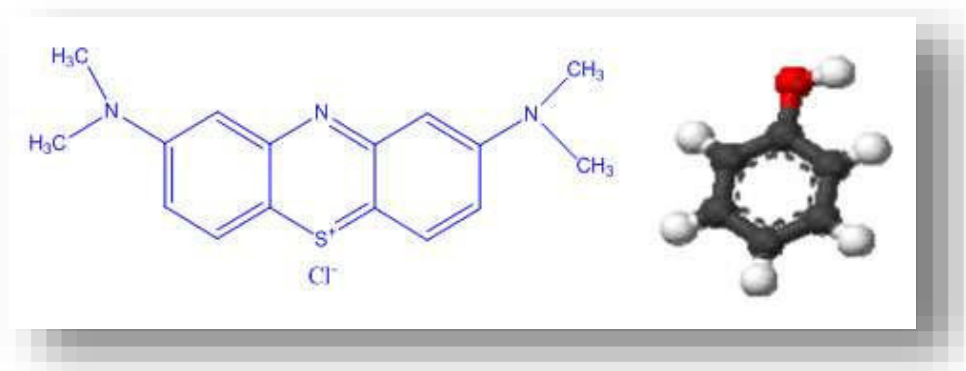


Figure I.10: Structure chimique du bleu de méthylène et de phénol.

## I.10.Méthodes de caractérisation et appareillages

### I.10.1.Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les techniques de spectroscopie Infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge [43].

L'appareil utilisé est le spectromètre à transformée de Fourier **FTIR-Shimizu 8400S** (figure I.11), dont l'étendue est située entre (400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les échantillons doivent être conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr.

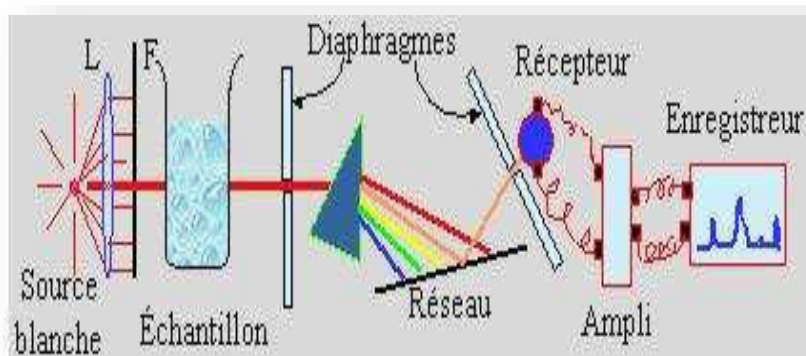


Figure I.11: Principe de la Spectrophotométrie infrarouge FTIR.

### I.10.2. La spectrométrie UV-visible

La spectrométrie UV-VIS est l'une des plus anciennes techniques instrumentales d'analyse et sert de base à un certain nombre de méthodes idéales pour la détermination des quantités micro et semi-micro d'analytes dans un échantillon.

Les résultats du spectre UV-VIS de l'interaction du rayonnement électromagnétique dans la région UV-VIS avec des molécules, des ions ou des complexes. Elle constitue la base de l'analyse des différentes substances telles que, inorganique, organique et biochimiques [44].

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de B er-Lambert dont laquelle l'absorbance  $A$  est proportionnelle au coefficient d'adsorption sp ecifique ( $k$ ), au trajet optique ( $L$ )   la concentration ( $C$ ) [44].

La loi de B er-Lambert s'exprime comme suit:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot L$$

$A$  : Absorbance de la solution (sans unité)

$I_0$  : L'intensité du faisceau émergent

$I$  : L'intensité du faisceau incident

$C$  : Concentration molaire de l'absorbante (mol/l)

$L$  : L'épaisseur de la cuve (cm)

$\epsilon$  : Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm)

L'appareil utilisé est spectromètre UV-VIS lambda 25-Perkin Elmer (Figure I.12)

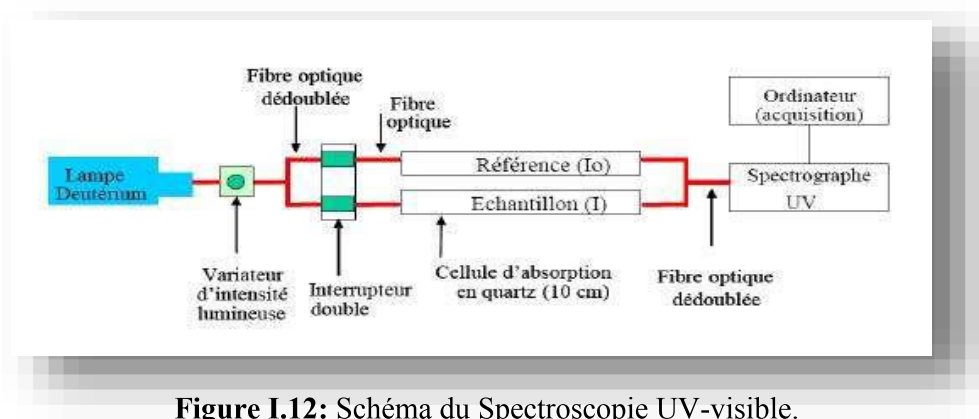


Figure I.12: Schéma du Spectroscopie UV-visible.

### I.10.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière (figure I.13), capable de produire des images de la surface d'un échantillon [43].

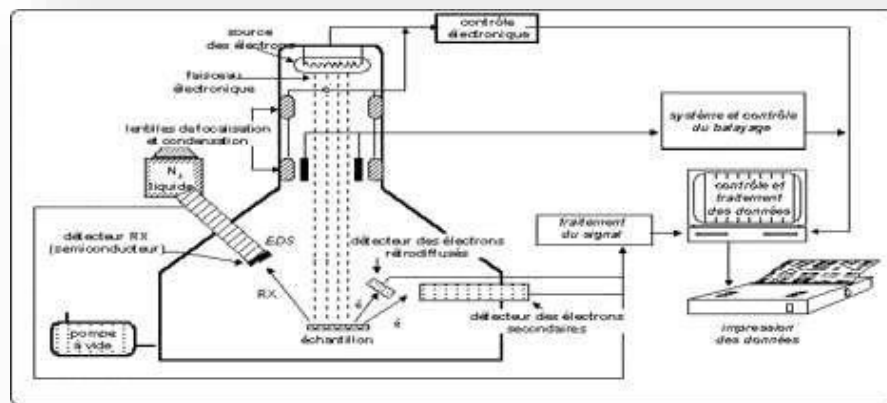
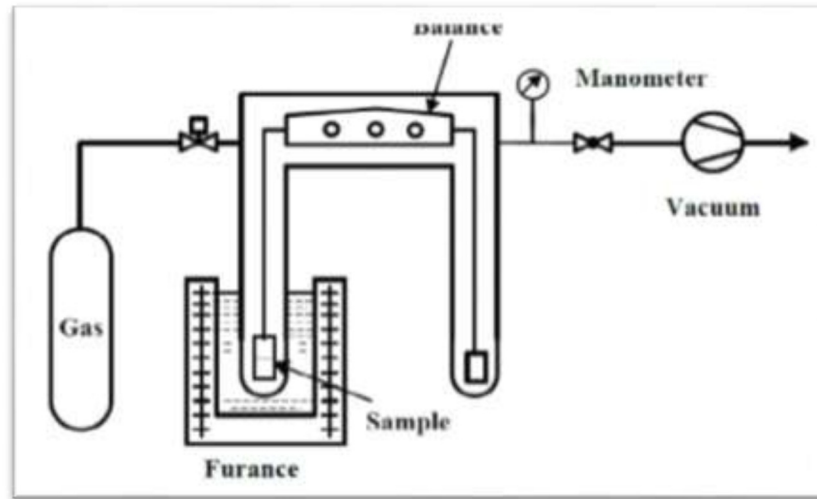


Figure I.13 : Microscopie électronique à balayage (MEB)

### I.10.4. La méthode BET pour les mesures de surface

La méthode BET utilise une mesure de la physisorption d'un gaz pour déterminer une valeur de "l'aire surfacique" d'un échantillon. Les molécules du gaz peuvent pénétrer entre les particules et dans tous les pores, fissures et dans la texture de surface, pour obtenir une mesure de la surface microscopique de l'échantillon. Très souvent, l'échantillon est en forme d'une poudre ou des granulés, et le résultat est cité en aire par unité de masse, ou aire massique [43].



