



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des sciences de la matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf :

Présenté et soutenu par :
Bouaicha Roufaïda
Chaïb Samiha

Le : jeudi 24 Juin 2021

Thème

Etude de l'efficacité adsorbante du charbon actif issue des déchets agricoles

Devant le Jury composé de :

Meghezzi Ahmed

Professor

Président

Laraoui Habiba

Maitre de conférences B

Examineur

Ouakkaïf Amira

Maitre de conférences B

Encadreur

Année universitaire : 2020/2021



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des sciences de la matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf :.....

Présenté et soutenu par :

Bouaicha Roufaïda

Chaïb Samiha

Avis favorable de l'encadreur :

Ouakkaf Amira

Le : jeudi 24 Juin 2021

Thème :

Etude de l'efficacité adsorbante du charbon actif issue des déchets agricole

Avis favorable du Président du Jury

Nebar Hana

Cachet et signature



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des sciences de la matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Réf :

Présenté et soutenu par :

Bouaicha Roufaïda

Chaïb Samiha

Dirigé par : **Ouakkaf Amira**

Le : jeudi 24 Juin 2021

Thème :

Etude de l'efficacité adsorbante du charbon actif issue des déchets agricole

RESUME (Français et Arabe)

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation des déchets agricole. Nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux de fruit Rhamnus par activation chimique. On utilisant (HCl et /ou $ZnCl_2$) comme agent activant. Les rendements de synthèse des charbons actifs préparés sont situés dans la gamme 14,91% et 35,58. Les charbons actifs obtenus par pyrolyse à (400°C, 500°C et 600°C) pendant (1h). Caractérisés par : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), le « Burn-off », l'humidité, la masse volumique apparent... L'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des polluants organiques choisis (phénol, bleu de méthylène), à savoir, le temps de contact a été étudié.

Mots-clés : noyaux de fruit Rhamnus, charbon actif , activation chimique, adsorption.

هذه الدراسة جزء من استعادة المخلفات الزراعية. نحن مهتمون بإعداد وتوصيف الكربون المنشط من نواة فاكهة Rhamnus عن طريق التنشيط الكيميائي. استخدام (HCl و / أو $ZnCl_2$) كعامل تنشيط. تكمن عائدات تخليق الكربون المنشط المحضر في النطاق 14.91% و 35.58%. يتم الحصول على الكربون المنشط بالتحلل الحراري عند (400 م° و 500 م° و 600 م°) لمدة (ساعة واحدة). تتميز بـ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)، "Burn-off"، الرطوبة، الكثافة الظاهرية... تمت دراسة تأثير بعض المتغيرات على قدرة امتصاص الملوثات العضوية المختارة (الفينول، الميثيلين الأزرق)، أي زمن التلامس.

مفتاح البحث : نواة فاكهة Rhamnus، الكربون المنشط، التنشيط الكيميائي، الامتزاز.

Dédicaces

je dédie modeste travail :

*A mon père (chaïb bachir), que la grâce d'Allah soit sur lui, qui
peut
être fier et trouver ici le résultat de longues années de
sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans
la vie.*

*A ma mère (chaïb saida), que DIEU lui protège, qui a été le
secret de
ma patience et la poursuite de mes études et qui a
œuvré pour ma réussite.*

*A mes frères et soeurs, que DIEU leur protège, qui m'ont
soutenu à tout moment.*

A tous ceux qui m'aident et me conseillent.

A mes chers amis.

A ceux qui m'aiment.

projet de fin d'études :

chaïb samiha

Dédicaces

a mes chers parents

a mes chers soeurs et mon frère Abderrahim amine

a mon amie intime Benyounes Amira

a toute la famille Bouaicha

a tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le Laboratoire des Sciences de la Matière (SM) de l'Université Mohamed Khide de Biskra.

Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance à Madame Hayet chef de labo du SM pour nous avoir accueilli au laboratoire et pour la confiance qu'elle nous accordée.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous ceux qui nous ont aidés, à la fois le responsable du laboratoire d'agriculture et le laboratoire de mécanique ainsi.

Nous remercions le professeur encadré Madame Oučkaf de nous avoir fait confiance.

Merci du fond du cœur aux membres du Labo (SM) Nadia Soumia Mourad, ainsi que mes amies pour leur aide, leur amitié, leur gentillesse et leur soutien moral.

Liste des Figure

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1. Structure chimique du bleu de méthylène

Figure I.2. Structure chimique de la molécule de phénol (C₆H₅OH)

Figure I.3. Le phénomène d'adsorption

Figure I.4. Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif

Figure I.5. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif

Figure I.6. Quelques groupements acides et basiques identifiés en surface du charbon actif

Figure I.7. Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (Giles et Smith, 1974)

Figure I.8. Principe de la spectrophotométrie infrarouge

Figure I.9. Principe de la loi d'absorbance

Chapitre II : Méthodes de synthèse et caractérisation des matériaux

Figure II.1. L'arbre de Rhamnus (sidr), et ces fruits

Figure II.2. Protocole de préparation des charbons actifs

Figure II.3. Les noyaux lavés

Figure II.4. a) noyaux séchés. **b)** Etuve de marque Heraeus

Figure II.5. a) Un broyeur modèle B1 Masch.Nr. **b)** Poudre des noyaux

Figure II.6. Les tamis utilisées

Figure II.7. Les grains activés chimiquement

Figure II.8. a) Un four de marque Nabertherm. b) Charbon actif préparé

Figure II.9. Protocole de l'obtention d'un spectre IR

Figure II.10. Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon brut

Figure II.11. Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon (BCl-400°C, BCl-500°C, BCl-600°C)

Figure II.12. Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon (ACI-400°C, ACI-500°C, ACI-600°C)

Figure II.13. Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon (BZn-400°C, BZn-500°C, BZn-600°C)

Figure II.14. Solution mère et solutions filles du bleu de méthylène

Figure II.15. La courbe d'étalonnage pour l'adsorption de BM

Figure II.16. Effet du temps de contact sur l'adsorption de Bleu de Méthylène

Figure II.17. Solution mère et solutions filles du phénol

Figure II.18. La courbe d'étalonnage pour l'adsorption de phénol

Figure II.19. Effet du temps de contact sur l'adsorption de phénol

Figure II.20. Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de bleu de méthylène

Figure II.21. Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de phénol

Figure II.22. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de bleu de méthylène

Figure II.23. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de phénol

Liste des Tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Tableau I.2. Classification des colorants

Chapitre II : Méthodes de synthèse et caractérisation des matériaux

Tableau II.1. Les rendements de synthèse des charbons actifs

Tableau II.2. Perte de masse (« Burn-off ») des charbons actifs

Tableau II.3. Teneur en humidité du charbon actif

Tableau II.4. La densité apparente du charbon actif

Tableau II.5. Caractéristiques des charbons actifs (Brut, BCl-400°C, BCl-500°C, BCl-600°C, ACI-400°C, ACI-500°C, ACI-600°C) analysés par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Tableau II.6. Caractéristiques des charbons actifs (BZn-400°C, BZn-500°C, BZn-600°C) analysés par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Liste des abréviations

CI 52015	Le nom commerciale de Bleu de Méthylène
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
q_e	La quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mol (ou g) /g _{CA})
C_{eq}	La concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mol (ou g) /L)
C_0	La concentration initiale de l'espèce (mol (ou g) /L)
V	Le volume de solution introduit au départ (L)
m_{CA}	La masse de charbon actif (g)
ΔE	Différence d'énergie (J)
h	Constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ J s
c	Vitesse de la lumière 3.108 m/s
λ	Longueur d'onde (m)
ν	Fréquence (s ⁻¹)
A	Absorbance
I	Intensité du faisceau émergent
I_0	Intensité du faisceau incident
ϵ	Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (L/mol.cm)
C	Concentration massique du composé dosé (g/l)
L	Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm)
CAG	Charbons Actif en Grain
CAP	Charbons Actif en Poudre

pH Potentiel Hydrogène

IR Infrarouge

M_1 La masse de charbon actif

M_0 La masse des grains sec avant la pyrolyse

ACI-(400°C, 500°C, 600°C) Le charbon actif de taille $0,5 \leq d < 2\text{mm}$ préparé par activation chimique avec HCl et carbonisé à (400°C, 500°C, 600°C) respectivement pendant 1 heure

BCI-(400°C, 500°C, 600°C) Le charbon actif de taille $0,4 \leq d < 0,5\text{mm}$ préparé par activation chimique avec HCl et carbonisé à (400°C, 500°C, 600°C) respectivement pendant 1 heure

BZn-(400°C, 500°C, 600°C) Le charbon actif de taille $0,4 \leq d < 0,5\text{mm}$ préparé par activation chimique avec ZnCl_2 et carbonisé à (400°C, 500°C, 600°C) respectivement pendant 1 heure

P_1 Le poids du creuset rempli, avant séchage, en grammes

P_2 Le poids du creuset rempli, après séchage, en grammes

P_1 Le poids de l'éprouvette remplie

P_0 Le poids de l'éprouvette vide

Ft-IR Fourier Transformed Infrared Spectroscopy

RESUME

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation des déchets agricole. Nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux de fruit Rhamnus par activation chimique. On utilisant (HCl et /ou ZnCl₂) comme agent activant. Les rendements de synthèse des charbons actifs préparés sont situés dans la gamme 14,91% et 35,58. Les charbons actifs obtenus par pyrolyse à (400°C, 500°C et 600°C) pendant (1h).

Caractérisés par : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), le « Burn-off » , l'humidité, la masse volumique apparent...

L'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des polluants organiques choisis (phénol, bleu de méthylène), à savoir, le temps de contact a été étudié.

Mots-clés : noyaux de fruit Rhamnus, charbon actif , activation chimique, adsorption.

الملخص

هذه الدراسة جزء من استعادة المخلفات الزراعية. نحن مهتمون بإعداد وتوصيف الكربون المنشط من نواة فاكهة Rhamnus عن طريق التنشيط الكيميائي. استخدام (HCl و / أو ZnCl₂) كعامل تنشيط. تكمن عائدات تخليق الكربون المنشط المحضر في النطاق 14.91% و 35.58%. يتم الحصول على الكربون المنشط بالتحلل الحراري عند (400 م° و 500 م° و 600 م°) لمدة (ساعة واحدة) .

تتميز بـ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ، "Burn-off" ، الرطوبة ، الكثافة الظاهرية...

تمت دراسة تأثير بعض المتغيرات على قدرة امتصاص الملوثات العضوية المختارة (الفينول ، الميثيلين الأزرق) ، أي زمن التلامس.

الكلمات المفتاحية: نواة فاكهة Rhamnus ، الكربون المنشط ، التنشيط الكيميائي ، الامتزاز .

ABSTRACT

This study is part of the recovery of agricultural waste. We are interested in the preparation and characterization of an activated carbon from Rhamnus fruit stones by chemical activation. Using (HCl and / or ZnCl₂) as activating agent. The synthesis yields of the activated carbons prepared lie in the range **14.91%** and **35.58%**. The activated carbons obtained by pyrolysis at (400 ° C, 500 ° C and 600 ° C) for (1h).

Characterized by: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), "Burn-off", humidity, apparent density ...

The influence of some parameters on the adsorption capacity of selected organic pollutants (phenol, methylene blue), the contact time was studied.

Keywords: rhamnus fruit stones, activated carbon, chemical activation, adsorption.

Sommaire

Titre	Page
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Pollution.....	3
I.1.1. Pollution des eaux par les colorants et polluants organiques.....	3
I.1.2. Sources de pollution.....	3
I.1.3. Principaux types de polluants.....	4
I.1.3.1. Les colorants.....	4
I.1.3.1.1. Classification des colorants.....	5
I.1.3.1.2. Bleu de méthylène.....	5
I.1.3.2. Polluants organiques.....	6
I.1.3.2.1. Les phénols.....	7
I.2. L'adsorption.....	8
I.2.1. Les différents types d'adsorption.....	8
I.2.1.1. L'adsorption physique.....	8
I.2.1.2. L'adsorption chimique.....	9
I.2.2. Caractéristiques physiques d'un adsorbant.....	9
I.4.2.1. Structure poreuse.....	9
I.4.2.2. Surface spécifique.....	9
I.4.2.3. Porosité.....	9
I.4.2.4. La polarité.....	10

I.2.3. Les différents types d'adsorbants.....	10
I.2.3.1. Les zéolithes.....	10
I.2.3.2. Les alumines activées.....	10
I.2.3.3. Les gels de silice.....	10
I.2.3.4. Les argiles activées.....	10
I.2.3.5. Les charbon actifs.....	11
I.3. Le charbon actif.....	11
I.3.1. Fabrication du charbon actif	12
I.3.1.1. Pyrolyse.....	12
I.3.1.2. Activation.....	12
I.3.1.3. Oxydation.....	13
I.3.2. Les différentes formes de conditionnement des charbons actifs.....	13
I.3.3. Caractéristiques de surface d'un charbon activé.....	13
I.3.3.1. Structure poreuse.....	13
I.3.3.2. La surface spécifique.....	14
I.3.3.2. Les fonctions de surface.....	15
I.4. Isotherme d'adsorption.....	16
I.4.1. Généralités sur les isothermes d'adsorption.....	16
I.4.2. Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	17
I.5. Techniques de caractérisation.....	19
I.5.1. Spectroscopie infrarouge (IR).....	19
I.5.2. Spectroscopie UV-Visible.....	20

Chapitre II : Méthodes de synthèse et caractérisation des matériaux

II.1. Introduction.....	23
II.2. Préparation de charbon actif.....	23
II.2.1. Matière première (Noyaux de Fruit Rhamnus).....	23
II.2.2. Préparation de matière première.....	24
II.2.3. Caractéristique physico-chimique du charbon Actif.....	28
II.2.3.1. Le rendement.....	28
II.2.3.2. Le « Burn-off ».....	29
II.2.3.3. Détermination de la teneur en humidité.....	30
II.2.3.4. Détermination de la densité apparente.....	31
II.2.3.5. Études par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	32
II.2.3.5.1. Le produit brut.....	33
II.2.3.5.2. Le charbon actif par d'acide chlorhydrique (HCl).....	33
II.2.3.5.3. Le charbon actif par de chlorure de zinc (ZnCl ₂).....	34
II.2.3.6. Études par adsorption.....	40
II.2.3.6.1. Adsorption par Bleu de méthylène.....	40
II.2.3.6.1.1. Influence du temps sur l'adsorption de Bleu de Méthylène sur le charbon actif.....	41
II.2.3.6.2. Adsorption par phénol.....	43
II.2.3.6.2.1. Influence du temps sur l'adsorption de phénol sur le charbon actif.....	44
II.2.3.7. La capacité d'adsorption.....	45
II.3. Conclusion.....	49
Conclusion Générale.....	50
Références bibliographiques.....	51

Introduction Générale

Les progrès agricoles, industriels ou médicaux du XXe siècle sont aujourd'hui à l'origine de nouvelles pollutions aquatiques. Les pollutions liées à l'activité humaine sont constituées en partie par des micropolluants issus de l'industrie, de l'agriculture, des transports ou des usages domestiques.

