



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Azri Naima

Le : samedi 6 juillet 2019

*Etude les caractéristiques physico-chimiques de
charbon (brute et active) et l'application
d'adsorption*

Jury :

Mme. Almi Sanaa	MCB	Université de Biskra	Président
Mme. Rehali Hanane	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Mme. Adjel Fatima	MCB	Université de Biskra	Examineur

Remerciment

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance, ma haute considération et mon profond respect à mon encadreur **M^{eme} Rehali Hanane**, qui m'a guidé et encouragé au cours de ce travail, également pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

*Je dois toute ma reconnaissance à **M^{eme} Almi sanaa**, enseignante à l'université de Biskra, pour avoir accepté de présider ce jury.*

*J'exprime mes profonds remerciements à **M^{eme} Adjale Fatima** enseignante à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Mes remerciements s'adressant également à Monsieur **Sakri Adel**, chef du département de chimie industrielle.*

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé

Et soutenu de près ou de loin durant

La réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je tiens à remercier en premier lieu Dieu le tout Puissant qui nous a donné les capacités physiques et morales ainsi que le courage et la santé pour la réalisation de ce travail.

Je dédie ce travail à la mémoire de :

Mon chère père ;

A ma chère mère ;

A mes frères : Mokhtar, Moussa, Mohamed ;

A mes sœurs : Fouzia, Hakima, Aya, Halima ;

À tous mes amis surtout : C. Khouloud

Je remercie toute ma grand mère famille pour son aide inestimable et courage pour finaliser mon travail ;

Ainsi que tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

«Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas, c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles»

Sénèque

sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale 1

Chapitre I : la synthèse et la caractérisation de charbon (noyaux d'abricot)

I.1. Définition de charbon 3

I.2. Composition élémentaire 3

I.3. Formes du charbon actif 4

I.3.1. Le charbon actif extrudé 4

I.3.2. Charbon actif en poudre (CAP) 4

I.3.3. Charbon actif granulé (CAG) 5

I.3.4. Les Avantages et les Inconvénients du charbon actif en poudre et Granulé 6

I.4. Propriétés physico-chimiques des charbons actifs 7

I.4.1. Microstructure des charbons actifs 7

I.4.2. Porosité des charbons actifs 7

I.5. Les mécanismes d'adsorption des polluants sur charbon actif 8

I.6. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif 8

I.6.1. La pyrolyse 8

I.6.2. L'activation 9

I.6.2.1. L'activation physique 9

I.6.2.2. L'activation chimique 10

I.6.2.3. Avantages et inconvénients des méthodes d'activation 10

I.7. Les différentes méthodes d'analyse de charbon (noyaux d'abricots) 11

I.7.1. Caractérisation morphologique (MEB)	11
I.7.2. Caractérisation spectroscopie par infrarouge (FTIR)	12
I.7.3. Diffraction du rayon X (DRX)	13
I.7.4. L'indice d'iode	14
I.8. Les caractéristiques physico-chimiques de charbon	15
I.8.1. Le pH	15
I.8.2. Teneur d'humidité	15
I.8.3. Taux d'activation T_a (%)	16
I.8.4. Rendement de pyrolyse R_p %	16
I.8.5. Pourcentage de la matière organique et le taux des cendres	16
I.8.5.1. Le taux des cendres	16
I.8.5.2. Pourcentage de la matière organique	17

Chapitre II : Généralité sur le phénomène d'adsorption

II.1. Adsorption	18
II.1.1. Définition de l'adsorption	18
II.1.2. Types d'adsorption	18
II.1.2.1. Adsorption physique (physisorption)	18
II.1.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)	19
II.1.3. Comparaison entre deux les types d'adsorption	19
II.1.4. Mécanisme d'adsorption	20
II.1.5. Principaux facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	22
II.1.5.1. Surface spécifique	22
II.1.5.2. Porosité	22
II.1.5.3. Nature de l'adsorbat	23
II.1.5.4. Polarité	23
II.1.5.5. pH	23

II.1.5.6. Température	23
II.1.6. Capacité d'adsorption	23
II.1.7. Isothermes d'adsorption	24
II. 1.7.1. Isotherme Type I	25
II.1.7.2. Isotherme Type II	25
II.1.7.3. Isotherme Type III	25
II.1.7.4. Isotherme Type IV	26
II.1.7.5. Isotherme Type V	26
II.1.8. Modélisation des isothermes d'adsorption	26
II.1.8.1. Modèle de Langmuir	27
II.1.8.2. Modèle de Freundlich	29
II.1.8.3. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	31
II.1.9. La cinétique d'adsorption	31
II.1.9.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	32
II.1.9.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre	32
II. 2. Type des adsorbants	33
II.2.1. Charbons actifs	33
II.2.2. Adsorbants minéraux	33
II.2.2.1. L'argile	33
II.2.2.2. La zéolithe	34
II.2.2.3. L'alumine activée	34
II.2.2.4. Le gel de silice	35
II.2.3. Adsorbants à base de polymère	35
II. 3. Critères d'un choix d'un adsorbant	36
Chapitre III : Etude la méthode de préparation et caractérisations de charbon	
III.1. Préparation de l'adsorbant (charbon)	37
III.1.1. Purification et séchage	37

III.1.2. Broyage	38
III.1.3. Tamisage	38
III.1.4. Activation chimique par Hydroxyde de sodium	39
III.1.5. carbonisation	40
III.1.6. Lavage	41
III.1.7. Stockage	41
III.2. Analyse physico-chimiques des charbons bruts et activés	41
III.2.1. Caractérisation morphologique (MEB)	42
III.2.2. Caractérisation spectroscopie par infrarouge (FTIR)	43
III.2.3. Spectre de diffraction de rayon X du charbon actif et charbon brute	44
III.2.4. Analyse élémentaire	46
III.2.5. L'indice d'iode	48
III.2.5.1. Méthode iodométrique	48
III.2.5.2. Préparation des solutions	48
III.2.5.3. Détermination de l'indice d'iode	49
III.2.6. Le pH	51
III.2.6.1. Mode opératoire	51
III.2.6.2. Résultats obtenus	51
III.2.7. Teneur d'humidité	51
III.2.7.1. Mode opératoire	51
III.2.7.2. Résultats obtenus	52
III.2.8. Taux d'activation T_a (%)	52
III.2.9. Rendement de pyrolyse R_p %	52
III.2.10. Pourcentage de la matière organique et le taux des cendres	53
III.2.10.1. Pourcentage de la matière organique	53
III.2.10.2. Le taux des cendres	54

Chapitre IV : adsorption de colorant Méthyle d'orange sur le charbon actif

IV.1. Caractéristiques physico-chimiques du colorant méthyle d'orange	55
IV.1.1. Choix du colorant	55
IV.1.2. Spectre d'absorption en UV-visible	56
IV.1.3. Préparation de solution de colorant Méthyle d'orange	57
IV.1.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage	59
IV.2. Essais d'adsorption	60
IV.2.1. Procédé d'agitation	60
IV.2.2. Décantation	60
IV.2.3. Filtration	61
IV.3. Les paramètres d'adsorption	61
IV.3.1. La quantité adsorbée	61
IV. 3.2. Le rendement d'élimination	62
IV.4. les paramètres d'influence sur l'adsorption	62
IV.4.1. Influence de temps de contact	62
IV.4.2. Influence de la masse de charbon actif	66
IV.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	67
IV.5.1. Modèle de Langmuir	68
IV.5.1.1. Les caractéristiques d'isotherme de Langmuir	69
IV.5.1.1.1. Facteur de séparation R_L	69
IV.5.1.1.2. L'énergie libre molaire ΔG	69
IV.5.2. Modèle de Freundlich	70
Conclusion	73

liste des figures

Figure I. 01:	Charbon actif extrudé	4
Figure I. 02:	Charbon actif en poudre.	5
Figure I. 03:	Charbon actif granulé.	5
Figure I. 04:	Images de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif	6
Figure I. 05:	Microscopie électronique à balayage (MEB)	12
Figure I. 06 :	spectrophotomètre infrarouge(IRTF)	13
Figure I. 07 :	Diffractomètre(DRX)	14
Figure II. 01 :	Représentation de l'adsorption de l'adsorbat à la surface d'un adsorbant	18
Figure II. 02 :	Schéma de l'adsorption physique	19
Figure II. 03 :	Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant.	21
Figure II. 04 :	Principaux interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	22
Figure II. 05 :	Classification des isothermes selon Brunaur	25
Figure II. 06 :	Allure de la courbe de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.	28
Figure II. 07:	allure de la courbe de l'isotherme d'adsorption de Freundlich	30
Figure II. 08 :	Modèle multicouche (BET)	31
Figure II. 09:	argiles –matériaux gonflants, produits naturels pour cosmétiques.	34
Figure II. 10 :	zéolite- tamis moléculaire, supports de catalyseurs, adsorbants pour	34

séparation et purification des gaz et des liquides

Figure III. 01:	Séchage des noyaux d'abricots (t = 2heurs ; T = 200°C)	38
Figure III. 02 :	broyage des noyaux d'abricots (t = 20min)	38
Figure III. 03 :	tamisages des noyaux d'abricots (d < 0.01nm)	39
Figure III. 04:	l'activation et séchage le charbon actif (noyaux d'abricots)	40
Figure III. 05 :	le charbon actif après la carbonisation à (t = 4h, T = 600°C)	40
Figure III. 06 :	étape de lavage de charbon actif par acide chlorhydrique HCL (0.1N)	41
Figure III. 07 :	le charbon brute et charbon actif obtenues	41
Figure III. 08 :	MEB, image de charbon brute (noyaux d'abricots)	42
Figure III. 09 :	MEB, image de charbon actif (noyaux d'abricots)	42
Figure III. 10 :	Analyse par spectroscopie infrarouge(IRTF) de charbon brute (noyaux d'abricots)	43
Figure III. 11:	spectre de diffraction de Rayon X de charbon brute (noyaux d'abricots)	45
Figure III. 12:	spectre de diffraction de Rayon X (DRX) de charbon actif (noyaux d'abricots)	45
Figure III. 13:	Microanalyse EDX de charbon brute (noyaux d'abricots)	46
Figure III. 14 :	Analyse élémentaire EDX de charbon actif (noyaux d'abricots)	47
Figure III. 15:	préparation d'une solution d'iodure de potassium	49
Figure III. 16 :	dosage avec Na ₂ SO ₄	50
Figure III. 17 :	dosage (la solution+ amidon) Na ₂ SO ₄	50
Figure IV. 01:	structure chimique de colorant Méthyle orange	56
Figure IV. 02 :	spectrophotomètre UV-visible	57

Figure IV. 03:	Spectre visible du colorant Méthyle d'orange (0.01N) de longueur d'onde maximale (464nm)	57
Figure IV. 04 :	solution mère méthyle d'orange (0.01N).	58
Figure IV. 05:	Solutions diluées du Méthyle orange (MO) à différentes concentrations (10mg/l, 20mg/l, 40mg/l, 80mg/l).	58
Figure IV. 06:	Courbe d'étalonnage en spectrophotométrie UV-visible de la solution Méthyle d'orange.	59
Figure IV. 07:	procédé d'agitation à différents concentrations de solution de Méthyle orange (MO)	60
Figure IV. 08 :	La décantation des solutions à différents concentration (10mg/l, 20mg/l, 40mg/l, 80mg/l)	61
Figure IV. 09 :	étape de filtration de charbon actif (noyaux d'abricots)	61
Figure IV. 10 :	Cinétique d'adsorption des solutions Méthyle d'orange (MO) sur le charbon actif (m=1g, C=20mg/l et v=150tr/min)	63
Figure IV. 11 :	les prélèvements effectués au cours du temps (40, 90, 120min) à concentration 20mg/l	63
Figure IV. 12:	rendement d'élimination du Méthyle d'orange en fonctions de temps.	64
Figure IV. 13:	la quantité adsorbée en fonction de la concentration de Colorant (Méthyle d'orange) à l'équilibre	65
Figure IV. 14:	Influence de la masse de charbon actif de noyaux d'abricots (0.5g, 1g, 2g)	66
Figure IV. 15:	la quantité du Méthyle d'orange (MO) adsorbée à l'équilibre en	66

fonction de la masse de charbon actif (noyaux d'abricots) à
 $v=150\text{tr/min}$ et $t=2\text{h}$

- Figure IV. 16:** Effet de la masse de charbon actif (noyaux d'abricots) sur le rendement 67
pour différents concentration ($v=150\text{tr/min}$, $t=2\text{h}$)
- Figure IV. 17:** Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de Méthyle 69
d'orange sur charbon actif (noyaux d'abricots) à température $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Figure IV. 18:** Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de Méthyle 71
orange(MO) à température $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Liste des Tableaux

Tableau I. 01 :	les Avantages et les Inconvénients du charbon actif en poudre et Granulé.	6
Tableau I. 02 :	Classification de la taille des différents pores des charbons actifs selon l'IUPAC	8
Tableau I. 03 :	comparaison des méthodes d'activation utilisées dans la préparation des charbons actifs.	11
Tableau II. 01:	Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	20
Tableau II. 02 :	Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption	29
Tableau II. 03:	Effet du Constante de Freundlich sur le type d'adsorption	31
Tableau II. 04 :	caractéristiques des principaux adsorbants industriels	37
Tableau III. 01 :	différents volumes de NaOH (0.1N) pour l'activation chimique de charbon brute (noyaux d'abricots).	41
Tableau III. 02 :	les principales fréquences caractérisant le charbon brute (noyaux d'abricots).	47
Tableau III. 03 :	Micro analyse de charbon brute et activé des noyaux d'abricots	50
Tableau III. 04:	détermination le pH de solution (charbon actif + l'eau distillé)	51
Tableau III. 05 :	la détermination et la comparaison la teneur d'humidité H(%) des noyaux d'abricots (Biskra/Skikda)	55
Tableau III. 06 :	détermination le taux d'activation Ta(%) de charbon (des noyaux d'abricots)	56
Tableau III. 07:	Détermination le rendement de Rp % de Charbon (Noyaux	56

d'abricots)

Tableau III. 08:	Détermination Le pourcentage de la matière organique MO (%) et Le taux des cendres (%) de Charbon actif (noyaux d'abricots)	57
Tableau IV. 01 :	Les propriétés physico-chimiques de méthyle d'orange	58
Tableau IV. 02 :	les valeurs d'absorbance de charbon actif à différents concentration	62
Tableau IV. 03 :	détermination de l'énergie libre molaire de réaction ΔG en (J. mol ⁻¹)	75
Tableau IV. 04 :	Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour l'adsorption de colorant Méthyle orange par le charbon actif.	77

Liste des abréviations

q_e : Quantité de l'adsorption

V: Volume de solution.

m: Masse de solide adsorbant.