**Figure I.14:** La méthode BET pour les mesures de surface.

# Références

- [1] B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt, Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides, *Chemical Reviews*, 96 (1996) 3327-3350.
- [2] K.S. Sing, Physisorption of nitrogen by porous materials, *Journal of Porous Materials*, 2 (1995) 5-8
- [3] J. Han, W. Qiu, J. Hu, W. Gao, Chemisorption of estrone in nylon microfiltration membranes: Adsorption mechanism and potential use for estrone removal from water, *Water research*, 46 (2012) 873-881
- [4] M. Franz, H.A. Arafat, N.G. Pinto, Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon, *Carbon*, 38 (2000) 1807-1819
- [5] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press 2013
- [6] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.-P. Jiang, N. Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chemical Engineering Journal*, 157 (2010) 348-356
- [7] F. Edeline, L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux, Ed. Cebedoc Sprl, Liège, DOI (1998).
- [8] W.J. Masschelein, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Cebedoc 1996
- [9] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, C. Moreno-Castilla, Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones, *Microporous and mesoporous materials*, 92 (2006) 64-70
- [10] M. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review, *Advances in colloid and interface science*, 143 (2008) 48-67.
- [11] A. Ahmad, B. Hameed, A. Ahmad, Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon: Optimization study, *Journal of Hazardous materials*, 170 (2009) 612-619
- [12] C. Zhang, Q. Qiao, J.D. Piper, B. Huang, Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods, *Environmental Pollution*, 159 (2011) 3057-3070.
- [13] Z.A. Al-Othman, R. Ali, M. Naushad, Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 184 (2012) 238-247.
- [14] W. Ji, T. Yang, S. Ma, W. Ni, Heavy metal pollution of soils in the site of a retired paint and ink factory, *Energy Procedia*, 16 (2012) 21-26.

- [15] Naib.N. (2006), étude du procédé d'adsorption du phénol sur charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expériences, mémoire de magister ; Université mouloud mammeri de tizi -ouzou
- [16] E.a.Iniesta,F.Snchez,A.N.Garca,A.Marcilla,Influence of the holding temperature of the first heating step in a two-heating step carbonisation process on the properties of chars and activated carbons from almond shells, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58 (2001) 967-981.
- [17] A.H. El-Sheikh, A.P. Newman, H.K. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (2004) 151-164
- [18] F. Suárez-Garc a, A. Martínez-Alonso, J.D. Tascón, Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63 (2002) 283-301
- [19] B.S. Girgis, A.-N.A. El-Hendawy, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous and mesoporous materials*, 52 (2002) 105-117.
- [20] O. Benturki, A. Donnot, S. Molina, A. Merlin, F. Addoun, Synthesis and characterization of activated carbons obtained from jujube shells —Nebkal, *J. Soc. Alger. Chim*, 18 (2008) 7-23
- [21] M. Baquero, L. Giraldo, J. Moreno, F.Suarez-Garc a, A. Martínez-Alonso, J. Tascón, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 (2003) 779-784.
- [22] Z. Kecira, A. Benturki, M. Daoud, O. Benturki, Effect of Chemical Activation on the Surface Properties of Apricot Stones Based Activated Carbons and Its Adsorptive Properties Toward Aniline, Springer International Publishing, Cham, 2018, pp. 228-240.
- [23] F.Z. Khelaifia, S. Hazourli, S. Nouacer, H. Rahima, M. Ziati, Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 114 (2016) 76-86.
- [24] S.M. Manocha, Porous carbons, *Sadhana*, 28 (2003) 335-348.

- [25] Reddy KSK, al Shoaibi A, Srinivasakannan C (2012) A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation from date palm pits. *New Carbon Mater* 27:344–351
- [26] Patnukao P, Pavasant P (2008) Activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresour Technol* 99:8540–8543
- [27] Altendorfer S, Carene B, Emmanuel E et al (2009) Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J Hazard Mater* 165:1029–1039
- [28] Refas A, Bernardet V, David B et al (2010) Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *J Hazard Mater* 175:779–788.
- [29] Attia AA, Girgis BS, Fathy NA (2008) Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: batch and column studies. *Dyes Pigm* 76:282–289
- [30] Ibrahim T, Moctar BL, Tomkouani K et al (2014) Kinetics of the adsorption of anionic and cationic dyes in aqueous solution by low-cost activated carbons prepared from sea cake and cotton cake. *Am Chem Sci J* 4:38–57
- [31] Liu Q-S, Zheng T, Li N et al (2010a) Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Appl Surf Sci* 256:3309–3315
- [32] Fierro V, Muñoz G, Basta A et al (2010) Rice straw as precursor of activated carbons: activation with ortho-phosphoric acid. *J Hazard Mater* 181:27–34
- [33] Boudrahem F, Soualah A, Aissani-Benissad F (2011) Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride. *J Chem Eng Data* 56:1946–1955
- [34] Momčilović M, Purenović M, Bojić A et al (2011) Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination* 276:53–59
- [35] Lemraski EG, Sharafnia S (2016) Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of Pb<sup>2+</sup> adsorption onto new activated carbon prepared from Persian mesquite grain. *J Mol Liq* 219:482–492
- [36] Moreno-Barbosa JJ, López-Velandia C, del Pilar Maldonado A et al (2013) Removal of lead (II) and zinc (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon synthesized from watermelon shell and walnut shell. *Adsorption* 19:675–685



- [37] M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencel, B. McEnaney, F. Derbyshire, Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation, *Carbon*, 30 (1992) 1089-1096.
- [38] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 40 (2002) 145-149.
- [39] B. Cagnon, O. Chedeville, J.-F. Cherrier, V. Caqueret, C. Porte, Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: Comparison to the raw material, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (2011) 996-1003.
- [40] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [41] I. Langmuir (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American chemical society* 40, 1361-1402.
- LIMOUSIN G., GAUDET J. P., CHARLET L., SZENKNECT S., BARTHES V., KRIMISSA M. (2007), Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry*, 22, 249-275.
- [42] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [43] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [44] Merzoug, Élimination des micropolluants par des adsorbants naturels, mémoire de master, Université Abd El-Hamid ibn Badis Mostaganem, 2015/2016

## **CHAPITRE II :**

### **Méthodes de synthèse et Caractérisation des matériaux**

## II.1.Introduction

Cette partie de notre étude comprend deux étapes :

- La première étape consiste à préparer chimiquement un adsorbant (charbon actif) à partir des noyaux des fruits Rhamnus (Sidra), et l'acide  $H_3PO_4$  est utilisé.
- La deuxième étape est la caractérisation de ces adsorbants préparés (charbon actif), par adsorption de bleu de méthylène et adsorption de phénol.

## II.2.Le fruit du Rhamnus (Sidra)

Scientifiquement connu sous le nom de Rhamnus, et il a plusieurs noms tels que la Suède et Sidra, qui est l'un des genres de plantes qui appartient à la famille des cèdres et descend de l'ordre des roses, et peut être classé comme arbustes du désert, et il a des feuilles qui sont caractérisés par une densité dense, et la longueur de sa tige est souvent de plusieurs mètres, et il est répandu dans les zones montagneuses et les zones entourant les rivières Cependant, la région méditerranéenne abrite cette plante [1].



**Figure II.1:** Arbre de Rhamnus.

### II.3.Méthodologie de travail

#### II.3.1.Préparation du charbon actif à partir des noyaux de Rhamnus (Sidra)

Le rejet de ces déchets agricoles (noyaux de Rhamnus) constitue une véritable perte économique puisqu'ils sont riches en éléments chimiques pouvant être valorisés.