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution.

La nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ces processus a conduit à de nombreux travaux de recherches tant au niveau fondamental qu'appliqué.

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement tous les domaines de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

Le rejet des eaux usées brutales et massives de résidus toxiques dans le milieu naturel a conduit à l'apparition de nombreux risques pour l'équilibre du milieu naturel et des écosystèmes. Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire...

Il existe plusieurs techniques de traitement de cette pollution tel que l'adsorption sur charbon actif qui est un processus efficace mais onéreux et qui produit une pollution retardée qui constitue elle-même une menace environnementale. Les déchets agricoles pourraient être de ce fait des matériaux alternatifs à la fois économiques et moins polluants.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester un matériau issu de déchets agro-alimentaires. Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail commence par une introduction générale.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les différentes et principales sources de sa pollution, leurs origines, Les méthodes utilisées pour éliminer ces composés et particulièrement la technique d'adsorption sur les carbones activés sont également présentées. Une étude bibliographique relative à la texture et aux propriétés de surface des carbones activés, aux phénomènes d'adsorption en phase aqueuse. En fin de ce premier chapitre, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Le deuxième chapitre décrit le matériau utilisé, et la méthodologie expérimentale suivie pour la préparation du charbon actif, ainsi que la présentation des différents traitements appliqués (adsorption), ainsi que la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

On termine par conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus

Etude bibliographique

I.1. Pollution

I.1.1. Pollution des eaux par les colorants et polluants organiques

Développement industriel s'accompagne le plus souvent par une demande en eau de plus en plus accrue. Une fois utilisé dans différentes opérations industrielles, l'eau est rejetée en charriant divers polluants tels que les métaux lourds, les composés organiques et d'autres substances de toxicité plus ou moins avérée. L'industrie du textile, pour ses différents usages, rejette une eau le plus souvent chargée de colorants. L'eau n'étant pas une source inépuisable, pour assurer une pérennité au développement industriel, il est indispensable de rationaliser cet élément vital en mettant un terme au gaspillage. Pour y parvenir, un recyclage des eaux utilisées via un traitement préalable, est devenu inévitable. En ce qui nous concerne, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux rejetées notamment par l'industrie textile et souillées par les colorants organiques.

Il existe différentes techniques d'élimination des polluants organiques, telles que les méthodes physiques de transfert de masse décantation [1], adsorption des polluants sur le charbon actif [2]. Incinération ou par voie biologique. En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et même toxiques. De plus, certains produits résistent à ce type de traitement.

I.1.2. Sources de pollution

- **La pollution naturelle**

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures. peuvent aussi être à l'origine de pollutions [3].

- **La pollution industrielle**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [4].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires, colorants...)
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports)
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie)
- Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...)
- Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques)
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs)

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc. [5].

I.1.3. Principaux types de polluants

I.1.3.1. Les colorants

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

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.1.3.1.1. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects [6] :

- La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.
- La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochromes.

Tableau I.2. Classification des colorants

Classification chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Les colorants anthraquinoniques • Les colorants indigoïdes • Les colorants xanthènes • Les phtalocyanines • Les colorants nitrés et nitrosés
La classification selon le mode d'utilisation	<ul style="list-style-type: none"> • Les colorants acides ou anioniques • Les colorants basiques ou cationiques • Les colorants de cuve • Les colorants réactifs • Les colorants directs • Les colorants à mordants

I.1.3.1.2. Bleu de méthylène

▪ Définition

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, 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 [7]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure (I.1).

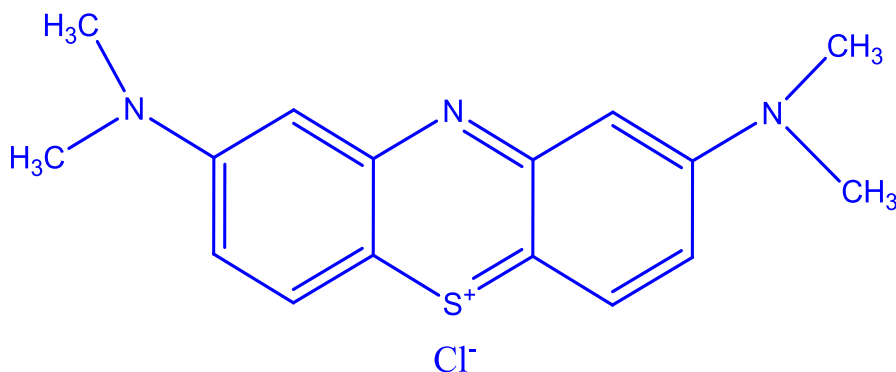


Figure I.1. Structure chimique du bleu de méthylène

▪ **Toxicité du bleu de méthylène :**

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme de puis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg [8].

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [9]. Le bleu de méthylène n'est pas forcément dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

I.1.3.2. Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus abondants et potentiellement les plus dangereux. Certaines de ces matières sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ces polluants peuvent être classés par familles. On trouve, les phénols, les hydrocarbures,.....etc.

I.1.3.2.1. Les phénols

- **Définition**

Le phénol est un produit de synthèse, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique ($VME = 19 \text{ mg.m}^{-3}$) qui provoque des brûlures graves sur la peau. Le phénol absorbe dans l'ultraviolet. Ses solutions sont incolores. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet bathochrome (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde) et hyperchrome (renforcement de l'intensité de l'absorption). Le nitrophénol possède une bande d'absorption centrée à 270 nm. la (figure I.2) Représente la structure chimique de la molécule de phénol.

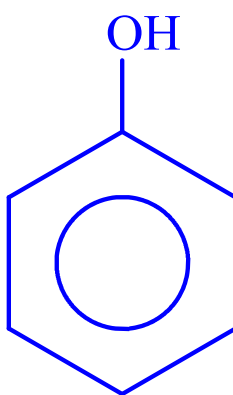


Figure I.2. Structure chimique de la molécule de phénol (C_6H_5OH)

- **Toxicité par le phénol**

Il pénètre rapidement dans l'organisme par toutes les voies. Les intoxications industrielles résultent de contact cutanés et d'exposition aux vapeurs, qui pénètrent dans l'organisme non seulement par voie pulmonaire mais également à travers la peau intacte [10]. Le phénol est rapidement éliminé par les reins sous forme libre est conjuguée (80 à 90% sont excrétés en 24 heures). Les manifestations toxiques sont dues au phénol libre. L'ingestion accidentelle, l'absorption cutanée massive entraînent par fois la mort.. Une dose orale de 140 mg/Kg est considérée comme la dose létale minimale [11].

I.2. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant.

Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. la (figure I.3) Représente la phénomène d'adsorption.

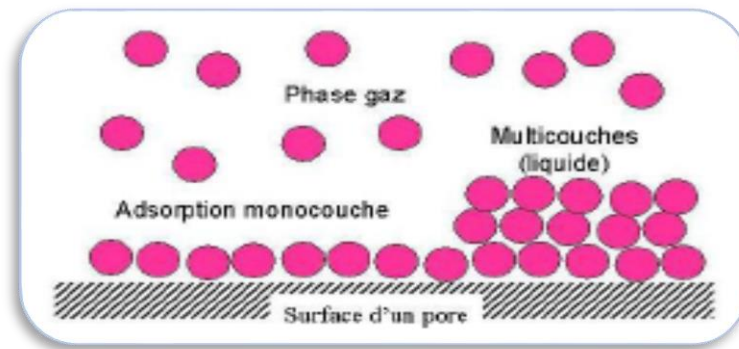


Figure I.3. Le phénomène d'adsorption

I.2.1. Différents types d'adsorption

I.2.1.1. Adsorption physique

Appelée également physisorption. Elle est due principalement aux liaisons de VAN DER WAALS, qui prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaires entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles [12].

Les forces de physisorption sont deux types :

- Les forces de dispersion (VAN DER WAALS).
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.

En outre, ce type d'adsorption se caractérise par sa réversibilité relativement facile ainsi que par son manque de spécificité. L'adsorption est en général très rapide. La chaleur libérée (phénomène exothermique) est de l'ordre de 1 à 10 Kcal/mole [13].

I.2.1.2. Adsorption chimique

Dans la chimisorption, la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat est due à des forces chimiques. Ces forces sont plus grandes que les forces de VAN DER WAALS.

Le phénomène est généralement irréversible. Donc, la désorption est plus difficile. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques [14].

L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption.

L'adsorption chimique est un phénomène qui dépend de l'affinité particulière entre un adsorbat et un adsorbant. Sa chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 Kcal/mole [15-14].

I.2.2. Caractéristiques physiques d'un adsorbant

I.4.2.1. Structure poreuse

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [16].

I.4.2.2. Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [17].

I.4.2.3. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [18].

I.4.2.4. La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [19].

I.2.3. Différents types d'adsorbants

I.2.3.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates parfaitement cristallisés de formule générale $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_Y] ZH_2O$ où n est la valence du cation M [20]. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

I.2.3.2. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du tri hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $(Al_2O_3 \cdot 0,5 H_2O)$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements $(Al-OH)$, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [21].

I.2.3.3. Les gels de silice

Les gels de silice sont obtenus par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm) appelées micelles, stables car elles sont trop petites pour (décantent). ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. Les groupements $Si-OH$ conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux assez hydrophiles et les macroporeux, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [21].

I.2.3.4. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage [21].

Les critères de performance d'un adsorbant sont :

- La capacité d'adsorption pour les composants à retenir.
- La sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer.
- La désirabilité (capacité à la désorption dans des conditions de température et de pressions acceptables) des composants retenus qu'il est nécessaire de récupérer lorsque l'adsorbant est saturé.

Les adsorbant « chimiques » peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales. Par exemple, un adsorbant contenant du cuivre métallique peut être employé pour éliminer des traces de dioxygène qu'il captera en formant de l'oxyde CuO, lui-même régénéré par action du dihydrogène dilué dans le diazote avec formation d'eau [22-21].

I.2.3.5. Les charbon actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyses d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbon actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphoriques ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphe. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

I.3. Charbon actif

le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain.

I.3.1. Fabrication du charbon actif

I.3.1.1. Activation

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit fortement poreux. Les procédés divers de préparation des charbons actifs se rattachent à l'un des deux modes d'activation dénommés activation physique et activation chimique.

- L'activation physique suit deux phases. La première phase, dite de carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées (400 à 500°C). Elle a pour but l'élimination de composés organiques et formation d'un carbonisat. Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800°C ou encore par un mélange de ces gaz. Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), alors que le carbonisat original n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [23].
- Dans l'activation chimique, les matières carbonées brutes telle que sciures de bois, mélasse, déchets végétaux, sont mélangées avec des produits chimiques tel que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium, etc. Après carbonisation (400 à 500°C), le carbone est séparé de la substance inorganique activant en dissolvant cette dernière par un lavage approprié. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les agents activant les plus couramment utilisés.

I.3.1.2. Pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (généralement entre 400 et 900°C) sous un courant continu de gaz inerte. De manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux

(les carbonisats) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [24].

I.3.1.3. Oxydation

L'oxydation des charbons activés en solution est une méthode facile pour introduire des groupes fonctionnels à la surface du charbon.

I.3.2. Différentes formes de conditionnement des charbons actifs

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée.

- **Charbons Actif en Grain (CAG) :** ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0,2mm à 0,5mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.
- **Charbons Actif en Poudre (CAP) :** pulvérisé avec une taille de moins de 0,18mm. Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.
- **Charbons Actif Extrudé :** de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0,8mm à 5mm. Le charbon actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [25].