C₀: Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse.

C : concentration à l'équilibre.

X : quantité d'impureté fixée (mg ou mmol)

M : masse de matériau adsorbant.

K_F et 1/n : constante de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné

q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption

C_e (mg.L⁻¹) : Concentration à l'équilibre ;

C₀ (mg.L⁻¹) : Concentration initiale ;

q_e (mg.g⁻¹) : Capacité d'adsorption à l'équilibre ;

q_{max} (mg.g⁻¹) : Capacité de rétention mono moléculaire ;

K : constante de l'équation BET.

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g ;

q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

V : est le volume du dosage (ml).

M : est la quantité du charbon actif (g).

DRX : Diffraction des rayons X

M.E.B : Microscope Electronique a Balayage

Abs : Absorbance

Λ (nm): Longueur d'onde d'absorption maximale

R^2 : Coefficient de corrélation

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

ATG : Analyse thermogravimétrique

I : l'indice d'iode

H %: la teneur en humidité ;

P_1 : poids du creuset rempli avant séchage ;

P_2 : poids du creuset rempli après séchage ;

m_{initiale} : masse de l'échantillon avant activation (g) ;

m_{final} : masse de l'échantillon après activation(g) ;

T_a : taux d'activation (%).

m_i : masse de l'échantillon avant pyrolyse (g) ;

m_f : masse de l'échantillon après pyrolyse (g) ;

R_p : rendement de la pyrolyse(%).

Introduction Générale

Introduction Générale

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de résidus naturels, en particulier les déchets végétaux. Ces déchets sont largement disponibles, bon marché et constituent par nature une source potentielle de matériaux renouvelables respectueux de l'environnement. Une des options envisagées pour cette étude est le développement de charbon activée à partir déchets de l'agriculture pour l'application dans le traitement de l'eau [1].

Les charbons activés sont très connus et très utilisés dans le monde industriel. Ce sont des matériaux carbonés poreux par pyrolyse de biomasse, qui subissent ensuite une activation qui leur confère une structure poreuse interne très développée. L'étude des conditions de pyrolyse (nature de biomasse, température, vitesse de chauffe) et l'activation (physique et chimique) permettent d'optimiser la porosité (en termes la surface spécifique, taille et nombre de pores) [2].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [3]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption [4]

L'objectif de notre étude a pour but de préparer des charbons actifs à partir de déchets de la l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Dans le premier chapitre de ce travail, nous présenterons tout d'abord les types et les formes de charbon actif et étudie les caractéristiques des principaux adsorbants industriels. La description du mode de synthèse de charbon actif par la méthode de carbonisation et d'activation (chimique et physique), ainsi les avantages et inconvénients des méthodes d'activation physique et chimique. Puis l'étude les méthodes d'analyse et la caractérisation physico-chimiques de charbon (noyaux d'abricots)

Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur le processus d'adsorption et le charbon actif, puis sur les différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui relatifs aux charbons actifs préparés à partir les déchets de l'agriculture et leurs applications dans le domaine de l'adsorption des colorants.

Le troisième chapitre étudie les étapes de préparation de charbon brute et charbon activée à partir des noyaux d'abricots et étudie les différentes techniques d'analyses : la Microscopie électronique a balayage (**MEB**), la Diffraction des Rayons X (**DRX**), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (**IRTF**), l'indice d'iode. En ce qui concerne les caractéristiques physico-chimiques des échantillons de charbon brute et de charbon activé le **pH**, La teneur d'humidité **H%**, le Taux d'activation **Ta%**, le Rendement de pyrolyse **Rp%**, le Taux de cendre **TC%**, le pourcentage de la matière organique **MO%**.

L'étude expérimentale de l'adsorption de colorant cationique Méthyle orange (MO) sur le charbon actif (noyaux d'abricots) synthétisé fera l'objet du quatrième chapitre. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, la masse de l'adsorbant, et la concentration du milieu et le temps de contact. Ainsi que les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich et nous terminons par une conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre I : La Synthèse et la Caractérisation de Charbon

Le charbon actif (CA), également appelé (charbon activé) « activated charcoal » est de loin l'adsorbant utilisé et fabriqué de façon préférentielle dans l'industrie pour la dépollution d'effluents. Brièvement un charbon activé est un matériel solide résistant aux hautes températures. Il est constitué d'un matériau carboné essentiellement amorphe, doté d'une porosité très développée avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface. Il est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale carbonisé, puis activé soit sous forme de poudre (pulvérulente), soit sous forme de grain granulaire [5].

Dans cette partie d'étude, nous nous intéressons particulièrement à la composition et aux propriétés déchets de l'agriculture en insistant sur les caractéristiques essentielles pour la production de charbons actifs. Nous allons d'abord présenter la structure générale d'un biomatériau d'origine végétale, puis la composition de types spécifiques de végétaux de nature dure à savoir les noyaux d'abricots. Des études de la possibilité de la décomposition thermique de ces noyaux d'abricots et leur transformation en charbons actifs sont également mentionnées.

I. 1. Définition de charbon

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 [6]. Cette caractéristique est due à des millions des micropores créés lors de sa synthèse. Les charbons actifs se caractérisent en général une grande surface spécifique prouvent dépasser $1500\text{m}^2/\text{g}$ avec des volumes poreux très importants. Cette porosité, ainsi que la nature chimique de la surface permettent d'adsorber certains composés, dans une phase liquide ou gazeuse [7]. Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir de tout type de matériaux solide à base de carbone qui peuvent être d'origines variées [8].

I. 2. Composition élémentaire

Le déchet est un composé organique essentiellement constitué de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O), d'azote (N) et de matière minérale (MM). La composition de différentes biomasses. Les proportions de carbone, d'hydrogène et d'oxygène varient d'un

type de biomasse à un autre mais restent relativement semblables : environ 50 % de C, 40 % de O et 6 % de H. Les biomasses contiennent très peu de N (de 0.4 à 1.2 % environ) [9].

Les principaux éléments présents dans la matière des biomasses sont généralement à base de calcium (Ca), de silicium (Si) et de potassium (K) [10-11-12].

I. 3. Formes du charbon actif

Il ya Différentes formes du charbon actif, Les formes du charbon actif les plus utilisés sont : extrudé, poudre et granulé [13].

I. 3. 1. Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé comme présentée dans la figure II.4 est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il 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 [13].



Figure I. 01 : Charbon actif extrudé [13]

I. 3. 2. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100 μ m) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μ m. Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [14].

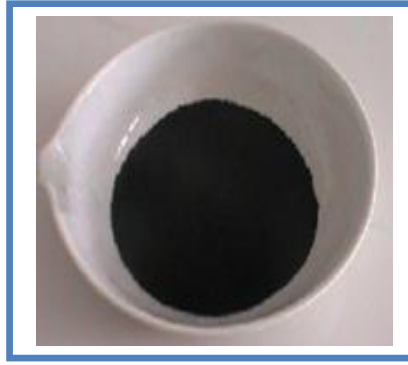


Figure I. 02: Charbon actif en poudre [14].

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification. Il est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue [14].

I. 3. 3. Charbon actif granulé (CAG)

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

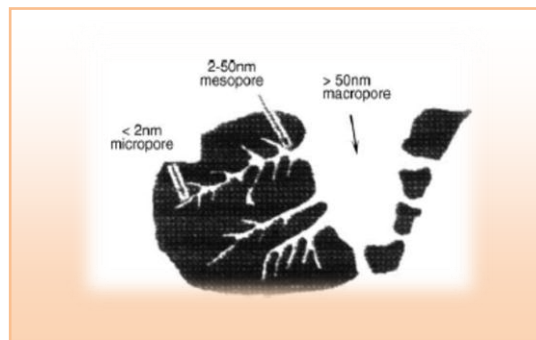


Figure I. 03: Charbon actif granulé [15]

I. 3. 4. Les Avantages et les Inconvénients du charbon actif en poudre et Granulé

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, il

est aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches et les colorants.

Tableau I. 01: les Avantages et les Inconvénients du charbon actif en poudre et Granulé [15].

	Avantages	Inconvénients
Charbon actif en poudre	<ul style="list-style-type: none"> -Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé. -Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires - L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. 	<ul style="list-style-type: none"> -Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde. -Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. -La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.
Charbon actif en granulé	<ul style="list-style-type: none"> -Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination. -Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants. -Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps. -Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité. 	<ul style="list-style-type: none"> -Une durée de vie limitée. -Pré- filtration: les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas. -Coût: le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants. -Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs.

I. 4. Propriétés physico-chimiques des charbons actifs

I. 4. 1. Microstructure des charbons actifs

Les charbons diversité de taille des pores, avec une microstructure poreuse qui est un réservoir potentiel actif, présentent une structure amorphe proche du graphite plus ou moins reliés entre eux, ils se caractérisent par une grande surface pour adsorber de nombreuses molécules simples ou complexes dans une phase gazeuse ou liquide.

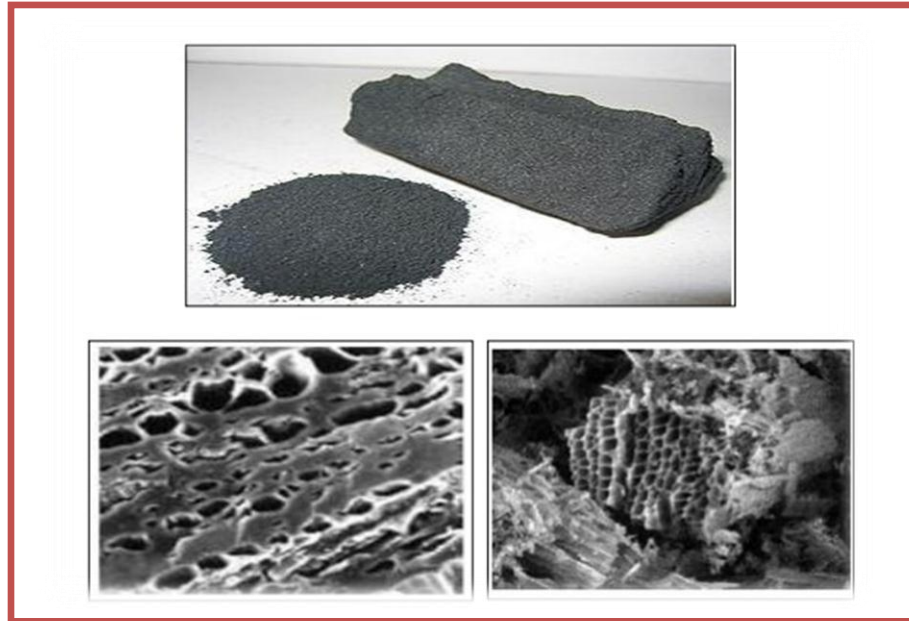


Figure I. 04: Images de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif [16]

I. 4. 2. Porosité des charbons actifs

La porosité des charbons actifs est caractérisée par la mesure de la surface spécifique exprimée en m^2/g , le volume des pores exprimé en cm^3/g , la forme géométrique et la distribution de la taille des pores. La surface spécifique des charbons actifs correspond à l'étendue de la surface (externe et interne) accessible par un atome ou une molécule sonde par unité de masse du solide. Cette surface spécifique peut aller au- de la $1500m^2/g$. Le volume poreux correspond à l'espace intra-granulaire et le vide des pores au sien de la particule. Ce volume poreux $1.2cm^3/g$ [17]. En fonction de la nature du précurseur et du mode de préparation, les charbons actifs ont une masse volumique qui peut varier de $0.1g/cm^3$ jusqu'à $0.6g/cm^3$ avec des pores intra-granulaires qui peuvent varier en taille et en forme. La connaissance du diamètre des pores et leur ont un intérêt particulier puisqu'ils interviennent

dans les phénomènes de stockage de gaz et d'adsorption de polluants de divers tailles moléculaires en phase liquide ou gazeuse [18].

Une classification des pores en fonction de leur diamètre moyen a été adaptée par l'Union Internationale de la Chimie Pure Appliquée (UICPA) [18].

Tableau I. 02: Classification de la taille des différents pores des charbons actifs selon l'IUPAC [19].

Taille des pores	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm ³ /g)
Macropores	D > 500	0.2-0.5
Mésopores	20 <D<500	0.1-0.4
Micropores	D<20	0.2-0.6

I. 5. Les mécanismes d'adsorption des polluants sur charbon actif

Les principaux mécanismes d'adsorption rapportés dans la littérature sont : les interactions électrostatiques, les échanges ioniques, la complexation de surface, la formation des liaisons hydrogène et d'autres types d'interaction comme les liaisons faibles de Van Der Waals, etc. La chimie de surface des charbons actifs joue un rôle important dans la détermination de leurs performances d'adsorption. Le précurseurs et la nature de l'agent activant ont un effet important sur les propriétés chimiques de la surface des charbons actifs. La présence de plusieurs groupes fonctionnels sur la surface d'un charbon actif (par exemple, carboxylique, carbonyle, hydroxyle, éther, ...) implique la présence de nombreux types d'interactions polluant-charbon actif [20].