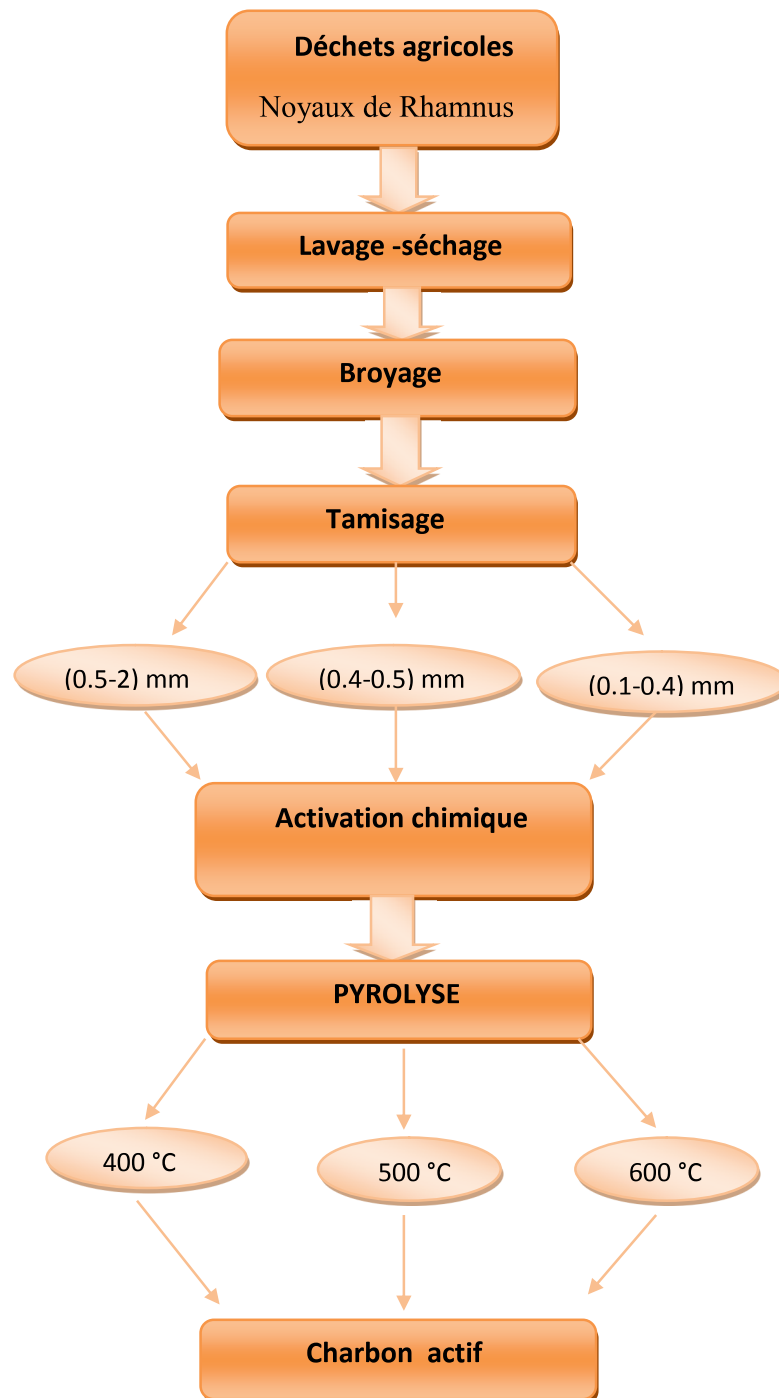


**Figure II. 2:** Les fruits de Rhamnus.



**Figure II. 3:** Noyau des fruits Rhamnus.

La production de charbon actif, qui est réalisée par la méthode d'activation chimique à l'aide de l'acide phosphorique selon est activée avant la pyrolyse, quelques propriétés chimiques ont été déterminées.



**Figure II.4:** Protocole de fabrication du charbon actif.

### II.3.2. Lavage du noyau du Rhamnus (Sidra)

Les grains de Rhamnus ont été soigneusement lavés avec de l'eau chaude pour éliminer tous les matériaux, puis séchés à l'étuve à (105 °C) pendant 24 h.



Figure II.5: Les noyaux lavés.



Figure II.6: Étuve (Heraeus).

### II 3.3. Broyage et tamisage

L'opération de broyage permet de réduire la taille des déchets, les noyaux sont concassés à l'aide d'un broyeur mécanique, puis tamisés avec des tamis équilibré mettler PM200 pour préserver les tailles qui seront utilisé dans notre travail. Nous avons choisi trois différentes fractions ( $0,5 < d < 2\text{mm}$  ;  $0,4 < d < 0,5$  et  $0,1 < d < 0,4$  mm).



Figure II.7: Broyeur type ( Retsch).



Figure II.8 : Tamis (Mettler PM200).

## II.4.Activation chimique

L'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, Les matériaux bruts sont imprégnés à température ambiante avec une solution d'agent d'activation qui est l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) 10% avec un rapport (1/1) durant 3 heures. Une fois filtrés, se sont lavés à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre puis séchés à l'étuve à une température de (110 °C) pendant 24 heures.



**Figure II.9:** Les matériaux bruts imprégnés.

## II.5.Pyrolyse

Cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon actif à différentes températures (400°C, 500°C et 600°C) dans un four à moufle Nabertherm pendant une durée d'une heure avec une vitesse de chauffe de (10 °C min<sup>-1</sup>).

Les charbons actifs obtenus sont conservés dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'au moment de l'emploi.



**Figure II.10:** Échantillon dans un four (Nabertherm). **Figure II.11:** Charbon actif préparé.

- Références des échantillons de charbon actif préparé à partir des noyaux de Rhamnus activation chimique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (10%) sont comme suite :
1. GRN (brut).
  2. (AP-400; AP-500; AP-600): charbon actif de taille comprise entre (0.4 et 0,5 mm) aux températures de pyrolyse (400, 500 et 600 °C) respectivement.
  3. (BP-400; BP-500; BP-600): charbon actif de taille comprise entre (0.5 et 2 mm) aux températures de pyrolyse (400, 500 et 600 °C) respectivement.
  4. (CP-400; CP-500; CP-600): charbon actif de taille comprise entre (0.1 et 0,4 mm) aux températures de pyrolyse (400, 500 et 600 °C) respectivement.

## II.6.Caractérisation de la matière première et du charbon actif

### II.6.1.Le rendement de synthèse des charbons actifs

Le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu ( $m_1$ ) à celui de la noix sèche ( $m_0$ ):

$$\text{Rendement \%} = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

Les rendements de charbon actif obtenus par le procédé de calcination, sont donnés dans le (tableau II .1), Les rendements de synthèse des charbons actifs préparés sont situés dans la gamme (**8.75%** et **30,9 %**). En comparant les échantillons calcinés à différentes température, il a été observé que le rendement diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse, on conclut donc que la décomposition des noyaux moulus augmente avec l'élévation de la température.

**Tableau II 1:** Rendements de synthèse des charbons actifs.

Échantillon	Rendement (%)
AP-400	30.9 max
AP-500	21.625
AP-600	14.25
BP-400	29.875
BP-500	23.125
BP-600	17.625
CP-400	26.25
CP-500	13.25
CP-600	8.75min



### II.6.2. Le « Burn-off »

Le Burn-off représente la perte de masse des noyaux saturés imprégné par l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  due au traitement thermique à l'étape d'activation [2].

$$\text{Burn-off}(\%) = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100$$

**Tableau II 2:** Perte de masse (Burns-off) du charbon actif.

Échantillon	Masse initiale(g)	Masse finale(g)	Burn-off (%)
AP-400	100	30.9	69.1min
AP-500	80	17.3	78.375
AP-600	80	11.4	85.75
BP-400	80	23.9	70.125
BP-500	80	18.5	76.875
BP-600	80	14.1	82.375
CP-400	40	10.5	73.75
CP-500	40	5.3	86.75
CP-600	40	3.5	91.25max

Les pertes de masse (Burn-off) dues au traitement thermique (Tableau II 2) sont dans l'ordre de grandeur environ (69.1% et 91.25%). Il augmente légèrement avec l'augmentation de la température, indiquant que l'activation est due à une réaction acide Phosphorique ( $H_3PO_4$ ). Avec le précurseur, ce qui limite la perte de masse volatile.

### II.6.3. Détermination du taux d'humidité

Au contact permanent de l'air ou par son stockage, les solides se chargent d'une certaine humidité du fait de la diffusion de molécules d'eau dans la structure et à la surface du solide. La cote d'humidité peut indiquer la viabilité hydrophile de ce solide [2].