Depuis quelques années, les fibres de carbone suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre.

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires : imprégnation de substituants variés à des fins catalytiques, recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores ou mise en oeuvre sous forme de tissus.

I.3.3. Caractéristiques de surface d'un charbon actif

I.3.3.1. Structure poreuse

Un charbon actif est un matériau poreux, qui possède des cavités ou des canaux (figure I.4), appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Un pore est par définition une cavité plus profonde que large, qui existe dans un grain de matière. Un volume poreux ouvert peut être défini à partir du volume d'une substance fluide adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouchant à la surface du grain sera accessible au fluide. Ce volume poreux ouvert est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte.

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont répartis en trois groupes [26] :

- Les pores de diamètres supérieure à 50 nm appelés macropores
- Les pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm appelés mésopores
- Les pores de diamètres inférieurs à 2 nm appelés micropores

Les micropores sont divisés en deux sous-groupes : les supermicropores dont la largeur des pores est comprise entre 0,7 et 2 nm et les ultramicropores de largeur inférieure à 0,7 nm.

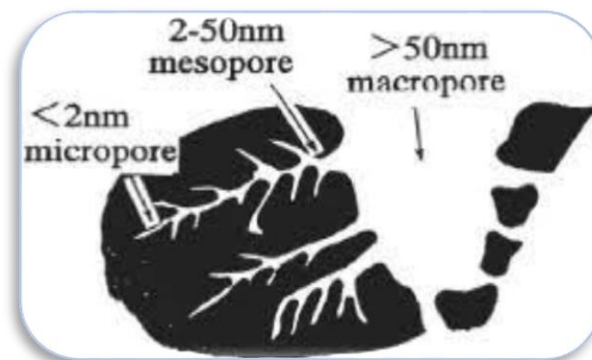


Figure I.4. Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif

I.3.3.2. La surface spécifique :

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 m².g⁻¹. Notons que ce sont essentiellement les micro

et mésopores qui créent de la surface. La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. La surface spécifique dépend directement de la porosité ; plus la microporosité est grande plus la surface spécifique est importante. Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figure I.5). La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores.

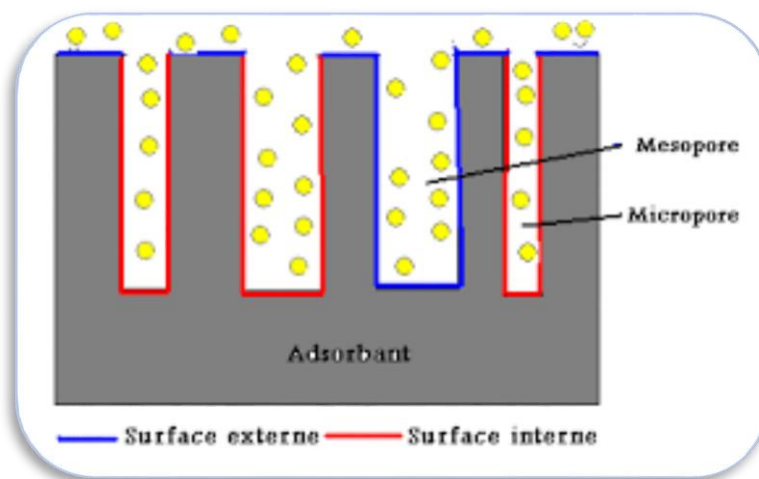


Figure I.5. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif

I.3.3.2. Les fonctions de surface :

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais elles dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acide, basique, ou neutres.

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acide carboxylique, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupement fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces

fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions π - π ,....) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants,.....[27]. la (figure I.6) Représente quelques groupement identifiant en surface du charbon actif.

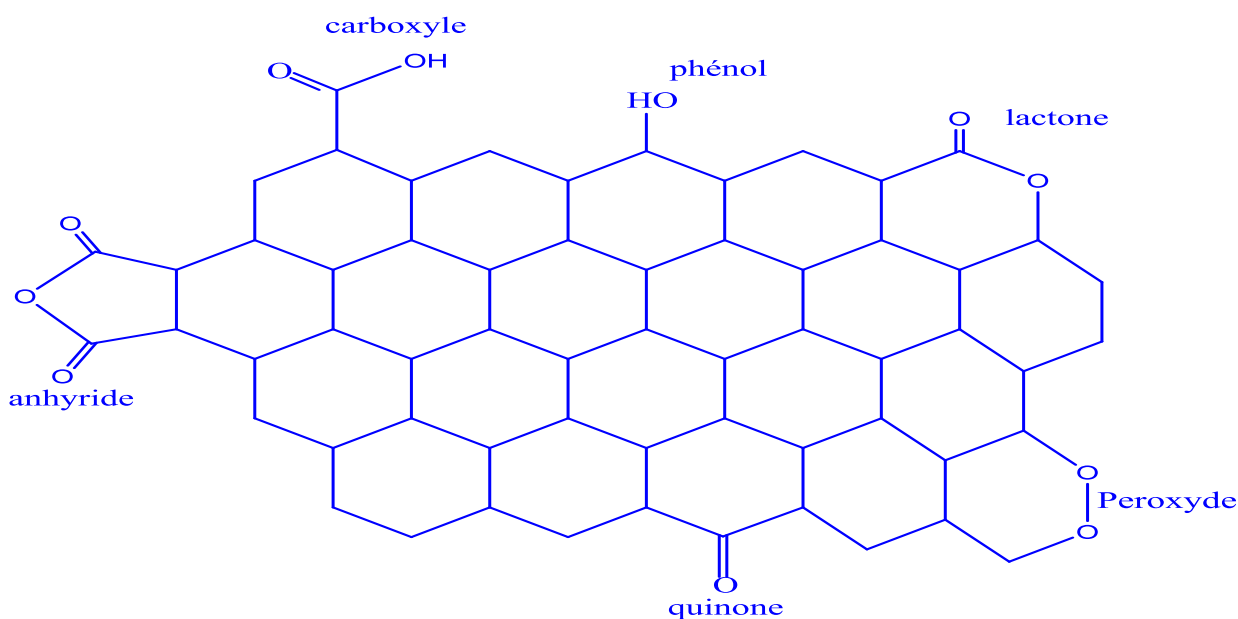


Figure I.6. Quelques groupements acides et basiques identifiant en surface du charbon actif

I.4. Isotherme d'adsorption

I.4.1. Généralités sur les isothermes d'adsorption

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre (C_e). Ainsi chaque point d'une isotherme est obtenu par la formule suivante equation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m_{CA}}$$

- q_e : est la quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mol (ou g) /g_{CA}).
- C_{eq} : est la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mol (ou g) /L).
- C_0 : est la concentration initiale de l'espèce (mol (ou g) /L).
- V : est le volume de solution introduit au départ (L).
- m_{CA} : est la masse de charbon actif (g).

Ainsi en faisant varier la concentration initiale de la solution introduite et en conservant une masse de charbon et un volume de liquide fixe (ou inversement), on obtiendra une courbe représentative de l'efficacité de l'adsorption pour chaque espèce. Il s'agit ensuite de trouver des modèles mathématiques qui permettront de bien représenter les isothermes obtenues dans la plupart des cas expérimentalement.

I.4.2. Les différents types d'isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs façons de distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption. L'IUPAC a réparti cinq types d'isotherme dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz tandis que Giles et Smith (1947) en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide (figure I.7).

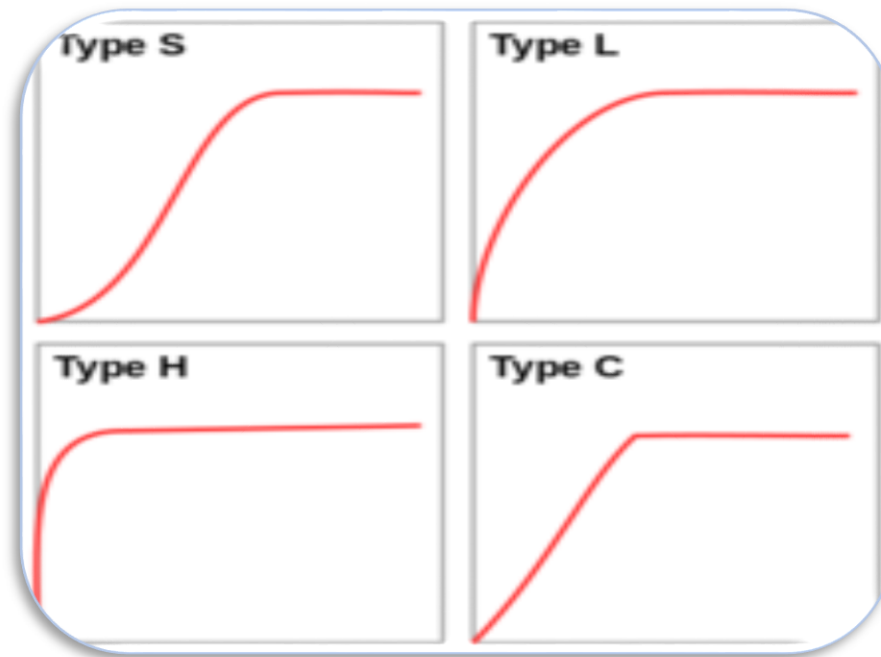


Figure I.7. Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (Giles et Smith, 1974)

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H et S. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich et Sips.

- **Modèle de Langmuir**

La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouche. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents : l'adsorption est homogène. Une isotherme de type L est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé, les pores sont de dimension trop faible pour permettre la formation d'une couche supplémentaire. Cette forme d'isotherme est à rapprocher du modèle de Langmuir. Le modèle de Langmuir est caractérisé par le fait que l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents. Chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule, il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

- **Modèle de Freundlich**

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou

mésoporeux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich.

- **Modèle de Sips**

L'isotherme d'adsorption de Sips est appropriée pour prédire aussi l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Cette dernière est une combinaison des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich. Il est à noter que ce modèle se réduit au modèle de Freundlich à faible pression. Par contre, à forte pression en adsorbat, il prédit le modèle de Langmuir (adsorption sur une seule couche).

I.5. Techniques de caractérisation

I.5.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). Elle s'utilise principalement pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [28] :

- Proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5 mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- Moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- Lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

➤ Principe

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. La (figure I.8) Représente le principe de la spectrophotométrie infrarouge.

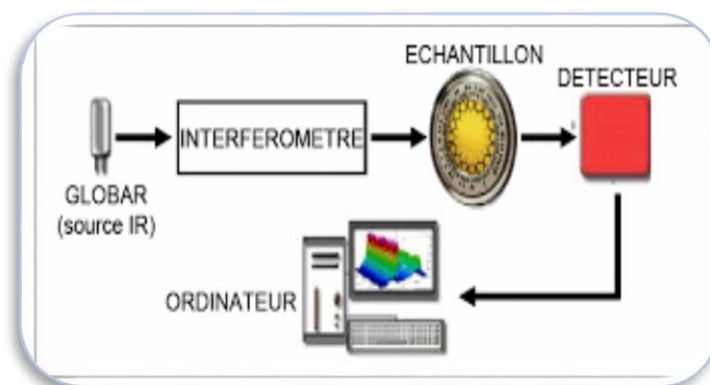


Figure I.8. Principe de la spectrophotométrie infrarouge

I.5.2. Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

➤ **Domaine spectral**

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm. Il est divisé en trois parties:

- Le visible : [800 - 400] nm.
- L'UV-proche : [400 - 200]nm
- L'UV-lointain : [200 - 10] nm.

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité.

➤ **Loi de Beer-Lambert**

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité (I_0) traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \log I_0 / I = \epsilon c L$$

Avec :

A : Absorbance.

I : Intensité du faisceau émergent.

I₀ : Intensité du faisceau incident.

ε : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (L/mol.cm).

C : Concentration massique du composé dosé (g/l).

L : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

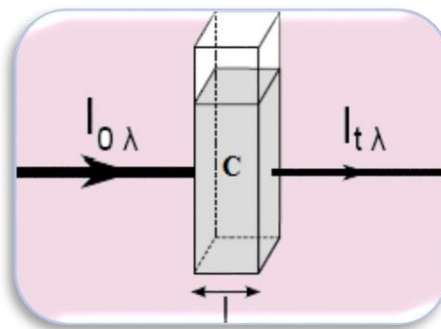


Figure I.9. Principe de la loi d'absorptiomètre

➤ Principe

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental (σ , p ou π) à un état excité (anti liante σ^* ou π^*). Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible [29].

Lors d'une telle transition électronique, l'énergie absorbée dépend de la différence d'énergie entre les deux états, donc de la longueur d'onde de cette transition selon la relation de Bohr :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

ΔE : différence d'énergie (J).

h : constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ J s.

c : vitesse de la lumière 3.108 m/s.

λ : longueur d'onde (m).

ν : fréquence (s^{-1}).

*Méthodes de synthèse et
caractérisation des matériaux*

II.1. Introduction

Dans ce chapitre sont décrites les différentes méthodes expérimentales et analytiques, utilisées au cours de cette étude et qui peuvent être classées, d'une part à la préparation des charbons actifs à différentes conditions à partir des rejets agricoles et à leurs caractérisation, d'une autre part, étude des performances des charbons actifs préparés à pour l'élimination du bleu de méthylène et phénol en milieu aqueux.