I. 6. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif

I. 6.1. La pyrolyse

C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée des précurseurs carbonés sous vide ou sous atmosphère inerte dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées comprises entre 600 et 800°C pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Pour finir, la

carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés [21] comme suit :

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils ; lors de cette étape les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone.
- de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatiles.
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné « carbonisât », avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation, de cette façon le carbonisât devient un « charbon activé ».

I. 6. 2. L'activation

Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m²/g). Donc le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques, le terme « charbon actif » prend alors tout son sens. La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation qui constitue la deuxième étape et dont le but est d'augmenter le volume des pores. L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation), et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique [22]. L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon actif. Il existe deux voies d'activation sont couramment employées :

I. 6. 2. 1. L'activation physique

L'activation physique se déroule en deux étapes : la pyrolyse et l'activation. Pendant la pyrolyse, la biomasse est chauffée à une température qui en général ne dépasse pas 700°C, dans une atmosphère de gaz inerte comme l'argon ou l'azote. Au cours de l'activation, le charbon obtenu après pyrolyse de la biomasse est exposé à une atmosphère légèrement oxydante en présence d'air, de dioxyde de carbone (CO₂), et /ou de vapeur d'eau (H₂O), à des températures comprises entre 650 et 900°C [23]. L'agent oxydant réagit ponctuellement avec le charbon pour former des oxydes de carbone (CO et CO₂), il en résulte la formation de pores.

I. 6. 2. 2. L'activation chimique

L'activation chimique se déroule en une seule étape c'est-à-dire que la pyrolyse et l'activation sont simultanées. Le procédé d'activation chimique commence par une imprégnation de la biomasse dans une solution aqueuse contenant un agent activant. Les agents activant les plus couramment utilisés sont KOH [20], ZnCl₂ [24] et le H₃PO₄ [25-26]. Le matériau est ensuite pyrolyse entre 400°C et 700°C, lavé et séché [27].

I. 6. 2. 3. Avantages et inconvénients des méthodes d'activation physique et chimique

La méthode d'activation chimique est plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse en énergie que l'activation physique car elle nécessite des températures plus basses et des temps de séjours plus courts [28]. Les rendements obtenus par la méthode d'activation chimique sont généralement plus importants par rapport à ceux obtenus par le processus d'activation physique pour des charbons actifs de porosité similaire [29-30]. En outre, l'activation chimique présente également l'avantage de pouvoir fournir des charbons à la fois microporeux et méso poreux tandis que l'activation physique donne quasi exclusivement des charbons actifs microporeux [31]. Le lavage des charbons pour éliminer les traces dues à l'agent activant est une difficulté rencontrée dans l'activation chimique. Cette opération est fastidieuse et nécessite des quantités d'eau énormes mais aussi génère des effluents contenant des impuretés inorganiques liées à l'agent activant. Par contre, la méthode d'activation physique évite l'incorporation provenant de l'agent activant. Avec la méthode d'activation chimique, il est possible de contrôler la porosité des charbons actifs en jouant sur les paramètres de pyrolyse et d'activation. Les avantages et les inconvénients des différents types

d'activation (physique ou chimique) pour la production des charbons actifs à partir de la biomasse lignocellulosique sont présentés tableau suivant :

Tableau I. 03 : comparaison des méthodes d'activation utilisées dans la préparation des charbons actifs [31]

Méthode d'activation	Avantages	Inconvénients
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> - Les charbons actifs sont obtenus en une seule étape (pyrolyse-activation). - Le temps d'activation est plus court. - Les températures de pyrolyse plus basses (400à 700°C). - Un meilleur contrôle des propriétés texturales - un haut rendement de pyrolyse. - Grande surface spécifique du charbon actif. 	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosivité du processus. -Nécessite une étape de lavage. -Génère des impuretés inorganiques.
Physique	<ul style="list-style-type: none"> - Evite l'incorporation d'impuretés provenant de l'agent d'activation. - Le processus n'est pas corrosif. - Une étape de lavage n'est pas nécessaire. 	<ul style="list-style-type: none"> -Les charbons actifs sont obtenus en deux étapes. - La hausse des températures d'activation (800-1000°C). - Contrôle de la porosité pas facile

I. 7. Les différentes méthodes d'analyse de charbon (noyaux d'abricots)

I. 7. 1. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Nos échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage. Cette technique expérimentale permet de caractériser la morphologie, la taille et l'arrangement des cristallites, et de déterminer les principaux éléments chimiques constituant les matériaux.

Les échantillons à analyser sont déposés sur une grille en cuivre (3mm de diamètre et 600 trous) recouverte d'un film de carbone d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm, puis positionnée dans une chambre d'analyse sur une platine goniométrique, assurant divers mouvement de translation et de rotation. L'échantillon est balayé par une sonde électronique et émet un rayonnement secondaire qui est détecté et transformé en signal électrique. Les clichés et les analyses MEB peuvent être enregistrés. Nous avons mis en évidence et afin de déceler éventuellement des différences de morphologie dans la fabrication des charbons, des photos ont été prises à l'aide d'un microscope électronique.



Figure I. 05 : Microscopie électronique à balayage (MEB) [32]

I. 7. 2. Caractérisation spectroscopie par infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Le domaine infrarouge moyen ($4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$) correspond au domaine d'énergie vibrationnelle des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes,...etc. L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre (SHIMADZU) FTIR-8201PC dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . L'échantillon est une poudre que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infrarouge. La poudre est finement broyée et tamisée et ensuite mélangée avec du KBr (1/300 en poids) [33].



Figure I. 06: spectrophotomètre infrarouge(IRTF)

I. 7. 3. Diffraction du rayon X

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [34].

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Avec :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$)

d: La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10 et 80°.



Figure I. 07 : Diffractomètre DRX « **Rigaku MiniFlex 600** »

L'analyse élémentaire de l'adsorbant préparé à base de noyaux d'abricot est effectuée à l'aide d'un microanalyseur muni d'une balance électronique et d'un régulateur de température programmable. Cette analyse permet de déterminer la composition en pourcentage de l'échantillon en éléments : carbone, hydrogène, azote, soufre et de déduire le pourcentage en oxygène. Néanmoins, pour la plupart des composés organiques et minéraux, ils présentent une prédominance de l'élément carbone, et une faible quantité d'azote.

I. 7. 4. L'indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide, donnant une indication sur la microporosité des charbons actifs [35] et leur capacité d'adsorption. Les adsorbants ont été caractérisés par la masse de leur indice d'iode (mg/g) en utilisant une solution standard d'iode. L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à concentration résiduelle de 0.02N [36] a été déterminé par iodométrie

L'indice d'iode est calculé par une simple formule : [37]

$$I = \frac{(1269 - 27.92 \times V) \times D}{m}$$

Avec :

$$D = \left(\frac{0.01}{R} \right)^{0.165}$$

$$R = 0.001 \times V$$

V : est le volume du dosage (ml).

m : est la quantité du charbon actif(g).

I. 8. Les caractéristiques physico-chimiques de charbon brute et charbon activé

I. 8. 1. Le pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport en acidité lorsque les noyaux est en contacte avec la solution contenant l'adsorbat, et permet une indication sur la nature de la surface externe des noyaux végétaux étudiés [38].

I. 8. 2. Teneur d'humidité

Le taux d'humidité est un paramètre qui peut être déterminé par une simple expérience en suivant la perte de masse en fonction du temps à une température de 105 oc. Le séchage des noyaux d'abricots à l'air libre, par simple évaporation, n'élimine pas totalement l'eau contenue dans le solide, donc un séchage à de plus fortes températures s'impose [38, 39].

Le teneur d'humidité est donné par la relation suivant :

$$H\% = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \times 100$$

Avec :

H %: la teneur en humidité ;

P₁ : poids du creuset rempli avant séchage ;

P₂ : poids du creuset rempli après séchage ;

➤ La matière sèche (MS) est obtenue comme suit :

$$MS\% = 100 - H\%$$

I. 8. 3. Taux d'activation T_a (%)

Le taux d'activation T_a (%) est calculé selon l'équation suivant :

$$T_a (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100$$

Avec :

m_{initiale} : masse de l'échantillon avant activation (g) ;

m_{final} : masse de l'échantillon après activation(g) ;

T_a : taux d'activation (%) [38]

I. 8. 4. Rendement de pyrolyse R_p %

On a étudié l'influence de la température de pyrolyse sur la porosité et sur la nature chimique du hydrolysats. Pour cette étape on pèse l'échantillon avant et après la pyrolyse et on calcule le rendement de pyrolyse R_p (%) selon l'équation suivant : [38]

$$R_p(\%) = \frac{m_f}{m_i} * 100$$

Avec :

m_i : masse de l'échantillon avant pyrolyse (g) ;

m_f : masse de l'échantillon après pyrolyse (g) ;

R_p (%) : rendement de la pyrolyse .

I. 8. 5. Pourcentage de la matière organique et le taux des cendres [40]

I. 8. 5. 1. Le Taux des cendres

Le Taux des cendres TC(%) est un critère très utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans le matériau de départ. Lorsque le pourcentage des cendres est élevé il est conseillé de nettoyer le produit de départ. Il est à signaler que la température à fixer pour la détermination de ce paramètre varie généralement en fonction de la nature de l'échantillon.

I. 8. 5. 2. Pourcentage de la matière organique

Le pourcentage de la matière organique MO (%) est donné par la relation :

$$MO\% = \frac{(m_0 - m')}{m_0} \times 100$$

Avec :

m_0 (g) : masse initiale avant séchage ;

m' (g) : masse obtenue après traitement à 600 °C ;

Le Taux des cendres TC (%) est donné par la relation suivant :

$$TC (\%) = 100 \% - MO (\%)$$

Chapitre II : Généralité sur le phénomène d'adsorption

II. 1. Adsorption

II. 1. 1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, 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 [38, 39].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [40, 41].

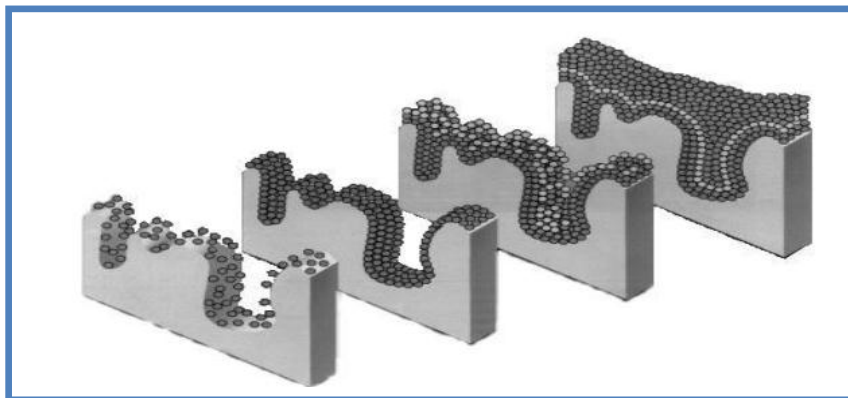


Figure II. 01 : Représentation de l'adsorption de l'adsorbat à la surface d'un adsorbant [42]

II. 1 .2.Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la Physisorption et la chimisorption.

II.1.2.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la

phase liquide, ces forces attractives sont de nature physique, telles que les forces de Van Der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules et opèrent à des énergies faibles de l'ordre de 2 à 6 k.cal.mol⁻¹. Il n'y a pas de formation de nouvelles liaisons, mais elle résulte de la présence des forces intermoléculaires qui agissent entre deux particules voisines. Ce phénomène est observé essentiellement dans la condensation de molécules gazeuses sur la surface du solide et il est favorisé, en conséquence, à des basses températures.