#### ➤ Mode opératoire

On a placé une masse (2g) du charbon à (105 °C) pendant une heure. A sa sortie de l'étuve, on le met pendant 30 minutes dans un dessiccateur et on le repese. L'humidité (H en % massique) est donnée par la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{(m_0 - m_f)}{m_0} \times 100$$

- $M_0$ : Pesage avant séchage en grammes.
- $M_f$ : poids après séchage en grammes.

**Tableau II3:** Teneur en humidité du charbon actif.

Adsorbants	$M_0$ (g)	$M_f$ (g)	H(%)
AP 400	2	1.8	10
AP 500	2	1.8	10
AP 600	2	1.8	10
BP 400	2	1.8	10
BP 500	2	1.8	10
BP 600	2	1.8	10
CP 400	2	1.9	5
CP 500	2	1.9	5
CP 600	2	1.9	5

#### II.6.4.Détermination de la densité apparente

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée.

##### ➤ Mode opératoire

Cette grandeur est mesurée en disposant dans une éprouvette graduée, une masse d'un Charbon actif  $m$  (g) jusqu'à occuper un volume  $V$  (cm<sup>3</sup>). Une fois pesée la masse volumique apparente est calculée par l'équation suivante [2].

$$\rho = \frac{m}{v} \text{ (g /cm}^3\text{)}$$

$m$  : la masse de la substance

$V$  : le volume qu'elle occupe

**Tableau II 4.** Masse volumique apparente du charbon actif.

Adsorbants	$\rho$ (g /cm <sup>3</sup> )
AP 400	0.504
AP500	0.476
AP600	0.450
BP400	0.475
BP500	0.426
BP600	0.419
CP400	0.370
CP 500	0.348
CP 600	0.363

## II.7.Caractérisation par FTIR

La meilleure façon de suivre l'effet de l'activation chimique ainsi que l'effet de la carbonisation sur le produit étudié est de le suivre par la technique de caractérisation FTIR.

### II.7.1.Spectre infrarouge du matériau brut

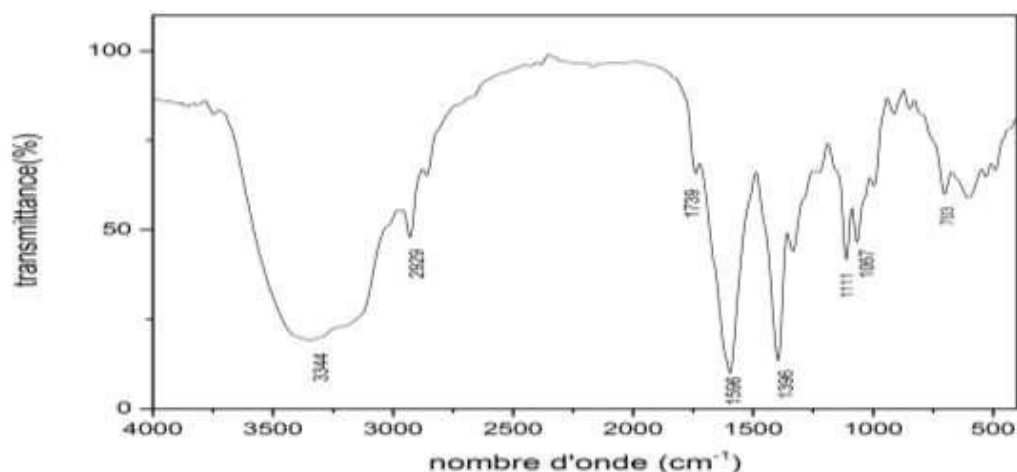


Figure II.12: Spectre FTIR du matériau brut GNR.

Tableau II 5 : Bandes caractéristiques du spectre infrarouge du GRN [3-4].

échantillons	Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )		liaisons
	Dans notre travail	Dans la bibliographie	
GRN	3344	3300-3600	OH pour les alcools et large pour Les acides
	2929	2800-3300	C-H dans les alcanes
	1739	1650-1770	Vibration de valence de C=O dans Les carbonyles
	1596	1500-1650	C=C vibration de valence dans Les cycles
	1396	1360-1430	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> vibration de formation Dans les esters, hydrocarbures
	1067-1111	1000-1160	C-H dans les alcanes
	702	690-750	Déformation angulaire C-H

II.7.2.Spectres FTIR AP, BP (400°C.500°C.600°C)

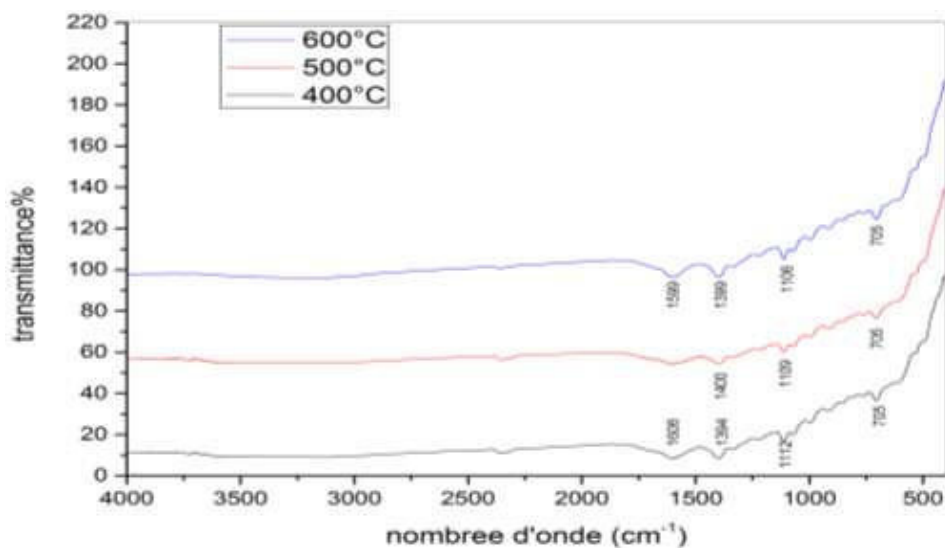


Figure II.13: Spectres FTIR du AP (400°C et 500°C et 600°C).

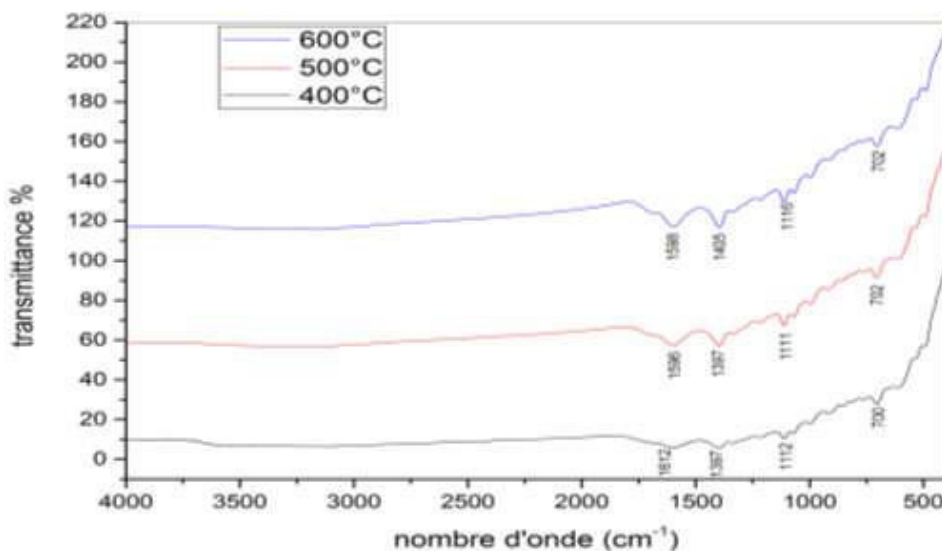


Figure II.14: Spectres FTIR du BP (400°C et 500°C et 600°C).