II.2. Préparation de charbon actif

II.2.1. Précurseur utilisé (Noyaux de Fruit Rhamnus)

L'arbre de Rhamnus ou arbre sidr est l'un des arbres connus depuis l'Antiquité, le Rhamnus (nom scientifique) est une plante du désert jusqu'à cinq mètres de long et vieillie pendant cent ans, et l'arbre se distingue par ses larges feuilles ovales avec des veines proéminentes. à 3 cm de longueur, et des fleurs à pointe verte. Les fruits de cet arbre sont appelés nebg (Rhamnus), et il a un arôme parfumé, un goût sucré et se distingue par sa couleur jaune lorsqu'il est mûr et rouge lorsqu'il sèche.

Les fameux fruits de Rhamnus (nebg) contiennent des glycosides d'antraquinone, ils contiennent des vitamines notamment : la vitamine C, ainsi que les glycosides et flavonoïdes.

Le noyau est une graine de forme sphérique de grosseur variable sont poids oscille autour de 0,5g. Il représente presque 50 % du poids total du fruit.

Dans le but d'une valorisation de sous-produits locaux, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de fruit de l'arbre Rhamnus (Sidr) de la région de Batna.



Figure II.1. L'arbre de Rhamnus (sidr), et ces fruits

II.2.2. Préparation de charbons actifs

Le noyau de nbeg (Rhamnus) est la matière première utilisée dans cette étude. La préparation des charbons actifs suit le protocole suivant : lavage, séchage, broyage et tamisage suivi par activation chimique (HCl, ZnCl₂), on termine la préparation par la pyrolyse à différentes températures (figure II.2).

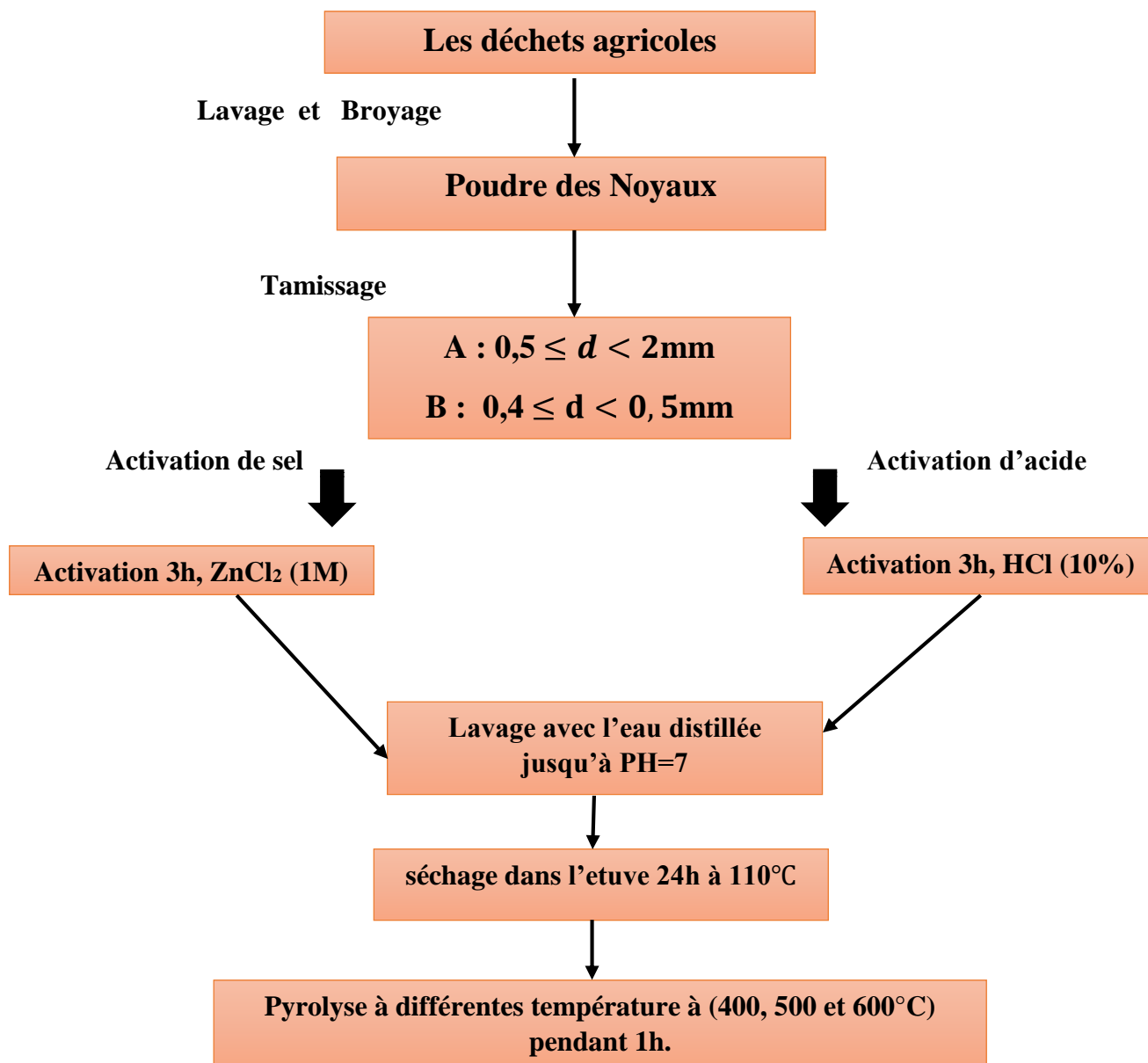


Figure II.2. Protocole de préparation des charbons actifs

Le traitement des noix comporte 4 étapes physiques qui sont : le lavage, le séchage, le broyage et finalement le tamisage.

- **Lavage des noyaux**

Cette opération consiste à débarrasser les noyaux de toutes les impuretés, Le lavage est réalisé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore.



Figure II.3. les noyaux lavés

- **Séchage**

A la fin du lavage, les noyaux sont égouttés puis séchés dans une étuve à une température de 105 °C pendant 24 heures.

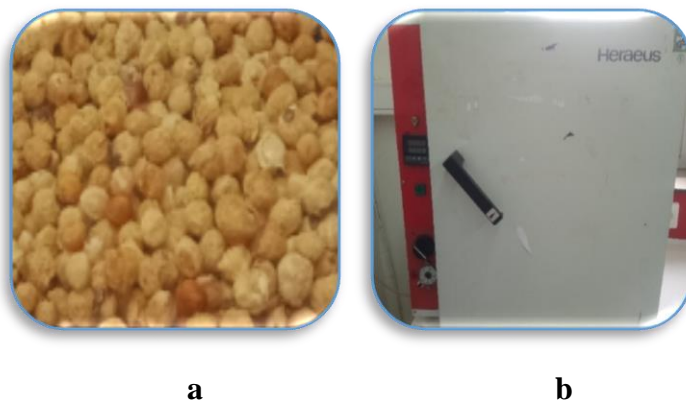


Figure II.4. a) noyaux séchés. b) Etuve de marque Heraeus

- **Broyage**

Le broyage a été réalisé au moyen d'un Broyeur mécaniques (RETSCH), modèle B1 Masch.Nr.45690 pour fragmenter les noyaux à des petites particules de différentes tailles.



Figure II.5. a) Un broyeur modèle B1 Masch.Nr. b) Poudre des noyaux

- **Tamissage**

Dans cette étape, on doit tamiser à l'aide des tamis de type OUVERTURE (m/m) les échantillons obtenus après le broyage à un tamiseur, pour obtenir des fractions des particules, avec différents diamètres : $0,5 \leq d < 2\text{mm}$, $0,4 \leq d < 0,5\text{mm}$. La séparation est effectuée à l'aide de tamis.



Figure II.6. Les tamis utilisés

- **Activation chimique**

Les grains sont imprégnés à température ambiante avec les solutions des agents d'activation (Hcl 10%) et (ZnCl_2 1M) séparément durant 3 heures avec un rapport 1/1. Une fois filtrés, les grains 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.

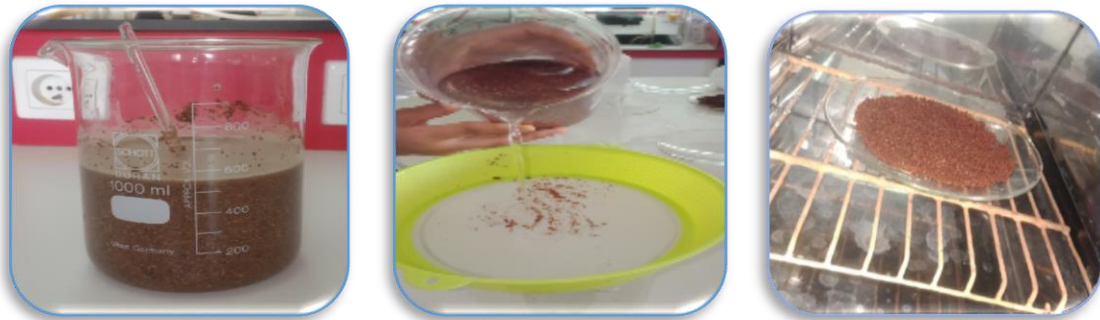


Figure II.7. Les grains activés chimiquement

- **Pyrolyse**

Elle a eu lieu dans un four (Nabertherm) où la température a été élevée graduellement jusqu'au point final de carbonisation à (400, 500 et 600°C) pendant 1h.

Le charbon actif préparé à partir des noyaux de Rhamnus par activation chimique sont signifiés par les abréviations suivantes :

- **ACI-400°C** : Le charbon actif de taille $0,5 \leq d < 2\text{mm}$ préparé par activation chimique avec Hcl et carbonisé à **400°C** pendant 1 heure.
- **ACI-500°C** : Le charbon actif de taille $0,5 \leq d < 2\text{mm}$ préparé par activation chimique avec Hcl et carbonisé à **500°C** pendant 1 heure.
- **ACI-600°C** : Le charbon actif de taille $0,5 \leq d < 2\text{mm}$ préparé par activation chimique avec Hcl et carbonisé à **600°C** pendant 1 heure.
- **BCI-400°C** : Le charbon actif de taille $0,4 \leq d < 0,5\text{mm}$ préparé par activation chimique avec Hcl et carbonisé à **400°C** pendant 1 heure.
- **BCI-500°C** : Le charbon actif de taille $0,4 \leq d < 0,5\text{mm}$ préparé par activation chimique avec Hcl et carbonisé à **500°C** pendant 1 heure.
- **BCI-600°C** : Le charbon actif de taille $0,4 \leq d < 0,5\text{mm}$ préparé par activation chimique avec Hcl et carbonisé à **600°C** pendant 1 heure.
- **BZn-400°C** : Le charbon actif préparé de taille $0,4 \leq d < 0,5\text{mm}$ par activation chimique avec ZnCl_2 et carbonisé à **400°C** pendant **1** heure.
- **BZn-500°C** : Le charbon actif préparé de taille $0,4 \leq d < 0,5\text{mm}$ par activation chimique avec ZnCl_2 et carbonisé à **500°C** pendant **1** heure.
- **BZn-600°C** : Le charbon actif préparé de taille $0,4 \leq d < 0,5\text{mm}$ par activation chimique avec ZnCl_2 et carbonisé à **600°C** pendant **1** heure.

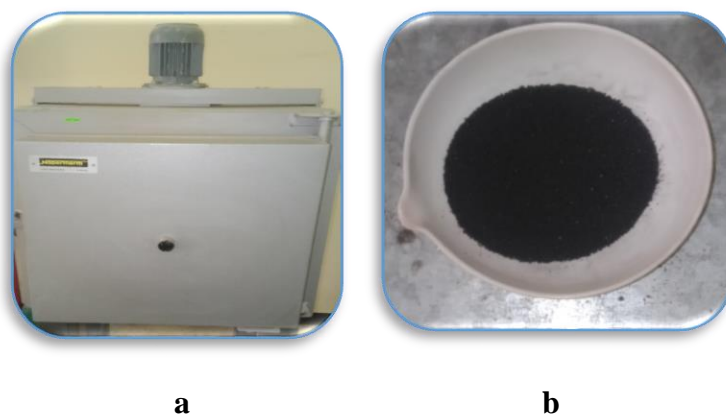


Figure II.8. a) Un four de marque Nabertherm. b) Charbon actif préparé

II.2.3. Caractéristique physico-chimique du charbon Actif

II.2.3.1. Le rendement

L'activation chimique génère des charbons actifs avec un meilleur développement des mésopores [30]. Le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu M_1 à celui des grains sec avant la pyrolyse M_0 :

$$\text{Rendement (\%)} = (M_1/M_0) \cdot 100$$

Tableau II.1. Les rendements de synthèse des charbons actifs

Echantion	Masse initiale(g)	Masse finale(g)	Rendement(%)
ACI-400°C	80	25,30	31,62
ACI-500°C	80	18,43	23,03
ACI-600°C	80	13,45	16,82
BCI-400°C	80	28,47	35,58
BCI -500°C	80	21,91	27,38
BCI-600°C	80	14,73	17,96
BZn-400°C	80	28,97	36,21
BZn -500°C	80	20,10	25,12
BZn-600°C	80	11,93	14,91

Les rendements de synthèse des charbons actifs obtenus par l'opération de calcination, donnés dans le (tableau II.1). Les rendements de synthèse des charbons actifs préparés sont situés dans la gamme 14,91 et 35,58% pour la température 400°C;500°C et 600°C.