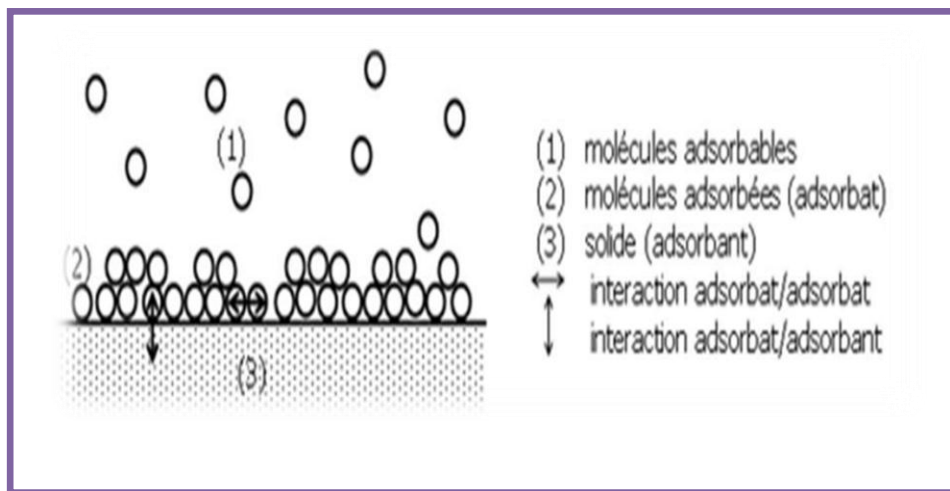


Figure II. 02 : Schéma de l'adsorption physique [43]

II. 1. 2. 2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol⁻¹ contre quelques Kcal mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbant sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [44].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

II. 1. 3. Comparaison entre deux les types d'adsorption

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le **Tableau II.1**

Tableau II. 01: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Paramètre	Physisorption	Chimisorption
Types de liaison adsorbant-adsorbant	Vander Waals ou pont d'hydrogène	Covalente ou ionique
Nombres de couches adsorbées	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Spécificité	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbant
Cinétique d'adsorption	Rapide	Très lente, en particulier en dessous la température d'activation
Chaleur d'adsorption	1 à 10	10 à 25
La nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible

II. 1. 4. Mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant optimale dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence les interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [45]

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide

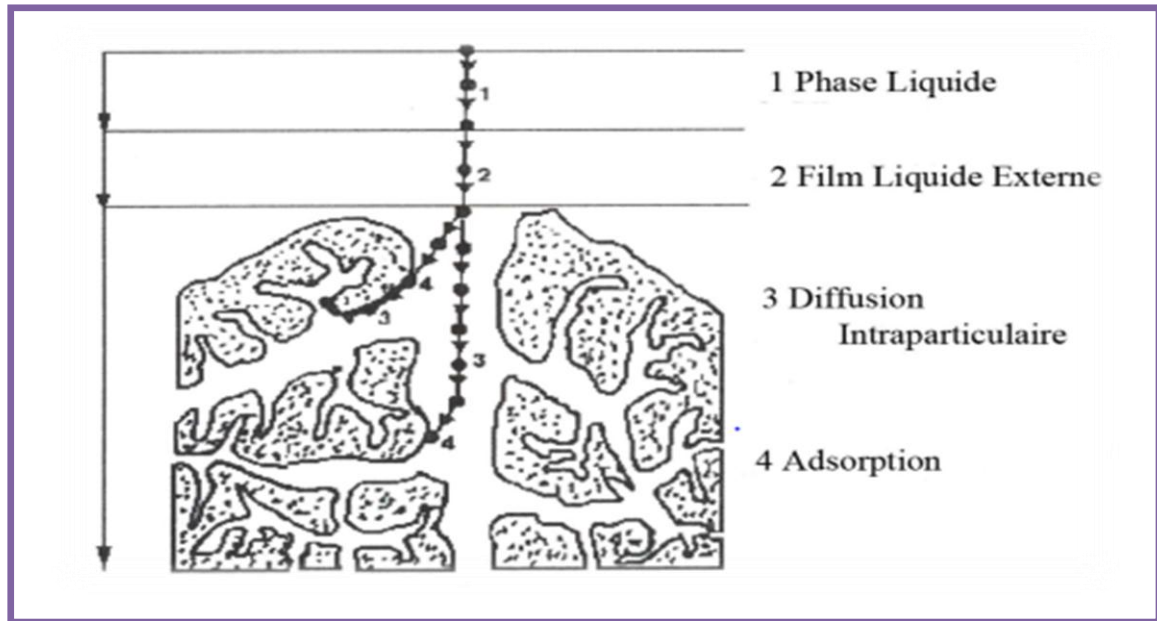


Figure II. 03 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant [46].

- 1- diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbat.
- 2- diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3- transfert intra granulaire de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers sites actifs).
- 4- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée les molécules est considérée comme immobiles.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

- ✓ Adsorption physique (physisorption)
- ✓ Adsorption chimique (chimisorption)

La figure (d'après Manceau et al. 2002) [47] illustre les principales interactions entre un atome (ou une molécule) et un solide.

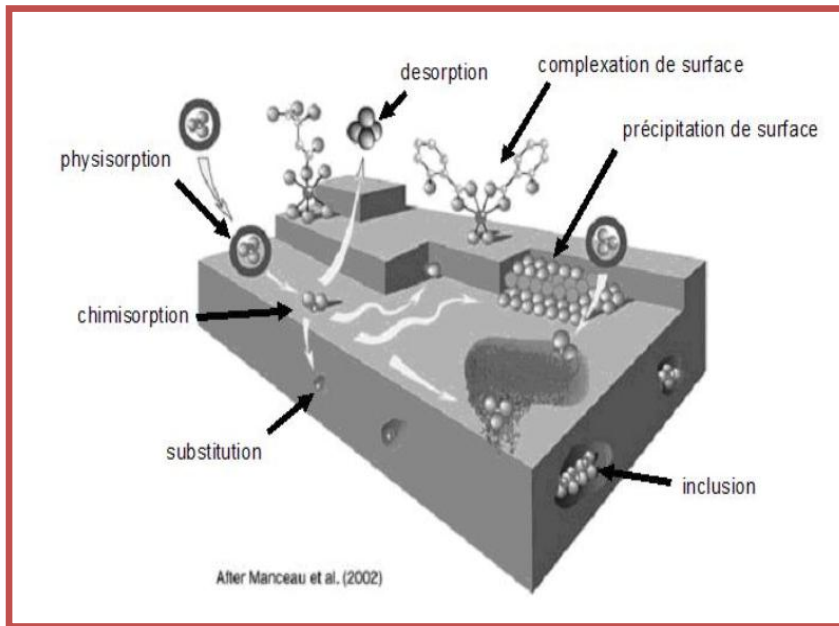


Figure II. 04 : Principaux interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide

II. 1. 5. Principaux facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et adsorbé, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après:

II. 1. 5. 1. Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle [48]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. 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 (Masschelein, 1996) [49].

II. 1. 5. 2. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (Ubago-Perez et al, 2006) [50].

II. 1. 5. 3. Nature de l'adsorbé

D'après la règle de LUNDENIUS (Tchobanoglous et al, 2002) [51] : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube (adamson, 1960) [52], l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues

II. 1. 5. 4. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organique à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alimine ...) (Naib, 2006) [53].

II. 1. 5. 5. 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 plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substance acide (Masschelein, 1996) [49].

II. 1. 5. 6. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentes dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamique. Quelques exemples sont présentés par Ramesh et al. (2005) [54] pour des adsorbants « low-cost » variés et des colorants divers.

II. 1. 6. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de substrat adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée en mg de polluant/g d'adsorbant [55].

La relation obtenue est appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \dots \dots \dots \text{(II. 1)}$$

q_e : Quantité de l'adsorption

V: Volume de solution.

m: Masse de solide adsorbant.

C_0 : Concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse.

Le choix d'un adsorbant repose sur sa capacité d'adsorption, elle-même reliée à la grandeur de la surface spécifique et au volume poreux total. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé; en effet, plus la surface spécifique et le volume poreux sont élevés, plus il y aura des sites spécifiques capables d'adsorber. La capacité d'adsorption serait donc plus élevée et l'adsorbant serait considéré plus efficace. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc...). D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [56]

II. 1. 6. Isothermes d'adsorption

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique.

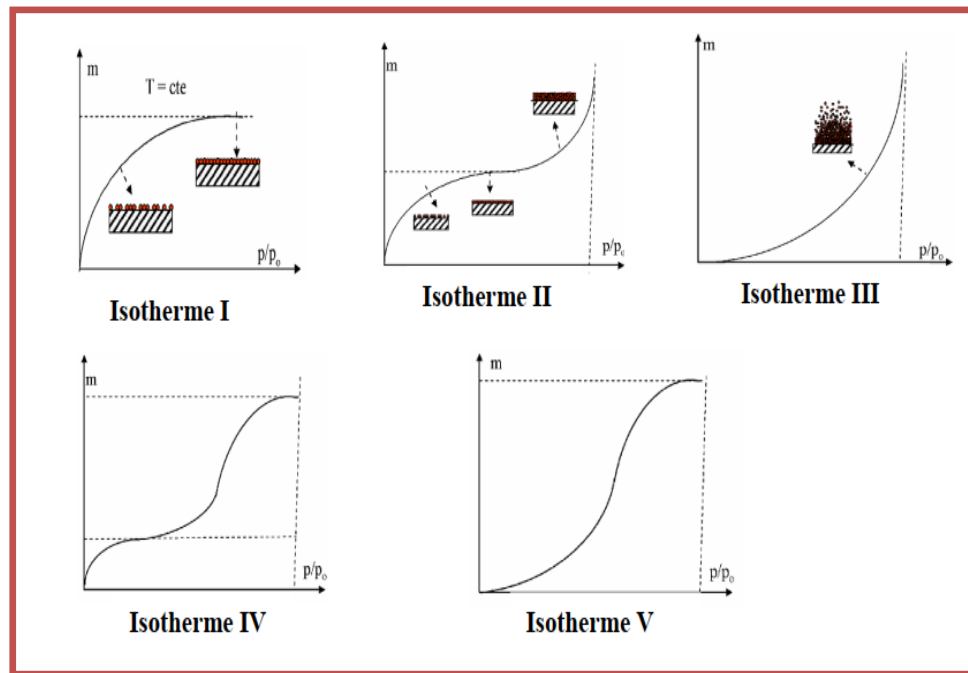


Figure II. 05 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [57]

II. 1. 6. 1. Isotherme Type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une adsorption pour couche mono moléculaire complète, ce type d'isotherme est rencontré dans le cas d'adsorption de gaz sur les surfaces de mica et de tungstène, il est relatif à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å.

II. 1. 6. 2. Isotherme Type II

L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (le rayon des pores est supérieur à 500Å). On observe à la surface de ces solides la formation des couches adsorbées s'épaississant progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (multicouches).

II. 1. 6. 3. Isotherme Type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbât est inférieure à la chaleur de l'adsorbant. Elle est relativement rare, elle indique la formation de couches poly-moléculaires dès le début de l'adsorption, et avant que la surface

ne soit pas recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbât avec les sites de la surface de l'adsorbant. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus fortes. Généralement, les isothermes I, II la et III sont réversibles et la désorption suit la même allure que les courbes de sorption.

II. 1. 6. 4. Isotherme Type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètre compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relativement élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly-couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Lorsque la pression augmente, des couches poly moléculaires se forment. Une étude fine et complète de la physisorption d'un gaz sur un solide donnera l'information précise sur la structure superficielle et sur la répartition statistique des pores ou cavités présentes dans le solide.

II. 1. 6. 5. Isotherme Type V

L'isotherme de type V donne lieu à une hystérésis, comme l'isotherme de type IV. Elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est-à-dire que la poly-couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique des solides poreux ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. La forme des isothermes de type IV et V présentent à la fin une pente différente, attribuée à géométrie des pores [58].

II. 1. 7. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbât dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

II. 1. 7. 1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [59]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [60] :

1. La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
2. Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support ;
3. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène) ;
4. Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée (l'adsorption est monocouche) ;
5. Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution ;
6. Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.

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

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation :

$$q_e = \frac{(q_{max} \cdot K_L \cdot C_e)}{(1 + K_L \cdot C_e)}$$

Avec :

- ✓ **q** : la quantité adsorbée est liée à la capacité maximale ;
- ✓ **q_m** : la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche ;
- ✓ **K** : la constante de l'équilibre d'adsorption (L/ mg) ;
- ✓ **C_e** : la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

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

On constate que l'équation est une droite d'ordonnées $\frac{x}{m} = q$ et d'abscisses $1/C$

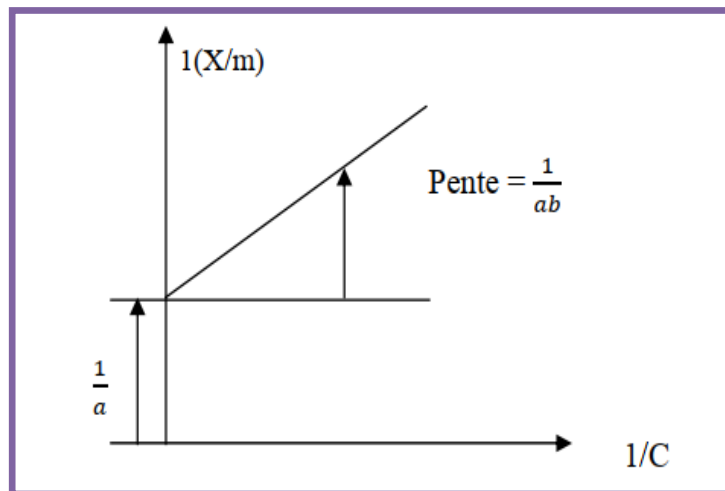


Figure II. 06 : Allure de la courbe de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est favorable ou défavorable. Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)}$$

Avec :

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

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

La valeur du facteur de séparation donne une indication sur le type d'adsorption comme le montre le **Tableau II. 02**

Tableau II. 02 : Effet du facteur de séparation R_L sur le type d'adsorption [61, 62].

Valeur de R_L	Type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

La constante de Langmuir :

- ✓ K_L ($L. mol^{-1}$) : permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction;
- ✓ ΔG ($J. mol^{-1}$) : qui représente la différence entre l'état initial du système (colorant libre en solution) et l'état final (colorant entièrement adsorbé).

On utilise la relation :

$$\Delta G = - RT \ln K_L$$

Où :

R : est la constante des gaz parfaits ($J. mol^{-1}.K^{-1}$) ; T la température (K).

Pour une réaction spontanée, la valeur de ($\Delta G < 0$) est négative (l'énergie décroît au cours de la réaction). Cette valeur de ΔG est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de l'adsorbant pour le colorant [63, 64].

II. 1. 7. 2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption dans des systèmes aqueux. On utilise le modèle d'adsorption de Freundlich dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents). Il est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et $1/n$). Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des

énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [65]. Elle repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}}$$

Avec :

K_F et $1/n$: constante de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre ;

C_e : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption

Cette relation, proposée par **Boedecker (1859)** et par **Kuster (1894)** est généralement appelée équation de Freundlich (1909) qui le premier à l'étudier et l'appliquer. La constante n est toujours inférieur à 1. ($1/n > 1$) on a une forte adsorption tandis que pour ($1/n < 1$) on a une faible adsorption. La transformation linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F$$

En traçant $\text{Log } (q_e = \frac{x}{m})$ en fonction de $\text{Log } (C_e)$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log } K_F$.