(Les Figure II. 13 et Figure II. 14) montre un phénomène d'affaiblissement des liaisons, cela peut être dû à l'efficacité de l'acide phosphorique, en tant qu'activateur, dans le nettoyage des cavités. Même après avoir changé la température Nous constatons que l'effet de l'augmentation de la température est dominant sur l'activation chimique et par suite sur la production du charbon actif. Les pics dans la région (1220–1180  $\text{cm}^{-1}$ ) peuvent correspondre au mode d'élongation de liaison hydrogène de P-O, à la vibration de déformation O=C dans P=O=C ou à la liaison (aromatiques) et aux liaisons P=OOH [5].

II.7.3. Spectres FRIR du CP (400°C.500°C.600°C)

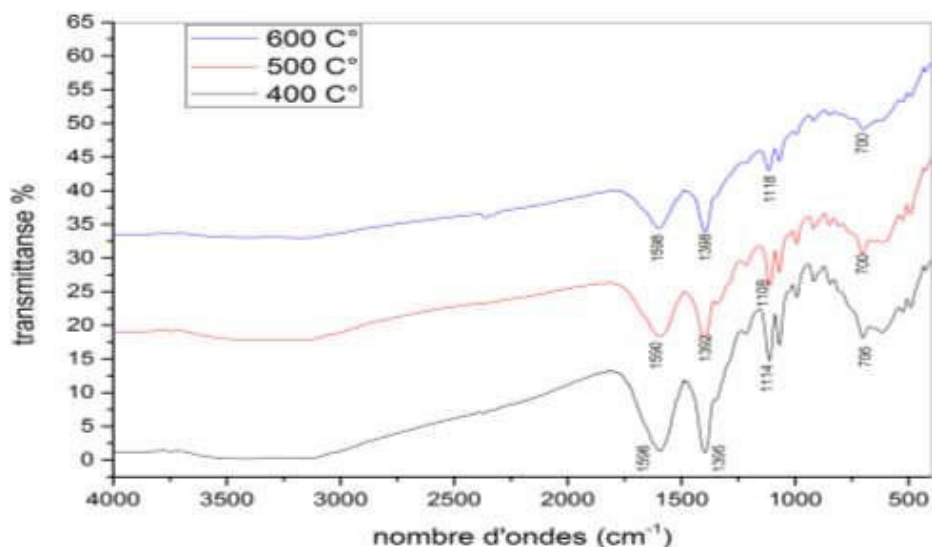


Figure II.15: Spectres FTIR du CP (400°C et 500°C et 600°C).

Pour le charbon actif d'une taille de (0.1 à 0.4 mm), les spectres montrent un affaiblissement des liaisons dû aussi à l'efficacité de l'acide phosphorique, en tant qu'activateur, dans le nettoyage des cavités on changeant les températures de pyrolyse.

Tableau II6: Bandes caractéristiques du spectre infrarouge CP [3-4].

échantillons	Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )		liaisons
	Dans notre travail	Dans la bibliographie	
CP	/	3300-3600	OH pour les alcools et large pour Les acides
	1596 -1598	1500-1650	C=C vibration de valence dans Les cycles
	1332-1395	1360-1430	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> vibration de formation Dans les esters, hydrocarbures
	1067-1111	1000-1160	C-H dans les alcanes
	1114-1118	1120-1180	d'élongation de liaison hydrogène de P-O, à la vibration de déformation O=C dans P=O=C ou à la liaison (aromatiques) et aux liaisons P=OOH
	700-706	690-750	Déformation angulaire C-H

## II.8. Etude l'adsorption d'un polluant sur charbon actif

La spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [6]. Pour calculer les concentrations des polluants (bleu de méthylène ou phénol) restante après l'adsorption, on utilise la courbe d'étalonnage, on commence par établir une droite d'étalonnage ( $Absorbance = f(Polluant)$ ) à partir de solutions de concentrations connues.

Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration.

### II.8.1. Etude de l'adsorption d'un colorant organique modèle : bleu de méthylène

#### ➤ Traçage de la courbe d'étalonnage de la solution du bleu de méthylène

La courbe d'étalonnage a été obtenue en mesurant par spectrophotomètre UV-visible, à la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM (665nm). les absorbances en fonction des concentrations des solutions aqueuses filles de BM, obtenus à partir de la solution mère déjà préparée (20mg/l) afin d'établir la courbe d'étalonnage  $A=f$  (concentrations en bleu de méthylène des solutions filles compris entre 0,4 et 1,2 mg/l).

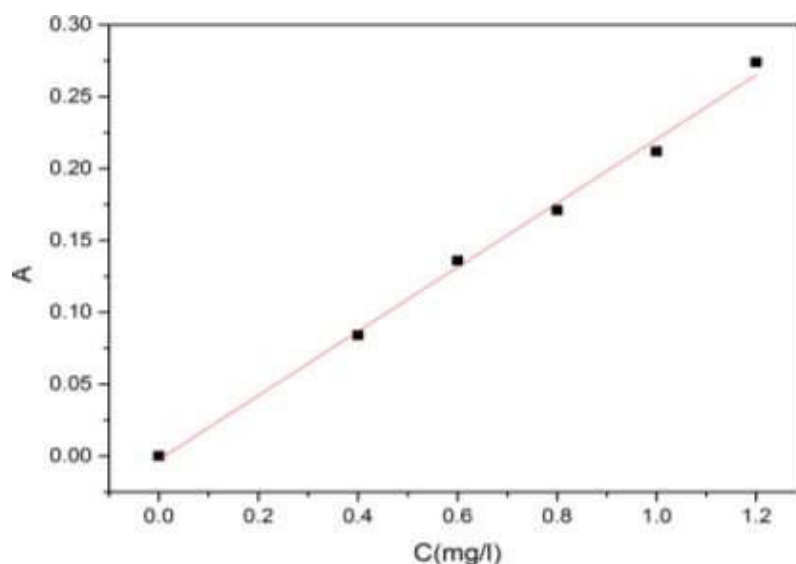


Figure II.16: Solution mère et solutions filles du bleu de méthylène.

Le **Tableau II.7** illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la **Figure II.17**.