- **BCl , ACl** : compris entre (28,47-13,45%)
- **BZn** : compris entre (28,97-11,93%)

. Par comparaison des rendements des échantillons calcinés, on remarque que les valeurs des rendements décroissent avec l'augmentation de la température ce qui indique la décomposition des constituants des noyaux.

II.2.3.2. Le « Burn-off »

Le « Burn-off » représente la perte de masse des noyaux imprégnés par l'acide chlorhydrique (HCl) et (ZnCl₂) due au traitement thermique à l'étape d'activation :

$$\text{Le « Burn-off »} = [(m_i - m_f) / m_i] \cdot 100$$

Tableau II.2. Perte de masse (« Burn-off ») des charbons actifs

Echantion	Masse initiale(g)	Masse finale(g)	Burn-off (%)
ACI-400°C	80	25,30	68,37
ACI-500°C	80	18,43	76,96
ACI-600°C	80	13,45	83,18
BCI-400°C	80	28,47	64,41
BCI-500°C	80	21,91	72,38
BCI-600°C	80	14,73	82,03
BZn-400°C	80	28,97	63,78
BZn-500°C	80	20,10	74,87
BZn-600°C	80	11,93	85,08

Les pertes de masse « Burn-off » dues au traitement thermique (Tableau II.2) sont dans le même ordre de grandeur environ BCl, ACl : entre et (64,41-83,18 %) BZn : entre (63.78-85.08 %). On remarque une légère augmentation avec l'élévation de la température, ce qui indique que l'activation résulte d'une réaction de (HCl ou ZnCl₂) avec le précurseur et qui limite la perte de masse en matière volatile.

II.2.3.3. Détermination de la teneur en humidité

En contact permanent avec l'air ou par leurs stockages, les solides se chargent par une certaine humidité due à la diffusion des molécules d'eau dans la structure et sur la surface du solide. L'évaluation du taux d'humidité peut être indicative sur l'hydrophile de ce solide [31].

- **Mode opératoire**

On met 2 g de chaque adsorbant dans un creuset, on pèse, puis on met l'échantillon dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures. Ensuite, on le laisse refroidir dans un dessiccateur pendant 30 minutes. Après, on le repèse.

La relation ci-dessous permet d'obtenir le taux d'humidité relatif pour les deux adsorbants.les resultats sont assemblés dans le (tableau II.3).

$$H\% = [(P_1 - P_2)/P_1].100$$

P₁ : Le poids du creuset rempli, avant séchage, en grammes.

P₂ : Le poids du creuset rempli, après séchage, en grammes.

Tableau II.3. Teneur en humidité du charbon actif

Echantion	P₁ (g)	P₂ (g)	H(%)
ACI-400°C	12,240	12,230	0,081
ACI-500°C	12,238	12,226	0,098
ACI-600°C	12,230	12,153	0,629
BCI-400°C	12,289	12,217	0,585
BCI-500°C	12,252	12,202	0,408
BCI-600°C	12,225	12,181	0,359
BZn-400°C	12,248	12,169	0,645
BZn-500°C	12,224	12,220	0,032
BZn-600°C	12,220	12,138	0,671

Les valeurs de la teneur en humidité sont très faible pour ACI-400°C, BZn-500°C et ACI-500°C, et considérer faibles pour les autres échantillons; cette humidité correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à environ 100 °C.

II.2.3.4. 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 [31].

- **Mode opératoire**

On pèse une éprouvette. Puis, on la remplit avec le solide jusqu' à 10 ml. Ensuite la repesée. La relation suivante permet la détermination de la densité apparente. les résultat sont illustrés dans le (tableau II.4).

$$d \text{ (g/ml)} = (P_1 - P_0)/100$$

P₁: Le poids de l'éprouvette remplie.

P₀: Le poids de l'éprouvette vide.

Tableau II.4. La densité apparente du charbon actif

Echantion	P_1 (g)	P_0 (g)	d (g/ml)
ACI-400°C	22,185	17,456	0,047
ACI-500°C	21,955	17,456	0,044
ACI-600°C	21,82	17,456	0,043
BCI-400°C	23,344	17,456	0,058
BCI-500°C	22,856	17,456	0,054
BCI-600°C	22,318	17,456	0,048
BZn-400°C	22,916	17,456	0,054
BZn-500°C	22,794	17,456	0,053
BZn-600°C	22,449	17,456	0,049

II.2.3.5. Étude par spectroscopie infrarouge (FTIR)

L' étude par spectroscopie-infrarouge (FTIR) des charbons actifs ont été effectuées sur un spectromètre FTIR-8400S à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 500 et 4000 cm^{-1}).

Les échantillons sont sous forme de pastille, préparées à base de KBr (0,2g) avec faible quantité de charbon actif (0,001g). la (figure II.8) représente les principales étapes de l'obtention d'un spectre IR.



Figure II.9. Protocole de l'obtention d'un spectre IR

II.2.3.5.1. Le produit brut

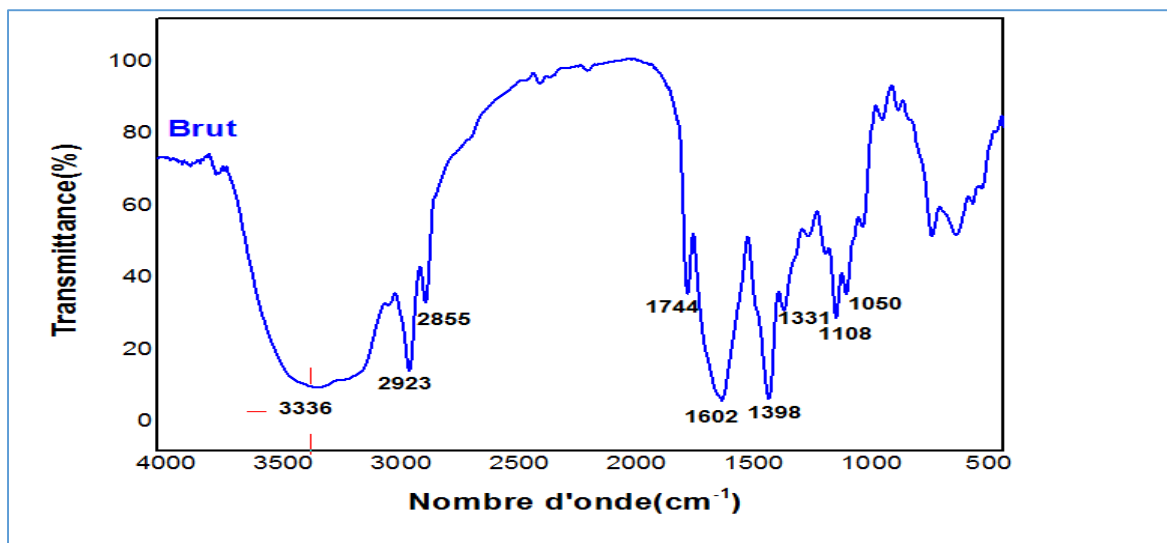


Figure II.10. Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon brut

II.2.3.5.2. Le charbon activé avec d'acide chlorhydrique (HCl)

Échantillons (BCI-400°C, BCI-500°C, BCI-600°C, ACI-400°C, ACI-500°C, ACI-600°C).

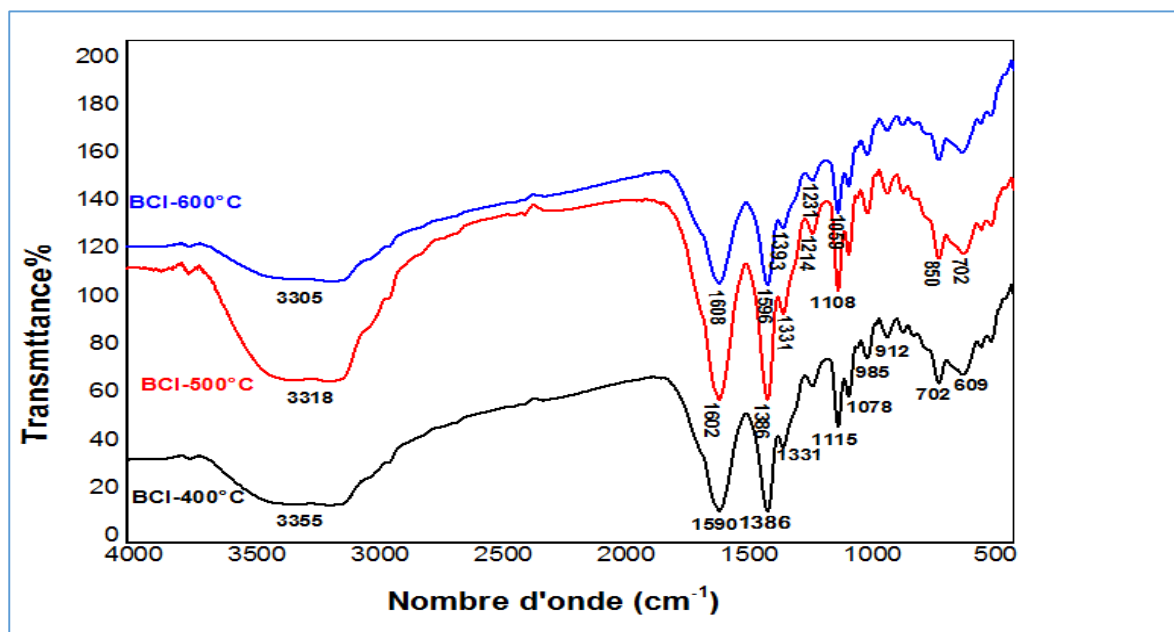


Figure II.11. Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon (BCI-400°C, BCI-500°C, BCI-600°C)

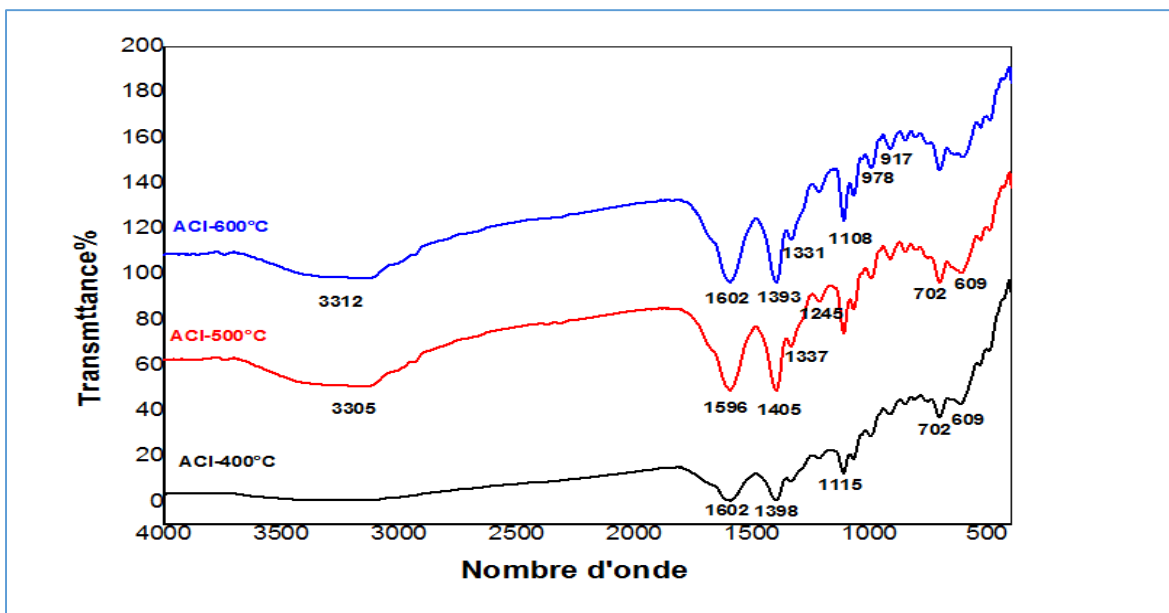


Figure II.12. Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon (ACI-400°C, ACI-500°C, ACI-600°C)

II.2.3.5.3. Le charbon activé avec le chlorure de zinc ($ZnCl_2$)

Échantillons (BZn-400°C, BZn-500°C, BZn-600°C).