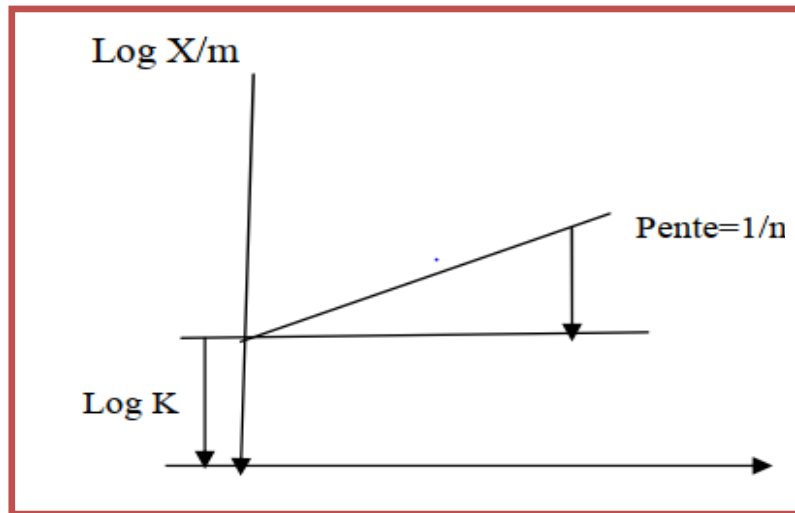


Figure II. 07 : Allure de la courbe de l'isotherme d'adsorption de Freundlich

Tableau II. 03: Effet du Constante de Freundlich sur le type d'adsorption [66]

Cste de Freundlich	Type d'adsorption	Explication
$0 < n < 1$	favorable	la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
$n = 1$	linéaire	les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
$n > 1$	défavorable	les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

II. 1. 7. 3. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [67]

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et d'une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Ce modèle rend compte aussi des phénomènes de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la concentration C_s de saturation.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivant :

$$\frac{C_e}{q_e} (C_0 - C_e) = \left[\frac{1}{(q_{max} K)} \right] + \frac{(K-1)}{(q_{max} K)} \cdot \left[\frac{C_e}{C_0} \right]$$

Avec :

$C_e (mg.L^{-1})$: Concentration à l'équilibre ;

$C_0 (mg.L^{-1})$: Concentration initiale ;

$q_e (mg.g^{-1})$: Capacité d'adsorption à l'équilibre ;

$q_{max} (mg.g^{-1})$: Capacité de rétention mono moléculaire ;

K : constante de l'équation BET.

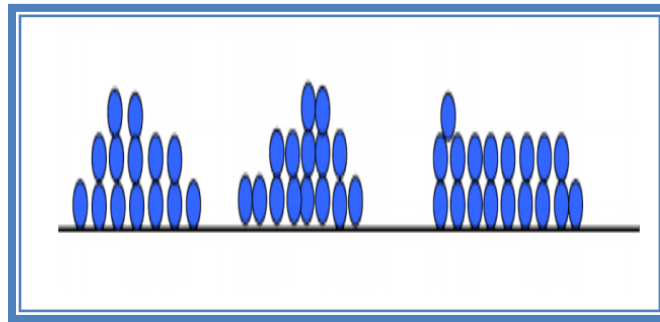


Figure II. 08: Modèle multicouche (BET) [68, 69]

II. 1. 8. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre le deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

Dans le présent travail, trois modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique des polluants à la surface des argiles, à savoir le modèle cinétique

pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

II. 1. 8. 1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [70].

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

Après intégration de l'équation devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

II. 1. 8. 2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [71]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse du pseudo-second ordre ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q en fonction de t .

II. 2. Type des adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

II. 2. 1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse 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 les charbons actifs, dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de Zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur cout font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus [72].

II. 2. 2. Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

II. 2. 2. 1. L'argile

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (2µm) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [73].



Figure II. 09: Argiles –matériaux gonflants, produits naturels pour cosmétiques.

II. 2. 2. 2. La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) ou M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100

espèces de zéolithes, différent par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité [74].

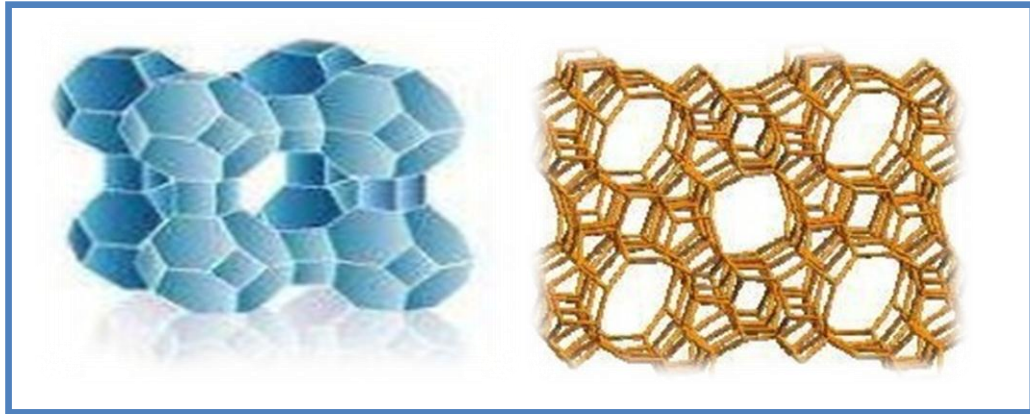


Figure I. 10 : zéolite- tamis moléculaire, supports de catalyseurs, adsorbants pour séparation et purification des gaz et des liquides

II. 2. 2. 3. L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, 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. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [75].

II. 2. 2. 4. Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [76].

II. 2. 3. Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifique et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène : le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaîne à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m²/g [77].

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le **Tableau I. 04**.

Tableau II. 04 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [78]

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

II. 3. Critères d'un choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance des quatre critères suivants : (La surface spécifique, La distribution de tailles des grains, Le facteur de forme ou de rugosité, La distribution des tailles de pores). Chacun de ces grandeurs donne une information de nature différente du point de vue pratique, la surface spécifique mesure de capacité de sorption de l'adsorbant. La distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de

l'écoulement. Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance. La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [79]

Partie expérimentale

Chapitre III :

Étude la préparation et caractérisations de charbon

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de charbon actif à partir de déchets de l'agriculture noyaux d'abricots afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile. L'agent activant utilisé est une base (NaOH). Donc cette étude présente un intérêt double. Tout d'abord, il s'agit de préparer de charbon actif (valoriser les résidus de l'agriculture). En second lieu, d'utiliser ce charbon dans le traitement des eaux. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées suivantes : Microscopie électronique a balayage (**MEB**), la Diffraction des Rayons X (**DRX**) et Spectroscopie des rayon X à dispersion d'énergie (**EDX**), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (**IRTF**), l'indice d'iode. En ce qui concerne les caractéristiques physico-chimiques des échantillons de charbon brute et de charbon activé (le **pH**, La teneur d'humidité **H%**, le Taux d'activation **Ta%**, le Rendement de pyrolyse **Rp%**, le Taux de cendre **TC%** ont été également déterminés.

III. 1. Préparation de l'adsorbant (charbon)

L'adsorbant est préparé à partir de noyaux d'abricots provenant de la région de Biskra ont été utilisés comme matière première pour la production de charbon actif.

III. 1. 1. Purification et séchage

- ✓ Les noyaux d'abricots sont préalablement nettoyés et lavés plusieurs fois puis séchés en premier lieu à l'air libre ;
- ✓ Un deuxième nettoyage est effectué à l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage clair pour éliminer les impuretés (la poussière et les substances hydrosolubles);
- ✓ ensuite, ils sont séchés à l'étuve à **110 °C** durant **24 heures** ;
- ✓ dans un four à moufle de type **2heurs** a température **200°C** pour éliminer le reste des impuretés.



Figure III. 01: Séchage des noyaux d'abricots ($t = 2\text{heurs}$; $T= 200^{\circ}\text{C}$)

III. 1. 2. Broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des grains des noyaux homogènes pour le besoin des études le laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à **0.1 mm**. Les noyaux d'abricots sont cassées puis broyées manuellement et à l'aide d'un broyeur électrique de type « **Retsch RM 200** » la durée du broyage dépend de la masse à broyer jusqu'à **20 minute**. Un dégagement de chaleur est noté à cause de la dureté des coquilles. Un léger changement de couleur est observé (elle passe de beige clair au marron clair) quand le temps de broyage est élevé.



Figure III. 02 : broyage des noyaux d'abricots

III. 1. 3. Tamisage

Les tailles des particules des noyaux d'abricots utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension de maille correspond à de diamètre **0.1mm**. La poudre obtenue est tamisée à l'aide d'une tamiseuse électrique de type «**Automatic Sieve Shaker D407** ».



Figure III. 03 : tamisages des noyaux d'abricots ($d < 0.01 \text{ nm}$)

III. 1. 4. Activation chimique par Hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium NaOH a été aussi cité en littérature pour l'activation de charbon [10 ,11]. Pour déterminer le volume d'activant le plus efficace de hydroxyde de sodium on utilise différents volumes de NaOH de normalité 0.1N avec une masse de charbon brute (noyaux d'abricots) 7g et maintenu en agité pendant 30 min pour la homogénéisation de la composition les résultats obtenu indiqué dans le tableau ci-dessus :

Tableau III. 1 : différents volumes de NaOH (0.1N) pour l'activation chimique de charbon brute (noyaux d'abricots).

Volume d'activant NaOH (ml)	10	12	14	15
Absorbance	0.048	0.047	0.046	0.050

D'après le Tableau III. 1 on trouve le meilleur volume de l'activant de Hydroxyde de sodium est 14 ml. Donc on a terminée l'activation de charbon brute (noyaux d'abricots) de masse 7g par l'addition de 14ml d'hydroxyde de sodium NaOH de normalité 0.1N et maintenus sous agitation pendant 30 min pour homogénéiser le mélange et favoriser le contact. Le mélange est mis à l'étuve pendant 10 heures à 110°C puis refroidissement à l'air libre.

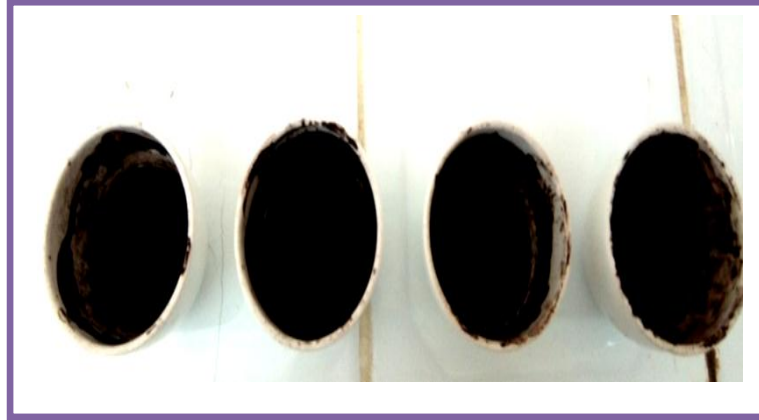


Figure III. 4: l'activation et séchage le charbon actif (noyaux d'abricots)

III. 1. 5. carbonisation

Le charbon obtenue après l'étape d'activation et le séchage dans l'étuve en mis dans le même four à moufle jusqu'à **600°C** pendant **4 heures** avec une vitesse de chauffage de **5°C/min** et maintenu à cette température pendant une heure et demi (1.5 heure) puis refroidissement à l'air libre.



Figure III. 05 : le charbon actif après la carbonisation à ($t = 4h$, $T = 600^{\circ}C$)

Le traitement chimique et la carbonisation ont un rôle important dans le développement de la porosité et de la texture d'un charbon actif (noyaux d'abricots). Le pouvoir d'adsorption est amélioré grâce à l'augmentation de la dimension des pores en surface et en profondeur et l'augmentation des sites actifs.

III. 1. 6. Lavage

Le charbon actif (noyaux d'abricots) obtenu après la carbonisation est lavé avec une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1N) pour éliminer les traces d'agent activant résiduel. Puis avec de l'eau distillée jusqu'à le pH varie entre ($6.8 \leq \text{pH} \leq 7$). La poudre récupérée après les lavages est très humide, elle est soumise à un séchage dans l'étuve à ($T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant **24 heures**.



Figure III. 06 : étape de lavage de charbon actif par acide chlorhydrique HCl (0.1N)

III. 1. 7. Stockage

Le produit obtenu après le séchage est un mélange de poudre. La dernière étape de préparation de charbon est le stockage des charbons brute et le charbon activé de noyaux d'abricots. Ils sont conservés dans des flacons bien fermés.



Figure III. 07 : le charbon brute et charbon actif obtenues

III. 2. Analyse physico-chimiques des charbons bruts et activés

III. 2. 1. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies de nos échantillons (charbon brute et charbon actif) sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type « **JEOL JSM-6390lv** » du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Il est piloté par un ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation. Ces analyses ont pour but d'étudier la morphologie de nos échantillons (**Figure III. 08** et **Figure III. 09**).