C(mg/L)	0.4	0.6	0.8	1	1.2
A	0.084	0.136	0.171	0.212	0.274

**Tableau II.7:** absorbances et concentrations des solutions filles de bleu de méthylène

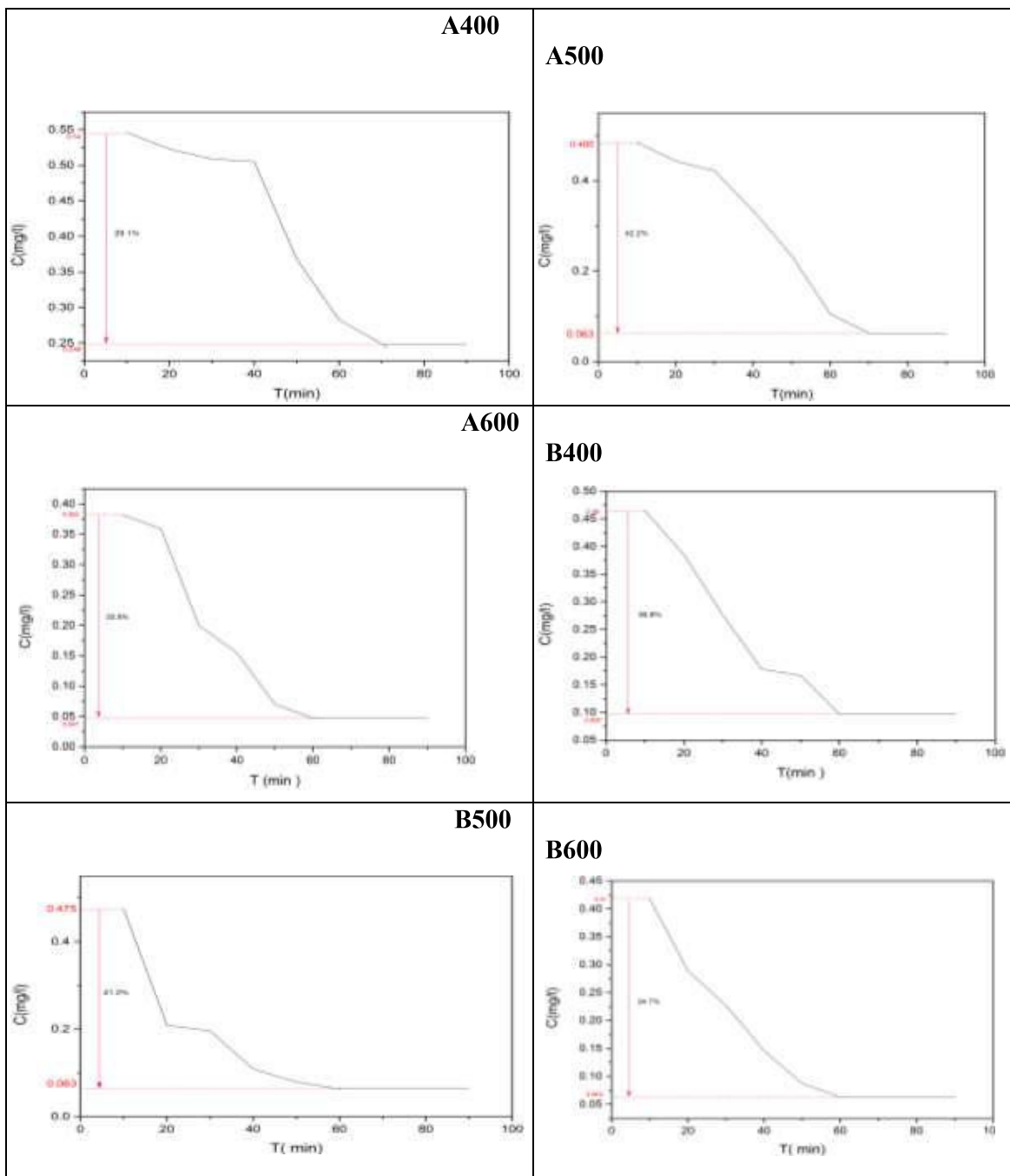


**Figure II.17:** Courbe d'étalonnage du BM en solutions aqueuses à 665nm.

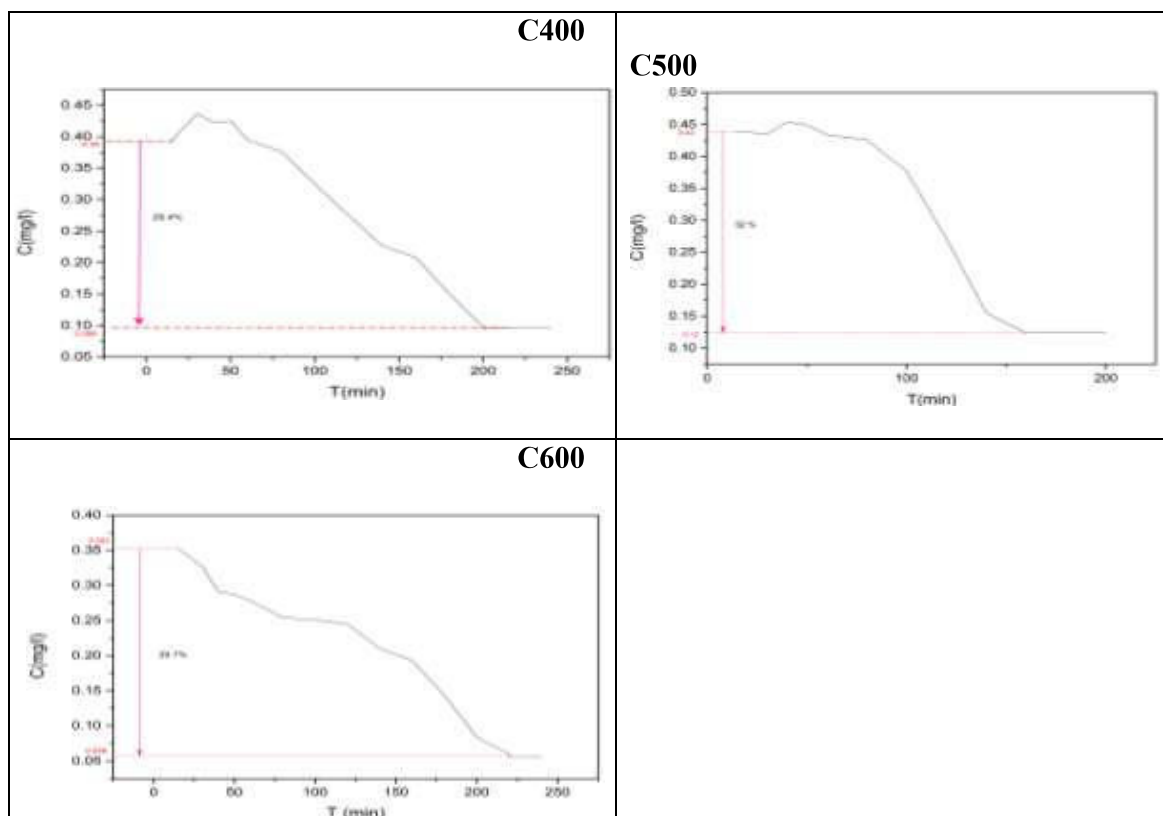
➤ **Test d'adsorption de BM sur le charbon actif (Effet de temps de contact)**

A fin d'estimer l'influence du paramètre de temps de contact entre charbon actif et solution du BM sur l'élimination de ce dernier, on introduit une masse de (0.05g) de l'adsorbant dans 100 ml de solutions du bleu de méthylène de concentrations (1 mg/L) La température est maintenue constante (température ambiante), la vitesse est fixée. Cette étude à été réalisées entre 10 minutes et 70 minutes. A l'issue de chaque essai (chaque 10 min), l'analyse des filtrats au moyen du spectrophotomètre UV-Visible permet la détermination de la concentration résiduelle du BM étudié.

Les résultats sont présentés dans les courbes illustrés sur la **Figure II.18**.







**Figure II.18** : Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM sur les charbons actifs.

Pendant les premières minutes de la réaction des charbons actifs (A400, A500, A600, B400, B500, B600) avec la solution aqueuse du BM, l'adsorption est très rapide et transitoire, Cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau.

Ce phénomène peut être interprète par le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant (CA), est beaucoup plus important au début de l'adsorption que celui des sites restant pour l'élimination complète du BM qui a duré entre 60 et 70 min. mais ce n'est pas le cas pour (400°C,500°C,600°C) qui ont duré jusqu'à 220 min pour l'élimination complète du polluant.

### **II.8.1. Etude de l'adsorption d'un polluant organique modèle : phénol**

#### **➤ Traçage de la courbe d'étalonnage de phénol**

Pour préparer la solution mère, nous avons pris 0,1(g) de phénol et nous l'avons dilué avec l'eau distillé jusqu'à 1 litre dans une fiole jaugée.

La solution mère a été utilisée pour la préparation des solutions filles de (10, 20, 30, 40,50 (mg/L)) par dilution pour détermine la courbe d'étalonnage ainsi que pour les tests d'adsorption

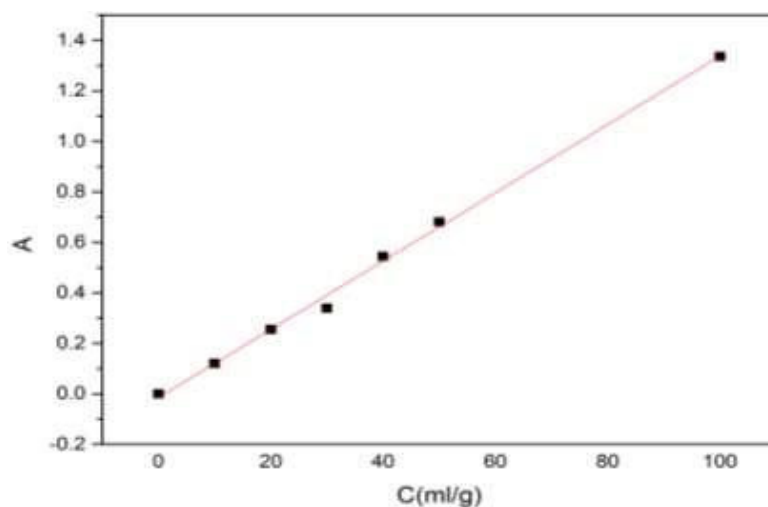


**Figure II.19:** Solutions mère et filles de phénol utilisées pour la courbe d'étalonnage.

Les absorbances des solutions du phénol précédemment préparées sont mesurées à 270nm. Le **Tableau II.8** illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la **Figure II.20**.