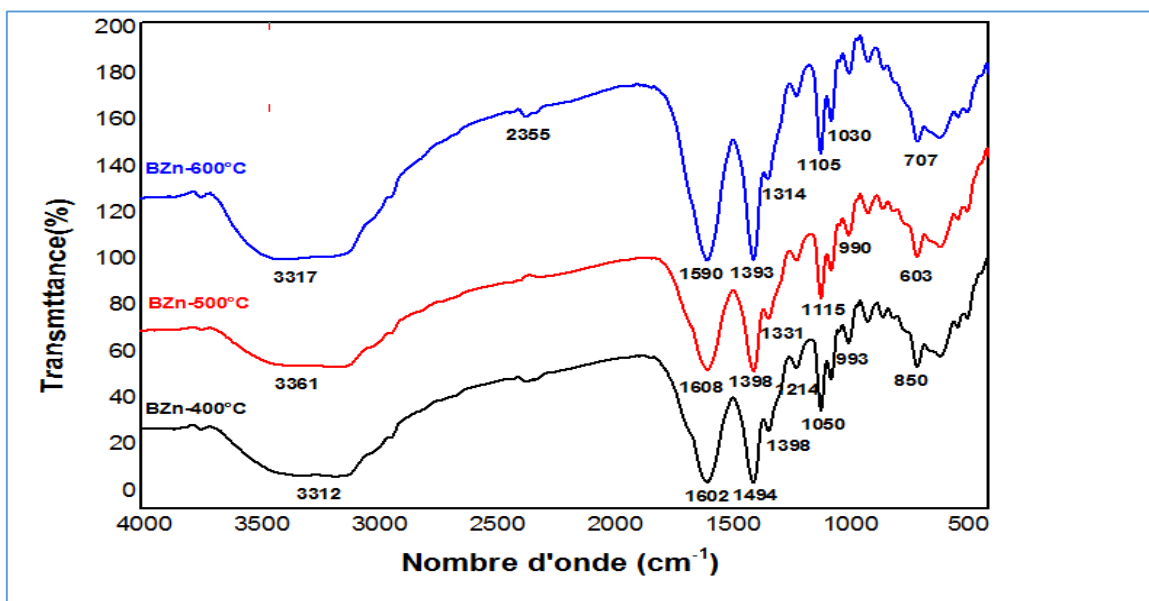


Figure II.13. Spectre Infrarouge (FTIR) de l'échantillon (BZn-400°C, BZn-500°C, BZn-600°C)

Les interprétations des principaux signaux existant dans les spectres infrarouge sont illustrées dans le tableau II.7 et tableau II.8 :

Tableau II.5. Caractéristiques des charbons actifs (Brut, BCl-400°C, BCl-500°C, BCl-600°C, ACI-400°C, ACI-500°C, ACI-600°C) analysés par spectroscopie infrarouge (FTIR)[32]

Echantillons	Nnombre d'ondes (cm ⁻¹)		Liaisons
	Dans ce travail	Dans le bibliographie	
Brut	3330	3300-3650	OH pour les alcools et large pour les acides.
	2923-2843	2800-3300	C-H (vibration de valence dans les aliphatiques, oléfines).
	1744	1700-1725	Dans les carbonyles et les acides carboxyliques.
	1393-1331	1375-1450	C-H déformtion(CH ₃).
	1108-1050	1300-1000	C-O dans les éthers, alcools et esters.
BCl-400°C	3355	3300-3650	OH pour les alcools et large pour les acides.
	1590	1050-1400	C=C dans les cycles aromatiques.
	1386-1331	1375-1450	C-H dans les alcans.
	1115-1078	1300-1000	C-O dans les éthers, alcools et esters.

	985-912	900-690	C=C dans les cycles aromatiques(out-of-plane bend).
	702-609	690-840	C-H les vibration déformtion(CH ₃).
BCI-500°C	3318	3300-3650	OH pour les alcools et large pour les acides.
	1602	1900-1600	Vibrations de valence dans les snbstances carbonylées.
	1386-1337	1450-1000	C-O-C dans les éthere. Vibration de déformation OH et C-H dans les hydroxyles,
	1214	1050-1400	acides, phénols,oléfines, méthyles.
	1108	1160-1000	-CH ₂ , -CH ₃ vibration de déformation (dans les éthere, hydrocarbures).
	850-702	690-840	Vibration de Déformation angulaire (C-H).
BCI-600°C	3305	3300-3650	OH pour les alcools et large et faible pour les acides.
	1059	1300-1000	C-O dans les éthers.
	1393-1231	1375-1450	C-H dans les alcans.
	1608	1900-1600	C=O vibrations de valence dans les snbstances carbonylées.
	1596	1450-1500	COO (vibrations de valence COO).
ACI-400°C	1602	1050-1400	C-H dans les alcans.
	1115	1300-1000	C-O dans les éthers.
	1398	1375-1450	C-H dans les alcans.

	702-609	690-840	les vibration déformation angulaire (C-H).
ACI-500°C	3305	3300-3650	OH pour les alcools et large et forte pour les acides.
	1405	1360-1430	C-O dans les éthers, alcools et esters.
	1337-1245	1375-1450	C-H dans les alcans.
	1596	1450-1500	COO (vibrations de valence COO).
	702-609	690-840	Les vibration déformation angulaire (C-H).
ACI-600°C	3312	3300-3650	OH pour les alcools et large et faible pour les acides.
	1108	1300-1000	C-O dans les éthers, alcools et esters.
	1602	1050-1400	Vibration de déformation OH et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines, méthyles.
	1393-1337	1450-1000	C-H dans les alcanes.
	978-917	900-690	C=C dans les cycles aromatiques(out-of-plane bend).

Tableau II.6. Caractéristiques des charbons actifs (BZn-400°C, BZn-500°C, BZn-600°C) analysés par spectroscopie infrarouge (FTIR) [32]

Echantillons	Nnombre d'ondes (cm ⁻¹)		Liaisons
	Dans ce travail	Dans le bibliographie	
BZn-400°C	3312	3300-3650	OH pour les alcools et large pour les acides.
	1494	1450-1600	C-H dans les alcanes.
	1602	1650-1500	C=C dans les cycles aromatiques.
	1398-1214	1450-1000	C-O dans les éthers.
	1050	1300-1000	Vibration de déformation OH et C-H dans les hydroxyles, acides, phénols, oléfines, méthyles.
	993	900-690	C=C dans les aromatics (out-of-plane bend).
BZn-500°C	850	690-840	Vibration de déformation angulaire (C-H).
	3361	3300-3650	OH pour les alcools et large pour les acides.
	1608	1650-1500	C=C vibration de valence dans les cycles vibration de (dans les aromates).
	1115	1300-1000	C-O dans les éthers, alcools et esters.
	1386-1331	1375-1450	C-H dans les alcanes.
	990	900-690	C=C dans les aromatics (out-of-plane bend).

	603	1000-650	C-H dans les alkenes (out-of-plane bend).
BZn-600°C	3317	3300-3650	OH pour les alcools et large pour les acides.
	2355	2250-2100	C≡C dans les alcynes.
	1590	1475-1600	C=C Dans les cycles aromatiques.
	1393-1314	1375-1450	C-H dans les alcanes.
	1103-1105	1300-1000	C-O dans les éthers, alcools et esters.
	707	690-840	Vibration de déformation angulaire (C-H).

Ces résultats montrent que la teneur en carbone dans nos charbons actifs est très considérable, cela confirme l'effet de la carbonisation dans l'étape de synthèse des charbons actifs.

II.2.3.6. Études par adsorption

II.2.3.6.1. Adsorption par bleu de méthylène

➤ **Traçage de la courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène**

- **préparation de la solution mère et des solutions filles**

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption, on a préparé une solution mère de BM à une concentration $C_0 = 20$ mg/L.

une série de solutions de concentrations bien déterminées a été obtenue en prenant des différents volumes par dilutions successives de solution mère (20 mg/l), pour obtenir les concentrations suivantes (0,4, 0,6, 0,8, 1, 1,2 mg/L).



Figure II.14. Solution mère et solutions filles du bleu de méthylène

On détermine la courbe d'étalonnage (Figure II.14), en mesurant par spectrophotomètre UV-visible à 665 nm, les absorbance (A) = f (concentrations des solutions aqueuses de BM)

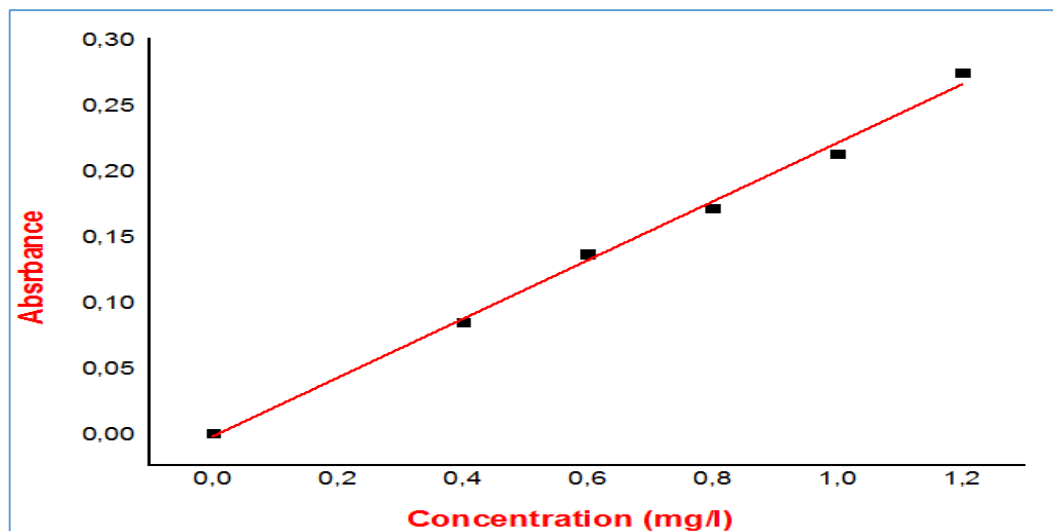


Figure II.15. La courbe d'étalonnage pour l'adsorption de BM

II.2.3.6.1.1. Influence du temps de contact sur l'adsorption de Bleu de Méthylène

Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en solution de l'eau distillée à une concentration à savoir 1mg/L pour une masse de charbon actif de 0,05g ont montré qu'une grande proportion du bleu de méthylène est adsorbée dans les vingt premières minutes (Figure II.16) . En effet la quasi-totalité du est bleu de méthylène éliminée. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de la réaction, peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. Dans tous les essais le temps a été maintenu à une heure et demi comme maximum temps nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption de notre adsorbat.

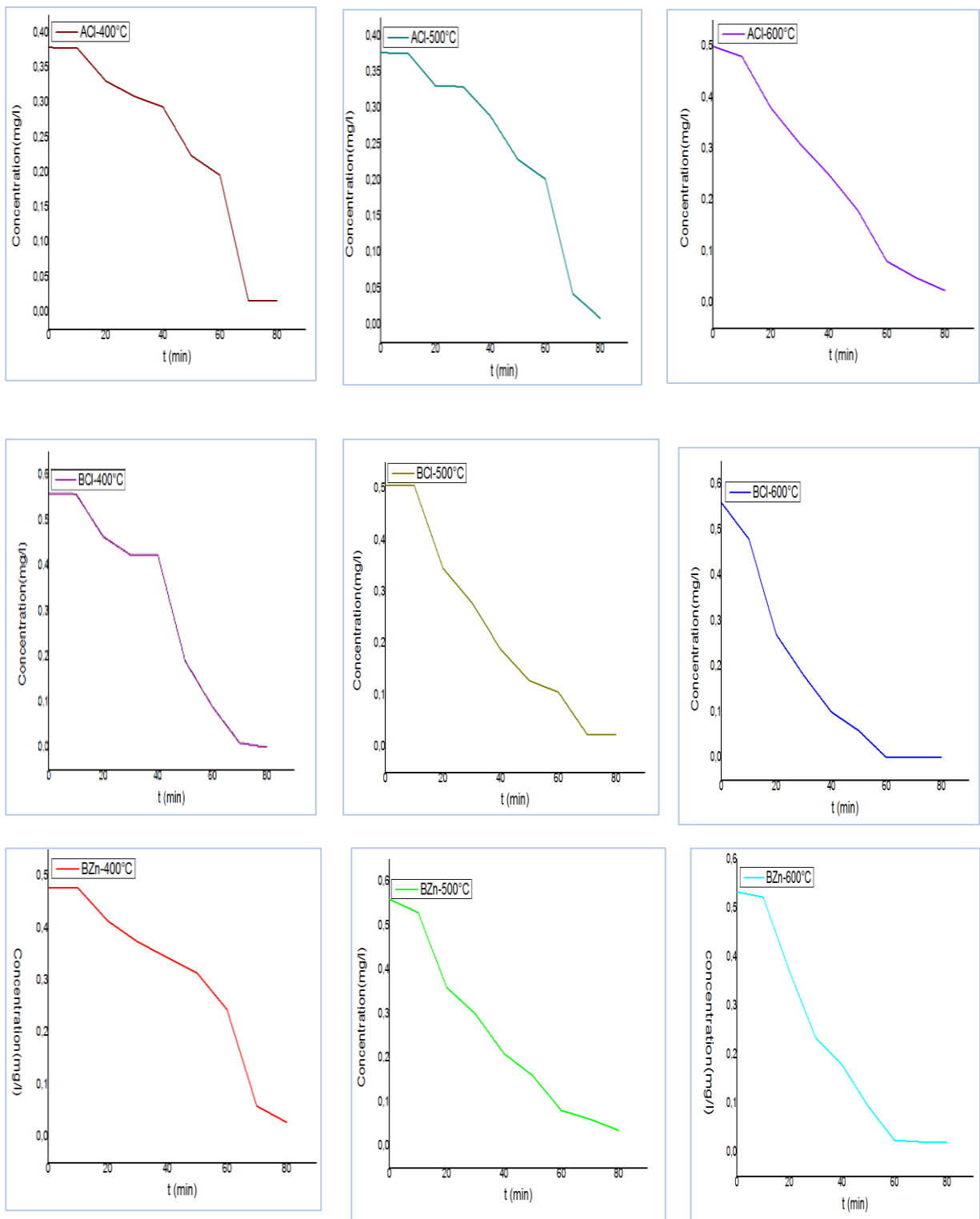


Figure II.16. Effet du temps de contact sur l'adsorption de Bleu de Méthylène

II.2.3.6.2. Adsorption par phénol

➤ Traçage de la courbe d'étalonnage pour phénol :

• préparation de la solution mère et des solutions filles :

Pour préparer la solution mère, nous avons pris 100 mg du phénol et nous l'avons dilué avec l'eau distillé jusqu'à 1000 ml dans une fiole jaugée. A l'aide d'un agitateur magnétique nous avons obtenu une solution homogène. A partir de la solution mère déjà préparées nous avons pris les volumes, chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (100 ml) pour obtenir les concentrations en mg/L (10, 20, 30, 40, 50, 100) des solutions filles.