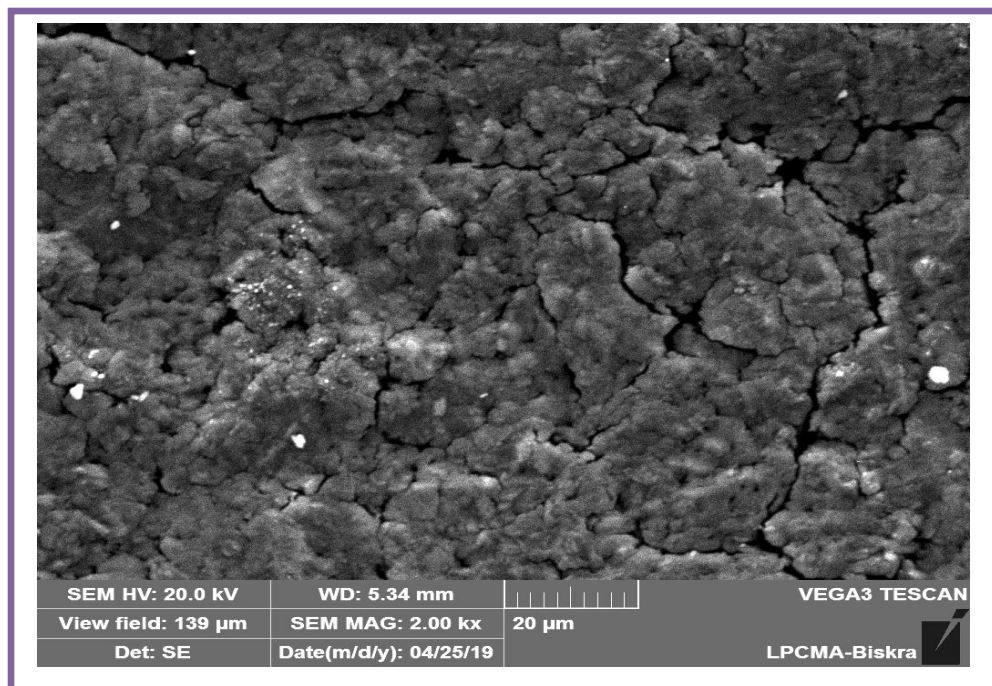


Figure III. 08 : MEB, image de charbon brute (noyaux d'abricots)

La Figure III. 08 : présente les micrographes du MEB du charbon brute (noyaux d'abricots), on observe une homogénéité de la distribution des grains et uniforme sur la totalité de la surface de ce charbon actif (noyaux d'abricots).

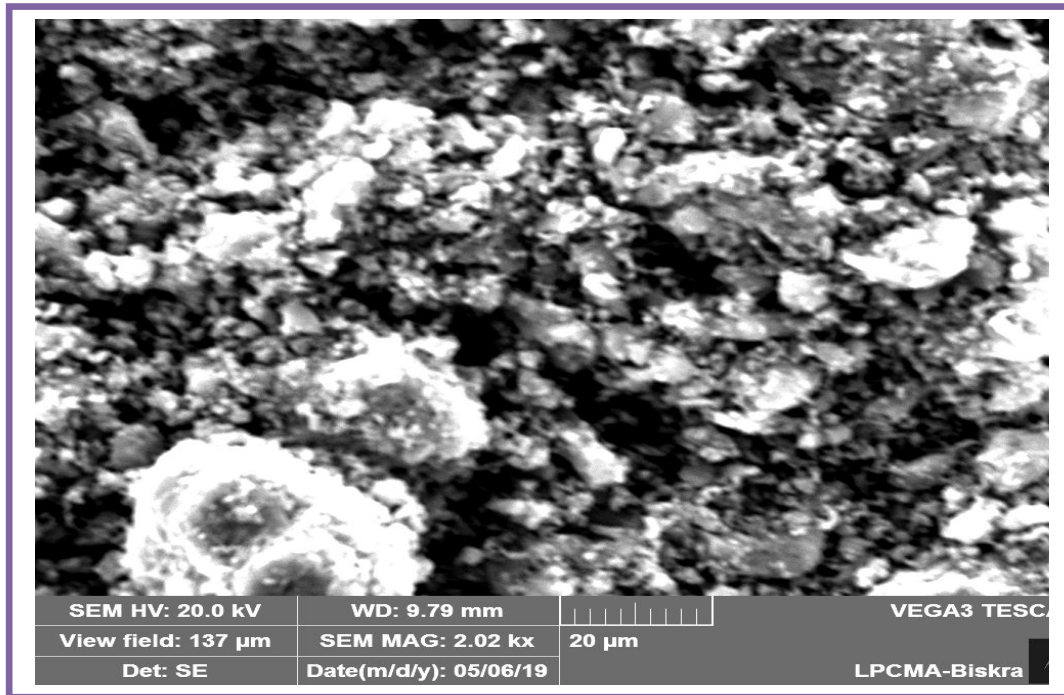


Figure III. 09 : MEB, image de charbon actif (noyaux d’abricots)

La **Figure III. 09** présentes les micrographes du MEB (microscope électronique à balayage) du charbon actif (noyaux d’abricots), on observe une porosité très développée sur toute la surface d’échantillon avec une certaine hétérogénéité. Il est clair qu’aux grossissements pratiqués, les micropores dont les diamètres sont inférieurs à **1.65µm** et macropores dont les diamètres sont compris entre (**1.6 <µm <2.85 µm**).

III. 2. 2. Caractérisation spectroscopie par infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)

L’analyse des deux charbons (brute et activé) par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire de science de matière l’Université de Biskra, afin d’identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. La spectroscopie infrarouge est également souvent utilisée pour caractériser les substrats (charbons). C’est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatique. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type « **FTIR 8400S Shimadzu** » utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L’analyse a été faite sur une plage de longueur d’ondes allant de 400–4000 cm^{-1} .

Le spectre d’analyse par infrarouges de charbon brute préparé est représenté sur la

Figure III-10.

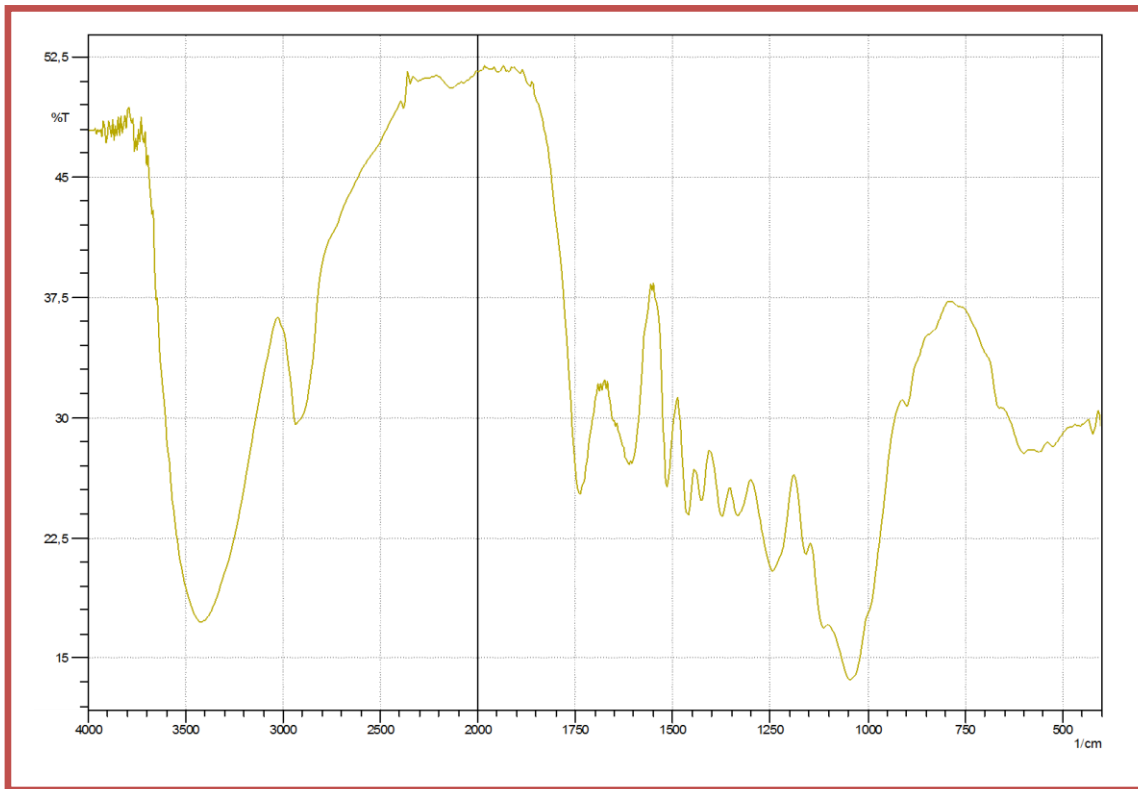


Figure III. 10 : Analyse par spectroscopie infrarouge(IRTF)

de charbon brute (noyaux d'abricots)

Le spectre infrarouge de charbon brute (noyaux d'abricot) présente une bande située à 3417cm^{-1} peut être attribuée au groupement (O-H) de vibration des molécules d'eau. La forte bande du groupement (C = O) située à 1740cm^{-1} . Les bandes de vibration asymétrique et symétriques des groupements (C-H) observées dans le domaine entre 2930 à 2850cm^{-1} , respectivement (Figure III. 10).

Dans le Tableau III. 2, on résume les principales fréquences caractérisant le charbon brute (noyaux d'abricots).

Tableau III. 02 : les principales fréquences caractérisant le charbon brute (noyaux d'abricots).

Nombre d'onde	Vibration	Liaison	Les bandes
1120	δ (C-O)	alcool	Bande faible
1245	δ (C-O)	etheroxy	Bande moyenne
1371	δ (O-H)	alcool aromatique	Bande moyenne
1520	δ (C-C)	c-c aromatique	Bande faible
1730	δ (C=O)	des esters	Bande forte
2930	δ (C-H)	alcène	Bande forte
3417	δ (O-H)	O-H liée	Bande faible et large

III. 2. 3. Spectre de diffraction de rayon X du charbon actif et charbon brute

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

Les résultats de diffraction des rayons X pour les deux charbons de noyaux d'abricots (brut et actif) obtenus par l'activation avec NaOH (0.1N) sont représentés sur les **Figure (III. 11 et III. 12)**.

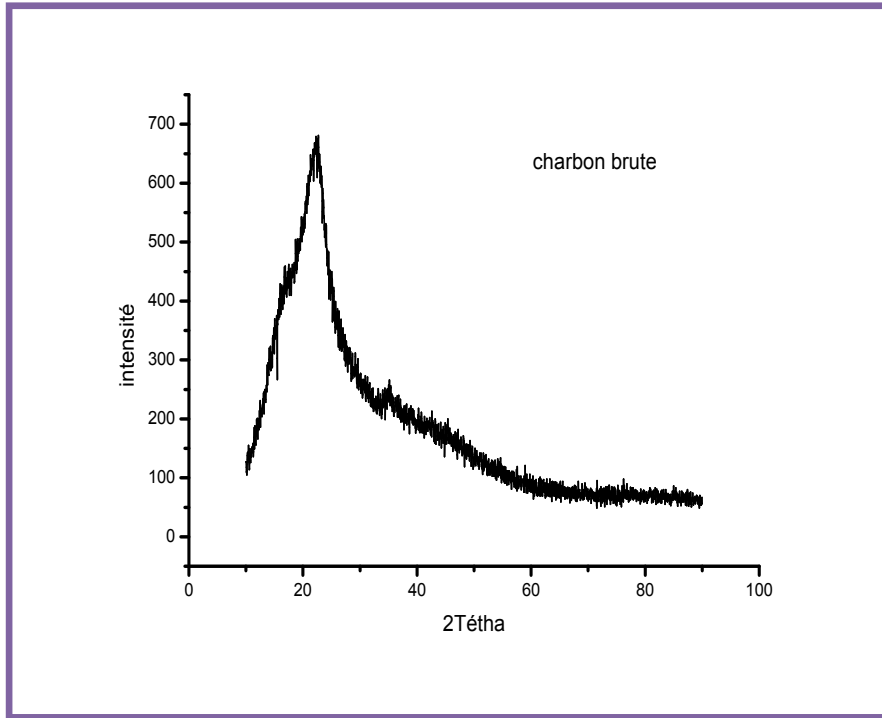


Figure III. 11: spectre de diffraction de Rayon X de charbon brute (noyaux d'abricots)

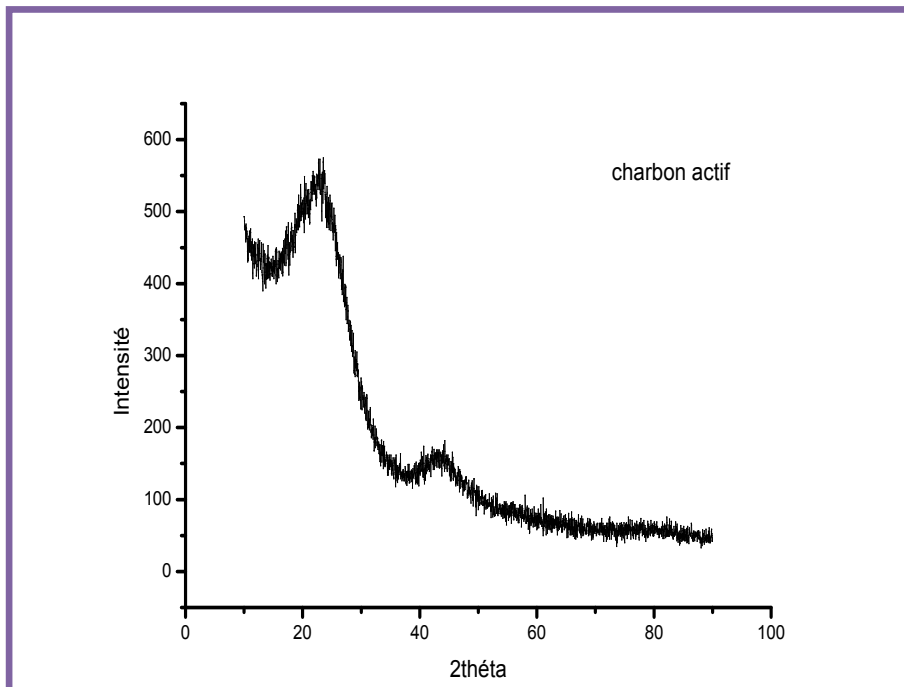


Figure III. 12: spectre de diffraction de Rayon X (DRX) de charbon actif (noyaux d'abricots)

Le profil de DRX de charbon brute et activée présenté dans les **Figures (III. 11, III. 12)** montre que ces matériaux ont une structure amorphe. Les échantillons des noyaux d'abricots brutes et noyaux d'abricots activée CA présentent quelques pics qui peuvent être provoqués par l'utilisation d'hydroxyde de sodium NaOH (0.1N) concentré lors de l'activation chimique ou par la chaleur pendant l'activation thermique.