C (mg/L)	10	20	30	40	50	100
A	0.120	0.255	0.399	0.544	0.681	1.366

**Tableau II.8:** Adsorptions et concentrations correspondantes des solutions filles de phénol.

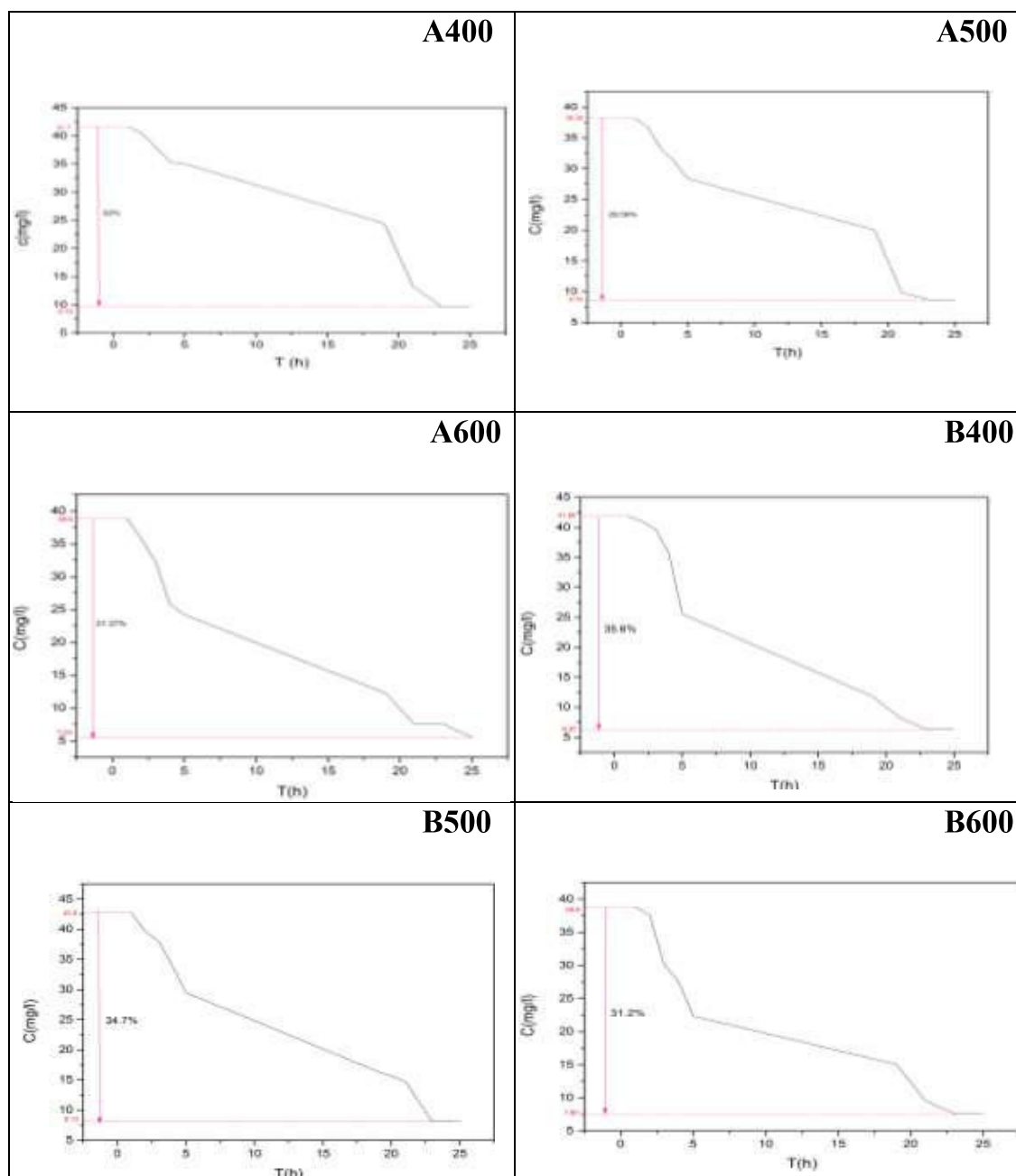


**Figure II.20:** Courbe d'étalonnage de phénol.

➤ **Test d'adsorption de phénol sur le charbon actif (Effet de temps de contact)**

On introduit une masse de (0.1g) de l'adsorbant dans 100 ml de solutions de phénol de concentrations (40 mg/L), La température est maintenue constante, la vitesse est fixée. Cette étude à été réalisées entre 1 et 25 heures. al' issue de chaque essai (chaque 2 heures), l'analyse des filtrats au moyen du spectrophotomètre UV-Visible permet la détermination de la concentration résiduelle du BM étudié.

Les résultats sont présentés dans les courbes illustrés sur la **Figure II.21**.



**Figure II.21:** Influence du temps de contact sur l'adsorption du phénol sur les charbons actifs.

L'influence de ce paramètre a été étudiée par le temps de contact variable de 2 à 22 heures, et pour assurer l'équilibre il faut déterminer la cinétique d'adsorption d'adsorbat, ce qui conduit à la valeur du temps d'équilibre nécessaire pour mesurer l'isotherme d'après la **Figure II.21**, on remarque que l'équilibre est atteint à 23h pour tous les échantillons (A400, A500, A600, B400, B500, B600). Le taux d'absorption a été rapide au cours des 5 premières heures, par la suite, le taux de l'absorption du phénol a diminué et s'est presque approchée d'un niveau constant indiquant l'atteinte de l'équilibre.

Le taux d'adsorption accéléré dans les 5 premières heures peut être attribué à l'adsorption physique de se polluant à la surface de l'adsorbant tandis que la diminution de l'absorption est aussi résultant d'autres processus tels que la complication par exemple [7].

### II.8.3. La quantité de polluant adsorbée

La quantité de soluté adsorbée est donnée par l'équation suivante [8].

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m}$$

Avec :  $q_e$  : La quantité de soluté adsorbée (mg/g).

$C_o$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/l).

$V$  : Volume de solution (L).

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

Taux d'élimination (Rendement d'absorption) est calculé par l'équation suivante [9].

$$R(\%) = \frac{(C_o - C_e) \times 100}{C_o}$$

Avec :  $C_o$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/l).

• **Cas du polluant : bleu de méthylène**

T(C°)	AP			BP			CP		
	Ce(mg/l)	R(%)	qe(mg/g)	Ce(mg/l)	R(%)	qe(mg/g)	Ce(mg/l)	R(%)	qe(mg/g)
400	0.249	75.1	1.802	0.096	90.4	1.808	0.097	90.3	1.806
500	0.063	93.7	1.872	0.124	87.6	1.752	0.063	93.7	1.874
600	0.047	95.3	1.906	0.056	94.4	1.888	0.063	93.7	1.874

**Tableau II.9:** Quantité adsorbée et Rendement d'absorption du BM sur les charbons actifs.

• **Cas du polluant : phénol**

T(C°)	AP			BP		
	Ce (mg/l)	R(%)	qe (mg/g)	Ce (mg/l)	R(%)	qe (mg/g)
400	9.70	75.75	30.3	6.30	84.25	33.7
500	8.70	78.25	31.3	8.10	79.75	31.9
600	7.53	81.175	32.47	7.59	81.025	32.47