Figure II.17. Solution mère et solutions filles du phénol

Les absorbances des solutions de phénol précédemment préparées sont mesurées à 270 nm. Le traçage de la courbe d'étalonnage absorbance (A) = f (concentrations en phénol) est représenté sur la (Figure II.18).

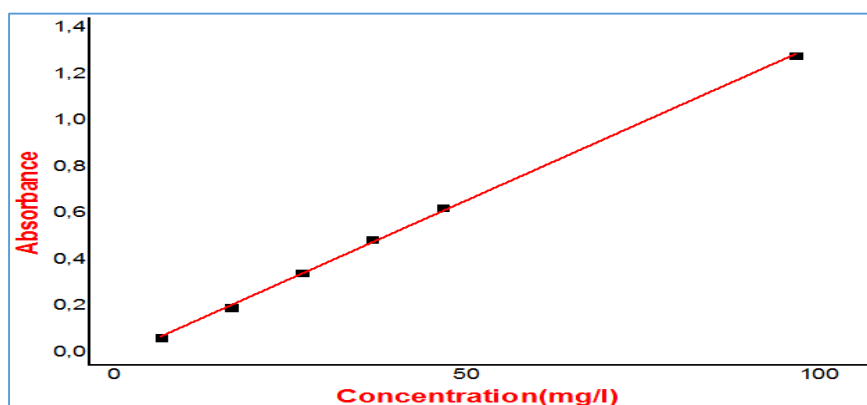


Figure II.18. La courbe d'étalonnage des solutions de phénol

II.2.3.6.2.1. Influence du temps de contact sur l'adsorption de phénol

Remarque : En raison de contraintes de temps, nous avons choisi de travailler avec trois échantillons à titre expérimental.

L'évolution d'élimination de phénol en fonction du temps de contact (1,2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 heures) est suivie pour une concentration initiale de phénol de 40 mg/l, une masse de charbon actif en grains 0,5g, les échantillons sont centrifugés pour mesurer les concentrations résiduelles de phénol par spectrophotométrie UV-Visible à 270 nm.

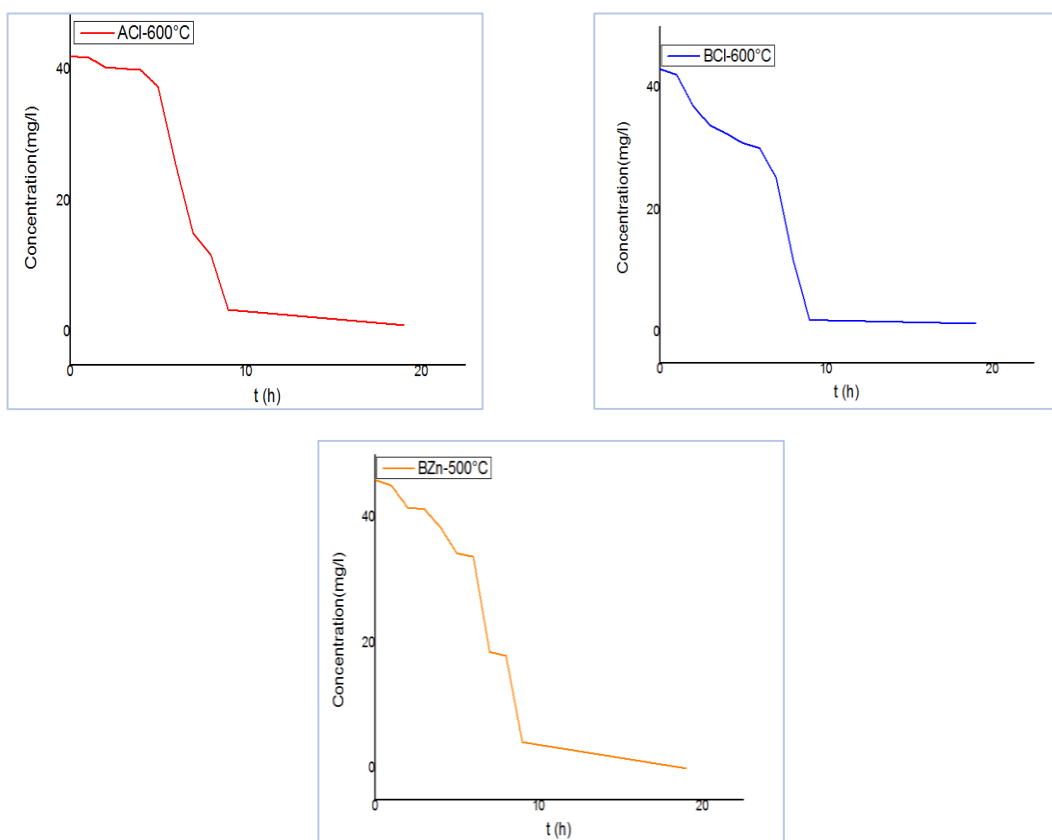


Figure II.19. Effet du temps de contact sur l'adsorption de phénol

Noter que la cinétique d'adsorption du phénol est rapide et augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du temps. Le temps obtenu est de 8 heures au-dessus de cette valeur, la quantité absorbée reste constante jusqu'à 8 heures d'interaction.

II.2.3.7. La capacité d'adsorption

La quantité adsorbée est calculée en utilisant la formule suivante[33] :

$$q_e = [(C_0 - C_e) \cdot V] / m$$

Où :

q_e : La capacité d'adsorption (mg/g).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

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

V : Volume de solution (L).

m : la masse de charbon actif (g).

➤ Le rendement d'élimination :

Le taux d'élimination du colorant noté R et exprimé en pourcentage (%), il est défini par la formule suivante [33] :

$$R(\%) = [(C_0 - C_e) / C_0] \cdot 100$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

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

➤ Influence du temps de contact sur le rendement d'élimination d (bleu de méthylène et du phénol):

● Cas du polluant : Bleu de Méthylène

L'étude de l'influence du temps de contact est réalisée sous les conditions expérimentales a été étudié suivants :

Le volume = 100 ml, masse de charbon $m = 0.05$ g et $C_0 = 1$ mg/L. Les résultats obtenus présenter graphiquement (Figure II.20) comme suit :

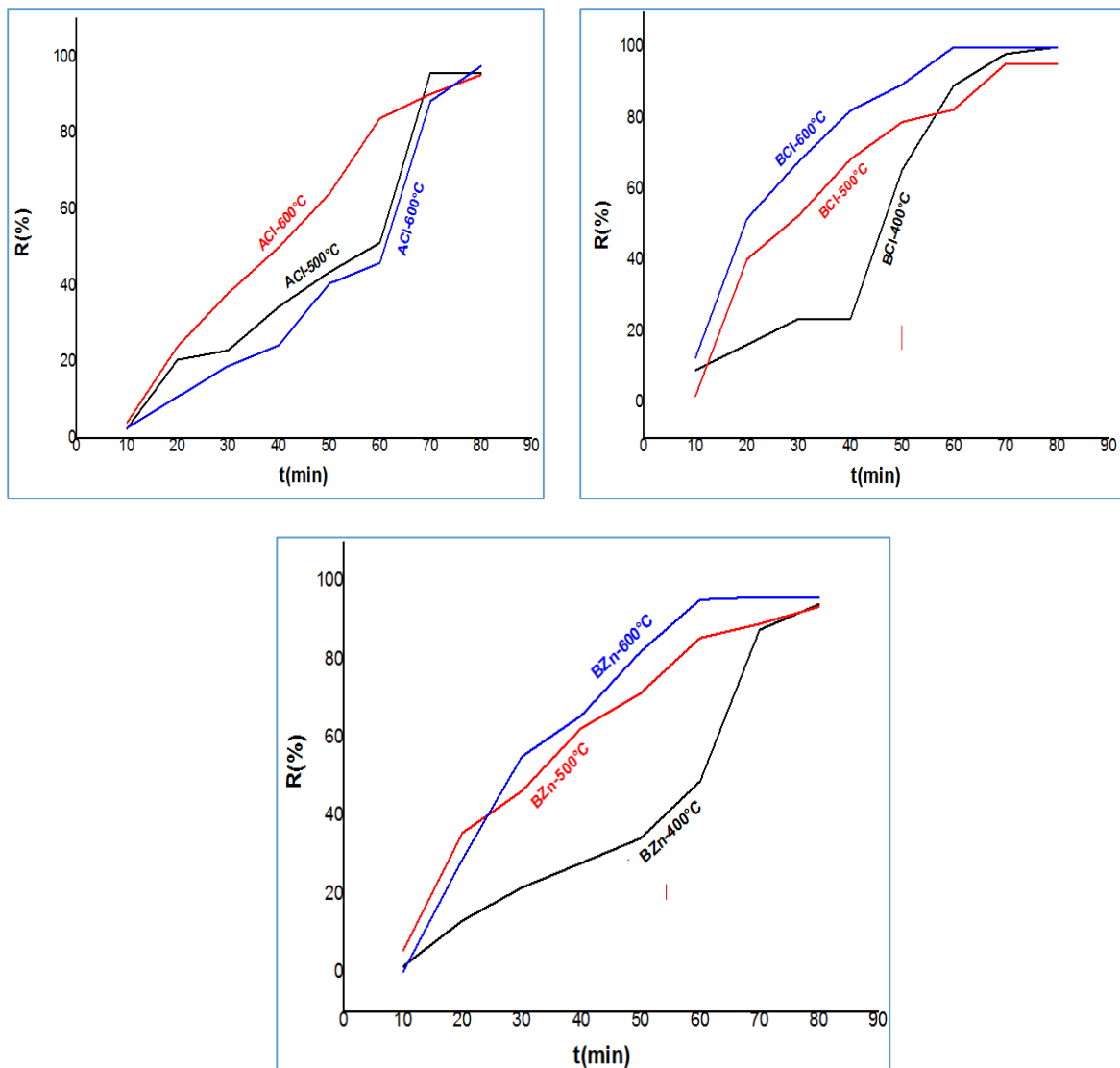


Figure II.20. Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de bleu de méthylène

- **Cas du polluant : Phénol**

L'étude de l'influence du temps de contact est réalisée sous les conditions expérimentales a été étudié suivants :

Le volume = 100 ml, masse de charbon $m = 0.5$ g et $C_0 = 40$ mg/l . Les résultats obtenus présenter graphiquement (Figure II.21) comme suit :

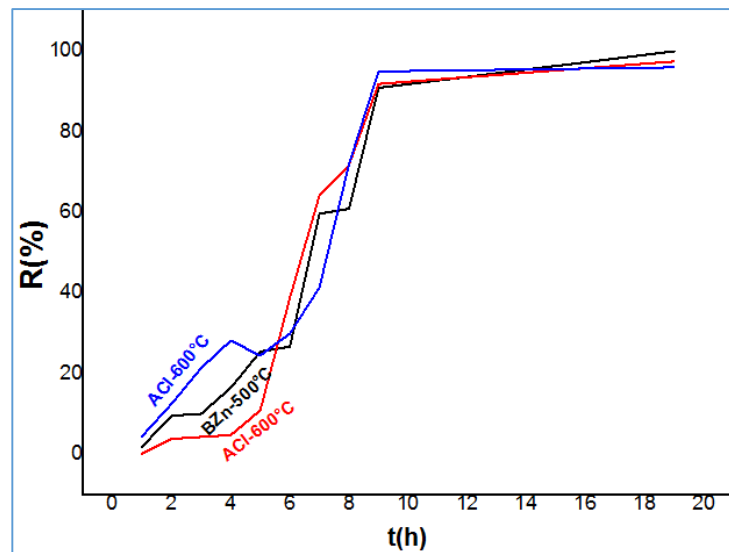


Figure II.21. Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de phénol sur

D'après les résultats des charbons actifs fabriqués à partir des noyaux de Rhamnus, montre ; une efficacité importante dans l'adsorption des polluants, avec un rendement d'adsorption du phénol (Figure II.21) sur le BCI qui atteint 96,65% , ACI est 97,48 et le BZn à 100%. Les résultats montrent que l'équilibre est atteint à 8h.