III. 2. 4. Analyse élémentaire

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée au spectromètre à dispersion d'énergie Microanalyse (EDX) est utilisée pour déterminer la composition chimique (poids massique et poids atomique). Les **Figures (III. 13 et III. 14)** Représentent la composition élémentaire du charbon brute et charbon activée respectivement.

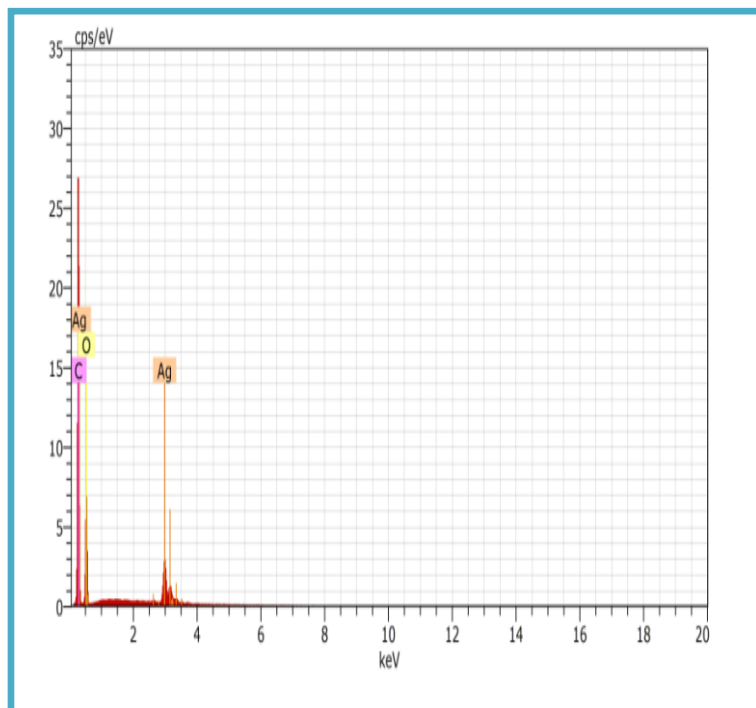


Figure III. 13: Microanalyse EDX de charbon brute (noyaux d'abricots)

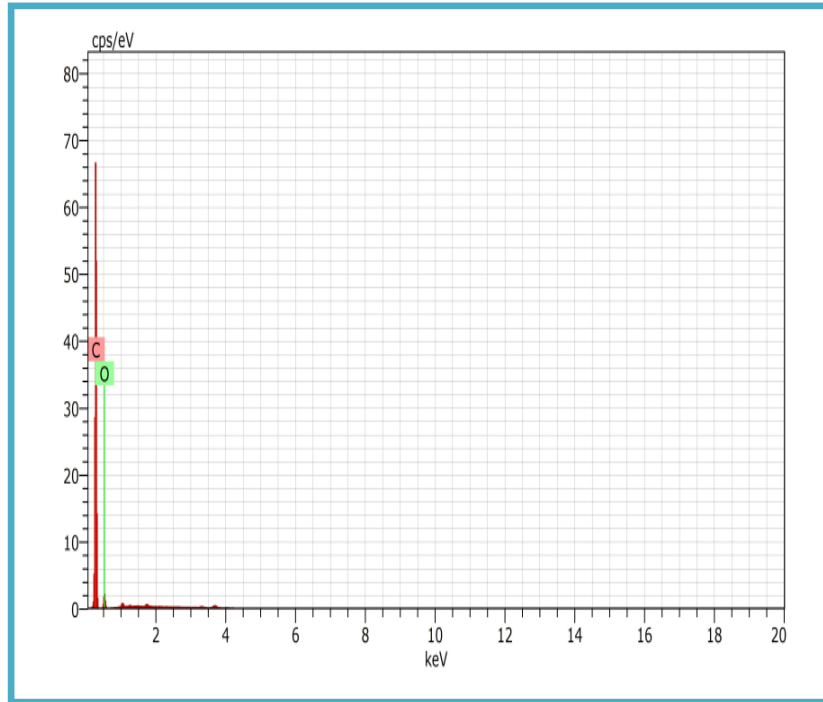


Figure III. 14 : Analyse élémentaire EDX de charbon actif CA (noyaux d’abricots)

Les compositions de ces charbons brute et activé des noyaux d’abricots sont résumées dans le **Tableau III. 03**. On note que l’appareil utilisé ne détecte pas la composition d’hydrogène.

Tableau III. 03: Micro analyse de charbon brute et activé des noyaux d’abricots

	Charbon brute		Charbon actif	
	Carbone(C)	Oxygéné(O)	Carbone(C)	Oxygéné(O)
Poids massique (Wt %)	57.09	33.54	88.63	11.37
Poids atomique (At %)	68.53	30.22	91.22	8.78

Les résultats reportés dans le **Tableau III. 03** indiquent la présence de quantité appréciable de carbone aussi bien que l’oxygène. La présence d’une quantité élevée de carbone dans ces charbons s’explique par le fait que durant le processus de carbonisation la majeure partie de l’hydrogène et d’oxygène s’éliminée sous forme de CO, CO₂ et H₂O, ainsi, le produit final

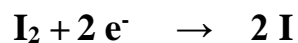
devient plus riche en carbone. L'augmentation du pourcentage de carbone de charbon actif peut contribuer positivement à créer une structure plus poreuse [83].

III. 2. 5. L'indice d'iode

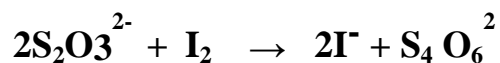
L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire.

III. 2. 5. 1. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



III. 2. 5. 2. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de normalité **0,1 N**. On pèse **7.5 g** d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau, la plus faible possible. Après, on pèse **3.17g** d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge **250ml**. Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de **0,1N**, on introduit **6.2g** de ce sel dans une fiole jaugée à **250 ml**. On ajoute un peu d'eau distillée

jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

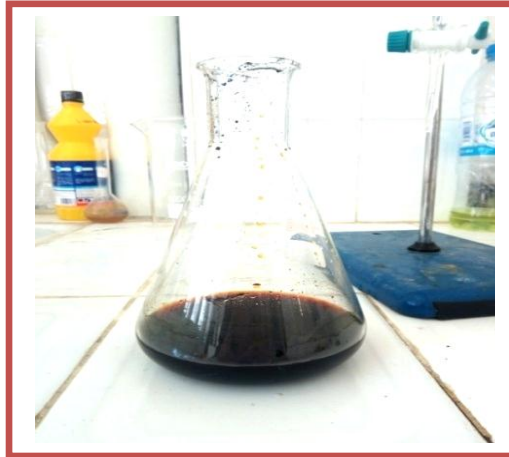


Figure III. 15: préparation d'une solution de dosage

III. 2. 5. 3. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

1. Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
2. Une solution d'iode **0.1 N**.
3. Une solution de thiosulfate de sodium **0.1 N**.

Peser **1g** de l'échantillon qui a été séché auparavant à **110°C** dans l'étuve pendant 24 heures, le transposer dans un flacon, ajouter **10 ml** de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant **30** seconde starter les (**20 à 30 ml** du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter **50 ml** du filtrat , laisser refroidir à température ambiante, transposer **100 ml** de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter pendant **30 secondes** rigoureusement, filtrer, ensuite dans un erlenmeyer propre de **250 ml**, titrer avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter **2 ml** d'amidon fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente V.

L'indice d'iode est donné par la formule suivante :

$$I = \frac{(1269 - 27.92 \times V) \times D}{m}$$

Avec :

$$D = \left(\frac{0.01}{R}\right)^{0.165}$$

$$R = 0.001 \times V$$

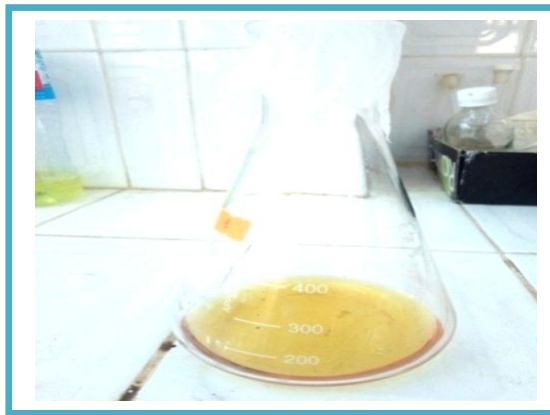


Figure III. 16 : dosage de solution préparé avec Na_2SO_4

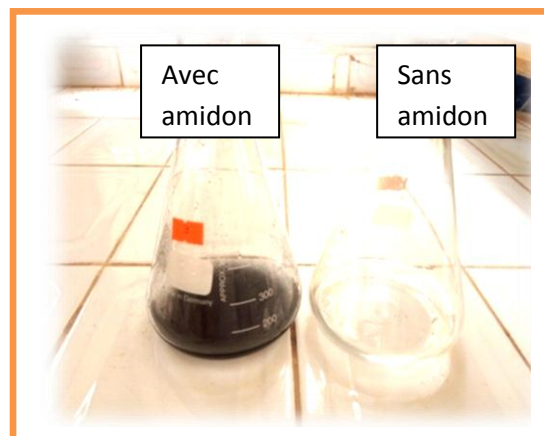


Figure III. 17 : dosage la solution préparé avec et sans amidon

Indice d'iode = 2864.5mg/g

III. 2. 6. Le pH

III. 2. 6. 1. Mode opératoire

Dans **1000ml** d'eau distillée, on introduit **1g** du charbon actif. Après l'agitation, le mélange est laissé repos pendant **24heures**, puis on mesure le pH de la solution surnageant, à la température ambiante à l'aide d'un pH-mètre de type « **HANNA, HI2210 pH Meter** ».

III. 2. 6. 2. Résultats obtenus

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III. 04: détermination le pH de solution (charbon actif + l'eau distillé)

L'échantillon	Masse de charbon (g)	pH eau distillée	pH solution
Noyaux d'abricots (Biskra)	1.004	7.23	6.20
Noyaux d'abricots (Skikda)	1.004	7.23	6.33

III. 2. 7. Teneur d'humidité

III. 2. 7. 1. Mode opératoire

La teneur en d'humidité est déterminée selon la norme ASTM 2867-99. On pèse un creuset contenant **5g** des noyaux d'abricots, on l'introduit ensuite dans l'étuve à une température de **110°C** pendant **6 heures**. Après sa sortie de l'étuve, on le pèse à nouveau [38]

Le teneur d'humidité est donné par la relation suivant :

$$H\% = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \times 100$$

Avec :

H %: la teneur en humidité ;

P₁ : poids du creuset rempli avant séchage ;

P₂ : poids du creuset rempli après séchage ;

- La matière sèche **MS** (%) est obtenue comme suit :

$$MS\% = 100 - H\%$$

III. 2. 7. 2. Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau III. 05 : la détermination et la comparaison la teneur d'humidité **H**(%) et La matière sèche **MS** (%) des noyaux d'abricots (Biskra/Skikda)

Echantillon	P ₁	P ₂	H(%)	MS(%)
Noyaux d'abricots (Biskra)	5.2041	4.2338	18.64	81.36
Noyaux d'abricots (Skikda)	5.0264	4.4935	10.60	89.40

D'après le **Tableau III. 05** on remarque que présente un teneur d'humidité des noyaux d'abricots de région de Biskra plus élevés que la teneur d'humidité des noyaux d'abricots de région de Skikda [38].

III. 2. 8. Taux d'activation T_a (%)

Le taux d'activation T_a (%) est calculé selon l'équation suivant :

$$T_a (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100$$

Avec :

m_{initiale} : masse de charbon avant activation chimique (g) ;

m_{final} : masse de charbon après activation chimique (g) ;

T_a (%): taux d'activation.

Tableau III. 06 : détermination le taux d'activation Ta (%) de charbon (des noyaux d'abricots)

Echantillon	m_i	m_f	$Ta(\%)$
Charbon (Noyaux d'abricots)	97.3722	80.9770	16.83

III. 2. 9. Rendement de pyrolyse $R_p\%$

On à déterminer le rendement de pyrolyse $R_p(\%)$ de charbon Pour cette étape on pèse l'échantillon avant et après la pyrolyse et on calcule le rendement de pyrolyse selon l'équation suivant :

$$R_p(\%) = \frac{m_f}{m_i} * 100$$

Avec :

m_i : masse de charbon avant le pyrolyse (g) ;

m_f : masse de charbon après le pyrolyse (g) ;

R_p (%) : rendement de la pyrolyse.

Tableau III. 07: détermination le rendement de $R_p \%$ de Charbon (Noyaux d'abricots)

Echantillon	T (°C)	m_i	m_f	$R_p(\%)$
Charbon (Noyaux d'abricots)	600	5.7727	2.6231	45.43

A partir du **Tableau III. 07** on trouve un meilleur rendement de pyrolyse à température ($T=600^\circ\text{C}$) de noyaux d'abricots de la région de Biskra. La température de pyrolyse qui se effet à la porosité et sur la nature chimique du charbon actif.