**Tableau II.10 :** Quantité adsorbée et Rendement d'absorption du phénol sur charbon actifs.

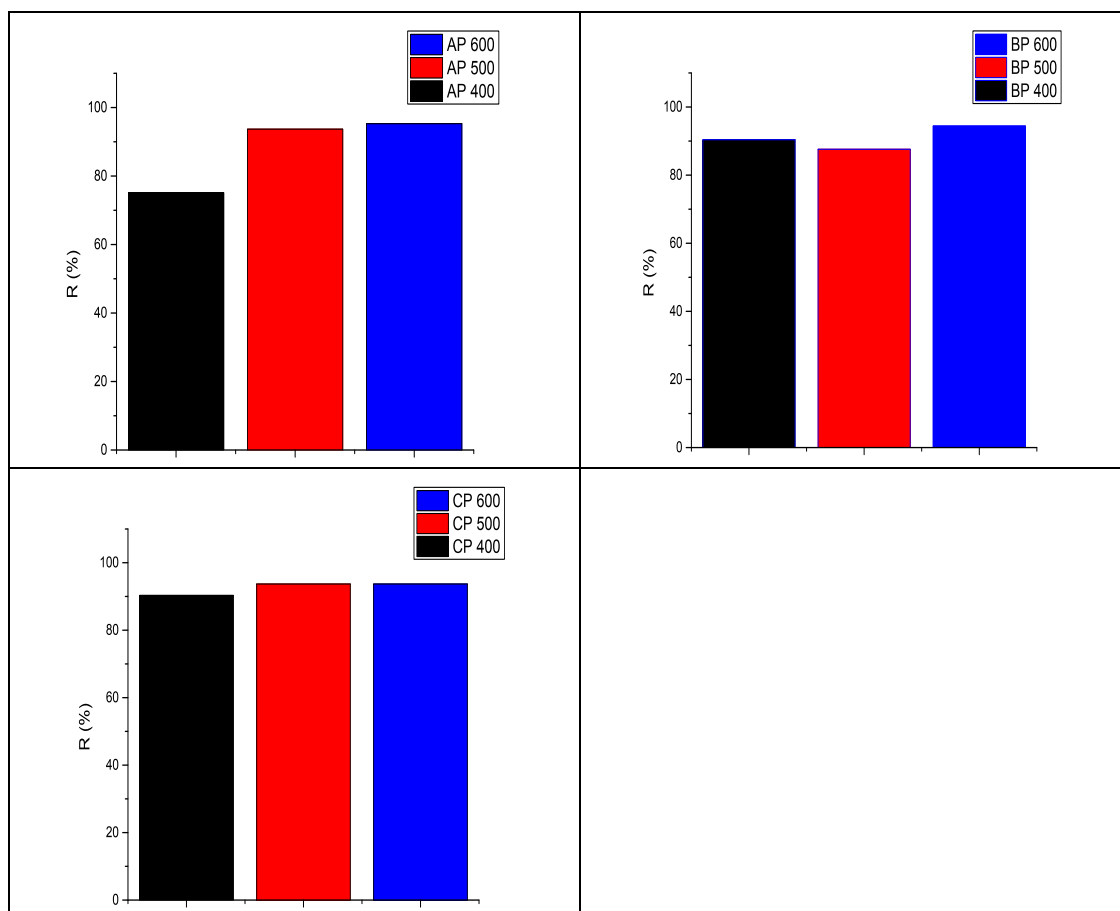


Figure II.22: Rendement d'adsorption du BM sur les adsorbants étudiés.

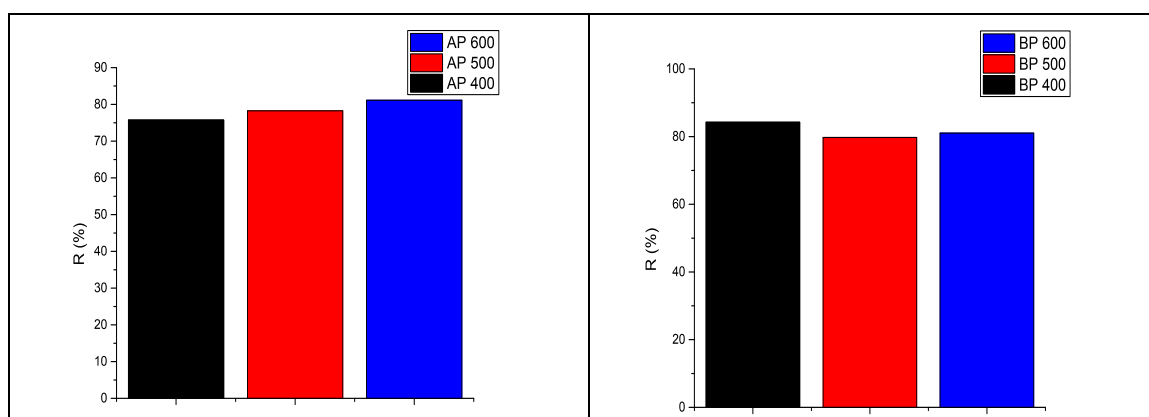


Figure II.23: Rendement d'adsorption du phénol sur les adsorbants étudiés.

Au regard de ces résultats les charbons actifs fabriqués à partir des noyaux de Rhamnus montrent une efficacité importante dans l'adsorption des polluants, avec un rendement d'adsorption du phénol sur le **AP** qui est de 75.75% à 81.175%. Et 84.25% 79.75% 81.025% sur **BP**.

Alors que pour l'adsorption du Bleu de méthylène sur le **AP** le rendement obtenu il est de 75.1% à 93.7 95.3, sur le **AP** est de 90.4% à 94.4%. et 90.3% à 93.7% sur **CP**. Il faut de même noter que le rendement d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon issu de noyaux de Rhamnus est meilleur que ceux du Phénol. En effet les noyaux de Rhamnus constituent une source considérable pour la production d'un charbon actif efficace pour l'élimination des polluants organiques (bleu de méthylène et du phénol).

# Références



- [1] <https://mawdoo3.com/>
- [2] Boehm H. 1966. Chemical Identification of Surface Groups. Academic Press: London; 179-274.
- [3] الدكتور الصفار ، الطرق الالوية في التحليل الكيميائي .ديوان المطبوعات الجامعية، 1991، ص 52،50.
- [4] Prauchner MJ, Rodriguez-Reinoso F. 2008. Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. Microporous Mesoporous Mater, 109(13): 581-584.
- [5] M.F.R. Pereira, S.F. Órfão, J.J. Soares, J.L. Figueiredo, Adsorption of dyes on activated charbons: influence of surface chemical groups, Carbon 41 (2003) 811–82
- [6] S.Sahnoune. Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, thèse de magister, Université de Sétif (2011).
- [7] Sandra, S., Jephin, V., Sandeep, B., Chaithanya, S., Saladi, S. and Subbarao, V. (2017). Removal of basic dye from synthetic wastewater using sugarcane bagasse modified with propionic acid. Research Journal of Pharmacy and Technology, 10 (6): 1627-1634.
- [8] B.H. Hameed, D.K. Mahmoud, A.L. Ahmad, Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste, Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 65–72.
- [9] F.Bouchemal, S.Achour, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007, pp. 81-89.

# **Conclusion Générale**

Les pays du monde sont conscients de la nécessité impérieuse de protection de la qualité de l'environnement, de plus en plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des Solutions économiquement, socialement et environnementalements rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte de gestion durable de l'environnement, d'une part parce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminés et d'autre part parce qu'elle permet de valorise un déchet abondamment disponible dans notre pays.

L'objectif de cette étude est la préparation de charbon actif à partir de noyaux de Rhamnus activé chimiquement avec un acide minéral ( $H_3PO_4$ ) et carbonisé à différentes températures, afin d'obtenir un produit applicable pour la décoloration des effluents industriels (élimination des colorants cationiques *BM*). Et aussi pour l'élimination du polluant organique (phénol).

Après étude on a constaté que Les charbons élaborés sont de bons adsorbants du Phénol et du bleu de méthylène, cela se perçoit à travers les rendements obtenus qui sont très intéressants : avec un rendement d'adsorption du phénol qui de l'ordre de 80%, Alors que pour l'adsorption du Bleu de méthylène, le rendement obtenu peut aller jusqu'à 95.3%.

Malgré la modestie des moyens utilisés nous pouvons fabriquer aujourd'hui du charbon actif en Algérie avec des déchets agricoles (noyaux du Rhamnus), Ainsi nous atteindrons un double objectif : valorisé et produire à des couts moindres.

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des matériaux des déchets végétale à savoir noyaux du Rhamnus en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption étant donné que ces dernier sont très utile pour minimiser le degré de pollution et aussi la protection de l'environnement d'une manière générale.