Alors que pour l'adsorption du Bleu de méthylène (Figure II.20) sur le BCI le rendement obtenu est de 98,2% à 100%, et sur le ACI est de 95,6% à 95,2%. et de 94,1% à 95,9% sur BZn, les résultats montrent que l'équilibre est atteint 80 min. Il faut de même noter que le rendement d'adsorption dans les deux polluants donne de meilleurs résultats au fil du temps. 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).

➤ **Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption de (bleu de méthylène et du phénol)**

● **Cas du polluant : Bleu de Méthylène**

Dans une série de flacons, on introduit 100 ml de solution polluante, avec une concentration de 1 mg/l, auxquels on ajoute une masse de charbons actifs 0,05g. La figure

(II.22), représentent les résultats sur l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène.

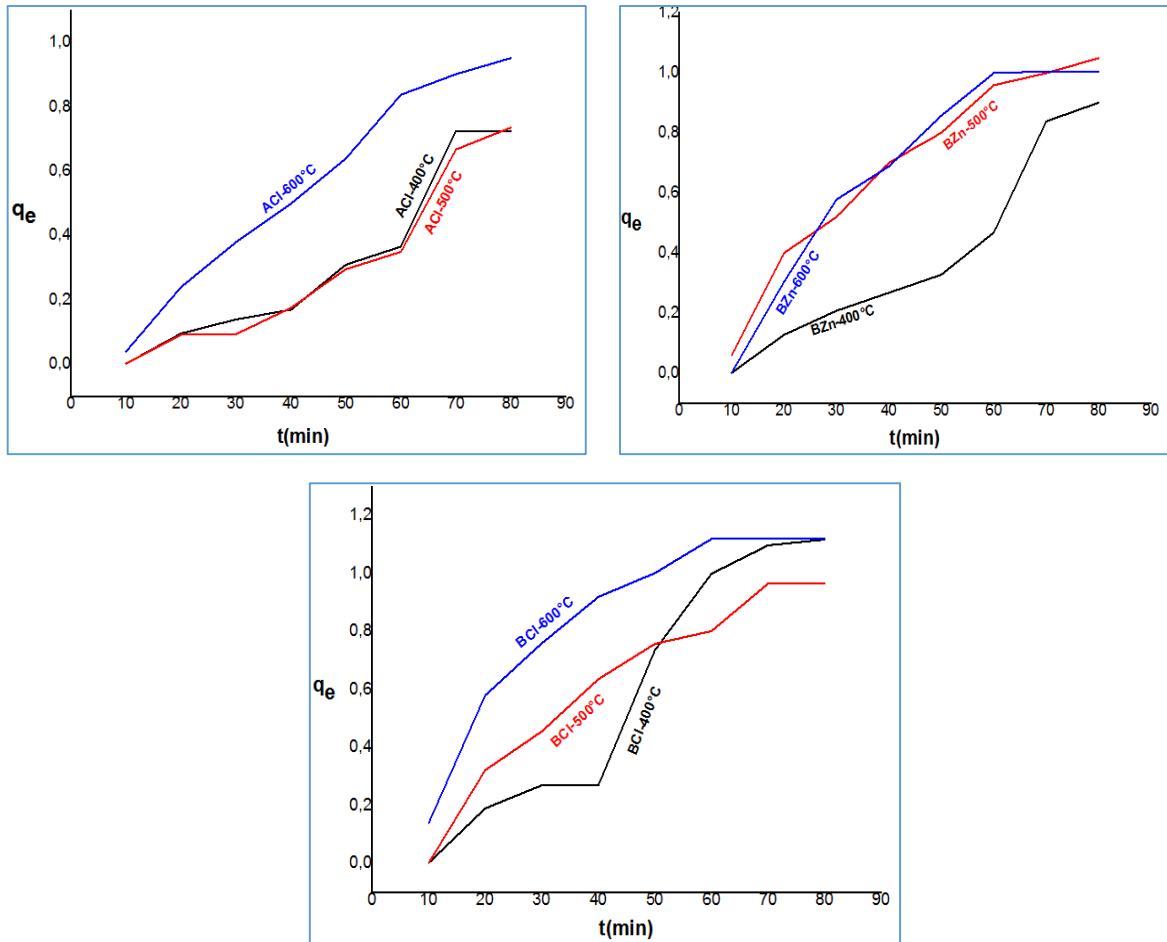


Figure II.22. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de bleu de méthylène

D'après la (Figure II.22), on remarque une augmentation de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps puis l'évolution de processus d'adsorption montrent que l'équilibre est atteint à 80 min.

- **Cas du polluant : Phénol**

Les résultats de la capacité d'adsorption du phénol obtenus sont présentés graphiquement (Figure II.23) comme suit :

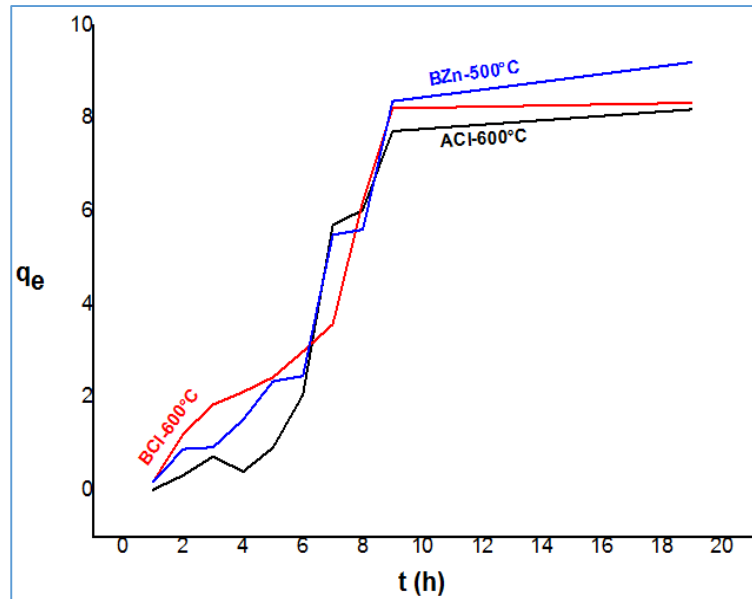


Figure II.23. Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de phénol

D'après la (Figure II.23), on remarque une augmentation de la capacité d'adsorption de phénol en fonction de temps puis l'évolution de processus d'adsorption montrent que l'équilibre est atteint à 8h.

II.3. Conclusion

Ce chapitre présente le mode de préparation des charbons actifs par activation chimique ainsi, les résultats et la discussion de caractérisation des charbons actifs préparés à partir des noyaux de Rhamnus, le rendement de synthèse des charbons actifs préparés indique la décomposition des constituants de la matière première activée avec (HCl et /ou ZnCl₂). Les pertes de masse (« Burn-off ») dues au traitement thermique qui indiquent que l'activation résulte limite de la perte de masse en matière volatile. L'étude par spectroscopie-infrarouge (FTIR) indique les résultats montrent bien que la teneur en carbone dans nos charbons actifs est très élevée cela confirme l'effet de la carbonisation dans l'étape de synthèse de charbon. Ces charbons actifs que nous avons synthétisés par l'activation chimique ont montré des propriétés excellentes pour les phénomènes d'adsorption des deux polluants BM et phénol.

Conclusion Générale

la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays.

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination des polluants organiques présent dans les effluents d'industrie par le procédés d'adsorption.

L'objectif de cette étude est la préparation de charbon actif à partir de noyaux de Rhamnus activé chimiquement avec un acide minéral (HCl) et ($ZnCl_2$) et carbonisé a 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).

La préparation de charbon actif est effectuée par le broyage et le tamisage de la matière première puis activés chimiquement en présence de "HCl" et/ou " $ZnCl_2$ " comme agent activant.

Les rendements de synthèse des charbons actifs préparés sont situés dans la gamme 35,58 et 14,91% pour une pyrolyse d'une heure aux températures 400°C;500°C et 600°C .

les résultats de l' étude par spectroscopie infrarouge (FTIR) montrent bien que la teneur en carbone dans nos charbon actif est très élevé.

La capacité d'adsorption diminuée avec l'augmentation du temps de contact nécessaire pour obtenir un équilibre thermodynamique jusqu'à 80 min pour le méthylène et 8h pour le phénol.

Les déchets végétales à savoir noyaux du Rhamnus sous forme de charbon actif peut être exploité dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption. Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation de ce genre de matériaux pour minimiser le degré de pollution des eaux.

Bibliographiques

- [1] Allerge C, Maisseu M, Charbit F, et Moulin P, Coagulation-flocculation-decantation of dye house effluents, concentrated effluents, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.116, (2004), p57-64.
- [2] Ramakrishna K R, Viraraghavan T, Dye removal using low cost adsorbents, *WaterSci, Technol*, Vol.36, (1997), p189-196.
- [3] MG, Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, (2001).
- [4] Gérard Gros Claude, L'eau usage et polluants, Ingénieur à l'INRA, est spécialiste de l'agroalimentaire, De formation agronomique, (1999), p210.
- [5] Hammada Malika, Evaluation de la qualité des rejets liquides de trois industries de la wilaya de Constantine, mémoire de magister en Pollution des écosystèmes et Écotoxicologie, Université des Frères Mentouri Constantine Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, (2017).
- [6] Swamy J, The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*, these doctorat, University Kingston, Ontario, Canada March, (1988).
- [7] Zhenwang L, Zhenluc L, Jranjan L, The pt dye molecular structure and its chromophoric lumnescences mechanisme, 15th word conference on non-destructive testing, rome, (october 2000), p15-21.
- [8] Saidi F Z, Elimination du bleu deméthylène par des procédés d'oxydation avancée, Mémoire de magister, Chimie inorganique et environnement, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen, (2013), p88.
- [9] Larbi F, Contribution à la décoloration des eaux résiduares textiles par des argiles naturelles, mémoire de magister, Science de l'Environnement Climatologique, Université d'Oran es-senia, (2008), p126.
- [10] Bruce R, Santodonato J, Neal M, Summary review on the health effects associated with phénol-Toxicol, Ind, Health, (1987), Vol.555, p3.

[11] Bruce G, Frisch C, Concof, Manifestations cutanées, oculaires et atteinte du système nerveux central au cours d'une exposition professionnelle à la triméthylhydroquinone-Arch, Mal, Prof, (1990), Vol.319, p51.

[12] Belkebir Zohra, Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives, Thèse De Magister en Technologie Alimentaire, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2007).

[13] Maillard R, L'olivier, Ed comité technique de l'olivier, Aix-en provence, et institut de vulgarisation pour les fruits, légumes et champignons, Paris, (1975).

[14] Bessaoud O, Pellissier J P, Rolland J P, Khechimi W, synthèse sur l'agriculture en Algérie, (2019), p82.

[15] Loussert R, Brousse G, L'olivier, Techniques agricoles et productions méditerranéennes, 1980, Vol.51, p520-522.

[16] Boulkrah Hafida, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Thèse De Magister en Pollution chimique et environnement, Université Du 20 Août 1955 Skikda, (2008), p60.

[17] Tazerouti, Nassima, Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée, thèse de magister en génie tannerie, Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012), p15.

[18] Errais, Emna, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de doctorat université Strasbourg, (2011), p 60.

[19] SEDIRA, Nora, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Thèse de Environnement et traitement des eaux, Université Souk Ahras, (2013), p32-36-45.

[20] Guisnet M, et Ramôa Ribeiro F, Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse, EDP Sciences , (2006).

- [21] Breck D W, Zéolithe molecular sieves, John wiley and sons, (1974).
- [22] Barrer M R, zéolithes and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic press, (1978).
- [23] Stéphane Madrau, These de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (1999).
- [24] Elena Fernandez Ibanez, These de Doctorat de la Faculté des Sciences de Granada, (2002).
- [25] Manocha S M, Sadhana, Porous carbons, Vol 28, (Feb/ April 2003), p335-348.
- [26] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J, and Siemieniowska T, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, Pure and Applied 57, (1985), p603-619.
- [27] Mazet M, Farkhni B, M Baudu, Influence d'un traitement thermique ou chimique des charbons actifs sur l'adsorption de composés organiques Influence of heat or chemical treatment of activated carbon onto the adsorption of organic compounds, Vol 28, (July 1994), p1609-1617.
- [28] Lecloux A, Catalysis science and technology, Edition Springer-Verlag, Berlin, (198), p235.
- [29] Gratien A, Spectroscopie ultravioletvisible et infrarouge de molécules clés atmosphériques, université Paris 12 val de Marne UFR de sciences et Technologies, (2008).
- [30] Prauchner MJ, Rodriguez-Reinoso F, Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas, Microporous Mesoporous Mater, (2008), p581-584.
- [31] Bouacherine Souheila, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Thèse de traitement des eaux et Environnement, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, (2013), p64.

[32] Durán-Valle C J, Gómez-Corzo M, Pastor-Villegas J, Gómez –Serrano V, Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents, *J, Anal, Appl, Pyrolysis*, Vol.73, (2005), p59-67.

[33] Kifline Milebudi Kifuani, Anatole KIfuani Kia Mayeko, Philippe Noki Vesituluta, Bernard Ilinga Lopaka, Gracien Ekoko Bakambo, Blaise Mbala Mavinga et Jérémie Muswema Lunguya, Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin, (2018), p558-575.