III. 2. 10. Pourcentage de la matière organique et le taux des cendres

III. 2. 10. 1. Pourcentage de la matière organique

Le pourcentage de la matière organique **MO (%)** est donné par la relation suivant:

$$MO\% = \frac{(m_0 - m')}{m_0} \times 100$$

Avec :

m_0 (g) : masse initiale de charbon avant séchage ;

m' (g) : masse de charbon obtenue après traitement thermique à (T=600 °C).

III. 2. 10. 2. Le taux des cendres

Le taux des cendres **T.C (%)** est donné par la relation suivant:

$$T.C (\%) = 100 \% - MO (\%)$$

Tableau III. 08: Détermination Le pourcentage de la matière organique **MO (%)** et Le taux des cendres **T.C(%)** de Charbon actif (noyaux d'abricots)

Echantillon	MO (%)	T.C (%)
Charbon actif (noyaux d'abricots)	62.527	37.472

Chapitre IV : adsorption de colorant méthyle d'orange sur le **Charbon actif**

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité de charbon actif (noyaux d'abricots) synthétisé à base des résidus de l'agriculture pour épurer des solutions aqueuses contenant de colorant. Pour la réalisation de notre travail, nous sommes intéressés à l'adsorption du Méthyle orange sur un charbon actif et de discuter les résultats obtenus. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer la capacité d'adsorption d'un charbon actif. A partir des résultats du spectrophotomètre UV-visible, on calcule les paramètres cinétiques et l'étude des isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich).

IV. 1. Caractéristiques physico-chimiques du colorant méthyle d'orange

IV. 1. 1. Choix du colorant

Les propriétés physico-chimiques de colorant méthyle d'orange sont regroupées dans le Tableau suivant : [84]

Tableau IV. 01 : Les propriétés physico-chimiques de méthyle d'orange

Nom chimique	Méthyle orange
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse Moléculaire (g. mol ⁻¹)	327.34
pKa	3.7
Solubilité	5.2 g. L ⁻¹ dans l'eau à 20°C 1.0g. L ⁻¹ dans éthanol à 20°C
Couleur	Rouge orangé à pH < 3.2 et jaune à pH > 4.4
État physique	Solide
Densité	1.0
Point de fusion	>300°C

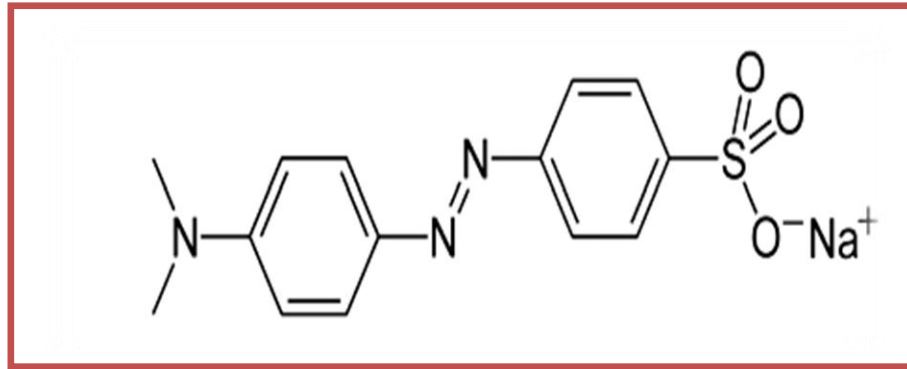


Figure IV. 01: structure chimique de colorant Méthyle orange

IV. 1. 2. Spectre d'absorption en UV-visible

Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour la détermination des concentrations résiduelles du colorant, il est muni d'une cuve de 1 cm de largeur. Un simple balayage de la longueur d'onde nous permet de déterminer la longueur d'onde d'absorbance maximale « λ_{\max} ». La détermination de la concentration du matériau est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine UV- visible, en utilisant la loi de Beer- Lambert :

$$A = \epsilon l c$$

Avec :

A: Absorbance

ϵ : coefficient d'extinction spécifique du soluté

l: épaisseur de la cellule optique

C: la concentration du soluté

Dans nos investigations, nous avons utilisé un spectromètre UV-Vis type «**Perkin Elmer, UV/VIS Spectromètre Lambda 25**» Figure IV.2

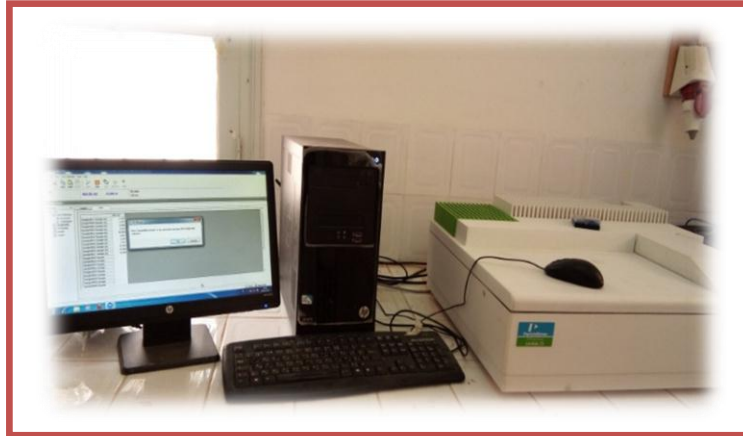


Figure IV. 02 : spectrophotomètre UV-visible

Les spectres d'absorption en UV-visible **Figure IV. 03** du méthyle orange ont été obtenus par un balayage spectral, entre (200 et 1200 nm) d'une solution de colorant Méthyle d'orange de Normalité **0.01N**. Ces spectres montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du (464 nm).

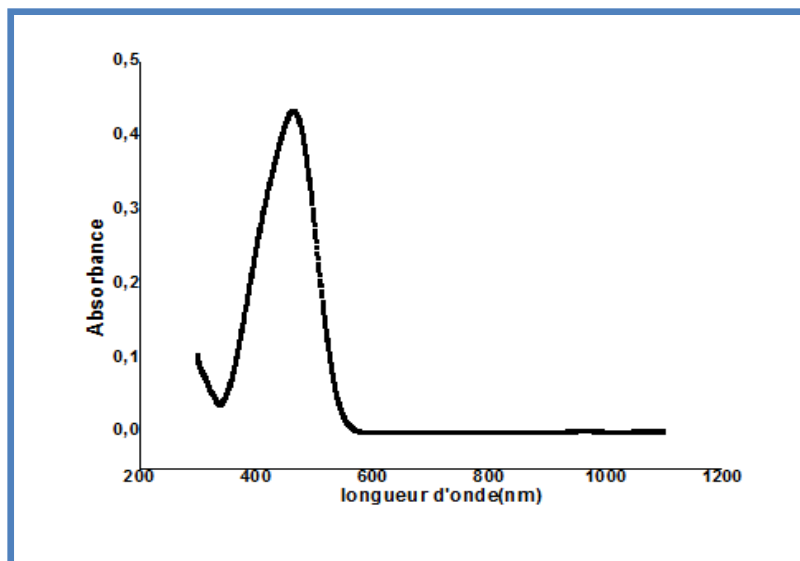


Figure IV. 03: Spectre visible du colorant Méthyle d'orange (0.01N) de longueur d'onde maximale (464nm)

IV. 1. 3. Préparation de solution de colorant Méthyle d'orange

La solution mère en Méthyle d'orange a été préparée par dissolution d'une masse précise de leur colorant dans l'eau distillée. Nous avons préparé de volume important **500ml** de solution mère de colorant à une Normalité (**0.01N**). Cette solution mère **Figure IV. 04** est agitée pour faciliter la dissolution.



Figure IV. 04 : solution mère méthyle d'orange (**0.01N**).

Les solutions filles de colorant Méthyle d'orange ont été obtenues par des dilutions jusqu'aux concentrations désirées (10mg/l, 20mg/l, 40mg/l, 80mg/l) **Figure IV. 05**.

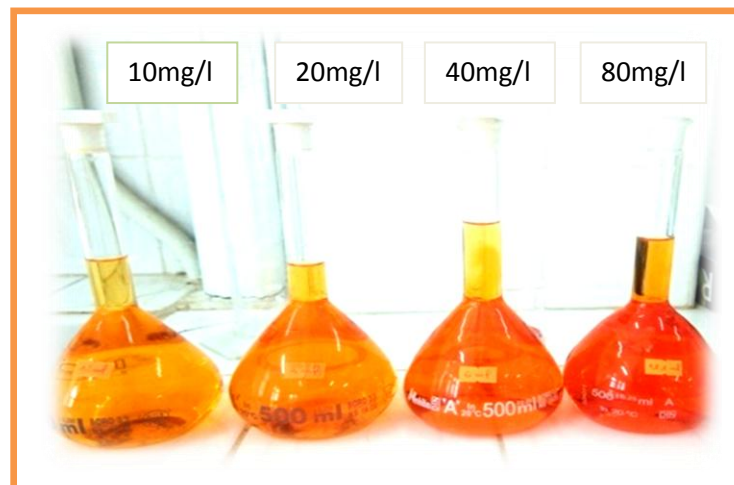


Figure IV. 05: Solutions diluées du Méthyle orange (MO) à différentes concentrations (10mg/l, 20mg/l, 40mg/l, 80mg/l).

En adsorption on n'a qu'un composé à doser, 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. Pour calculer la concentration du MO restante après l'adsorption, on utilise la courbe d'étalonnage. On commence par établir une droite d'étalonnage **Absorbance = f(C)**.

Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

IV. 1. 4. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe d'étalonnage du colorant Méthyle orange, nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions de colorant. Nous établissons la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration en colorant **A = f (c)** et qui obéit à la relation de **Béer-Lambert**. La courbe d'étalonnage du colorant est montrée sur la (**Figure IV. 06**). Nous avons tracé la courbe d'étalonnage à partir des résultats regroupés dans le tableau :

Tableau IV. 02 : les valeurs d'absorbance de charbon actif à différents concentration

C(mg/l)	10	20	40	80
Absorbance	0.045	0.097	0.161	0.369

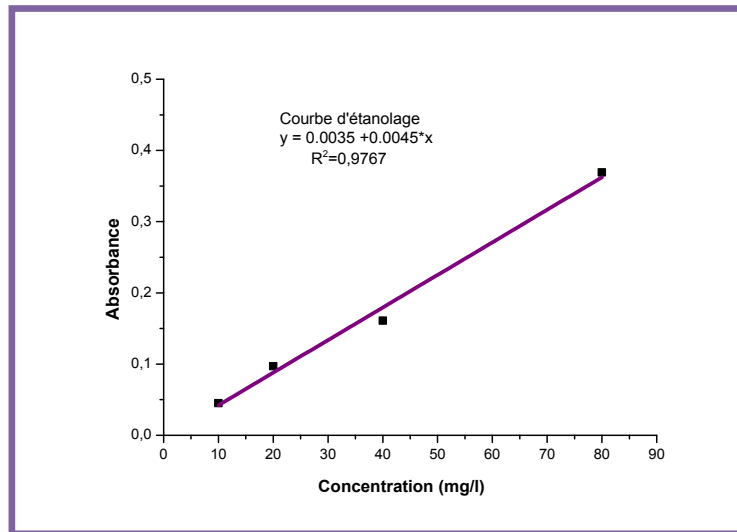


Figure IV. 06: Courbe d'étalonnage en spectrophotométrie UV-visible de la solution Méthyle d'orange.

La courbe obtenue est linéaire ; les données expérimentales rapportées dans la **Figure IV. 06** indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2=0,9767$). La valeur haute de coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage observée nous permet de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée.

La courbe d'étalonnage est linéaire après un calcul de régression. Celle-ci obéit à la loi de B er et Lambert :

$$A = \epsilon l c$$

La droite obtenue est une équation linéaire sous la forme :

$$Y = 0.0035 + 0.0045X$$

IV. 2. Essais d'adsorption

IV. 2. 1. Procédé d'agitation

Pour la réalisation d'une agitation des différentes solutions ; nous utilisons d'un appareil qu'on appelle le jar test ; il consiste en une rangée de béchers alignés sous un appareillage permettant de tous les agiter à la même vitesse. Les différents béchers ont reçu une dose différente de réactifs et à la fin de l'expérimentation, on détermine quels sont les couples quantités de réactifs/ vitesse et temps d'agitation. Le type de jar teste utilisé est « **VELP SCIENTIFICA, JLT6 Flocculation Tester** » et la vitesse qui se régle à **150 tr/min**.

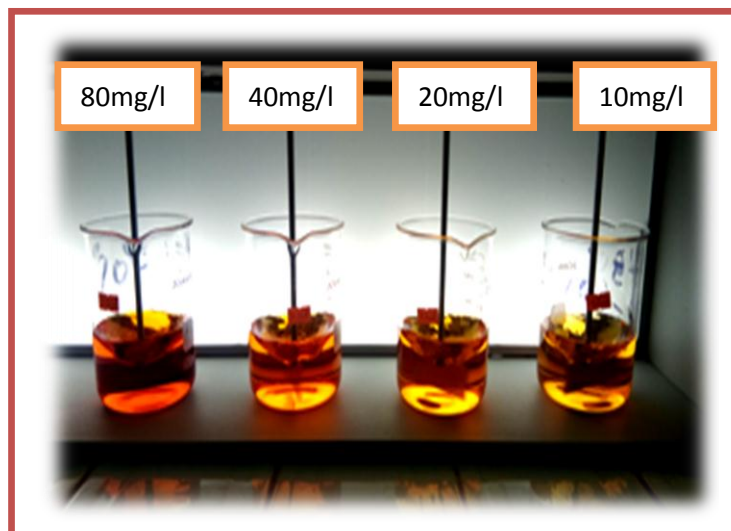


Figure IV. 07 : procédé d'agitation à différentes concentrations de solution de Méthyle d'orange (MO)

IV. 2. 2. Décantation

Après l'agitation à différents temps (**40, 90, 120min**), la décantation des solutions à différentes concentrations pendant **4heures** au maximum.

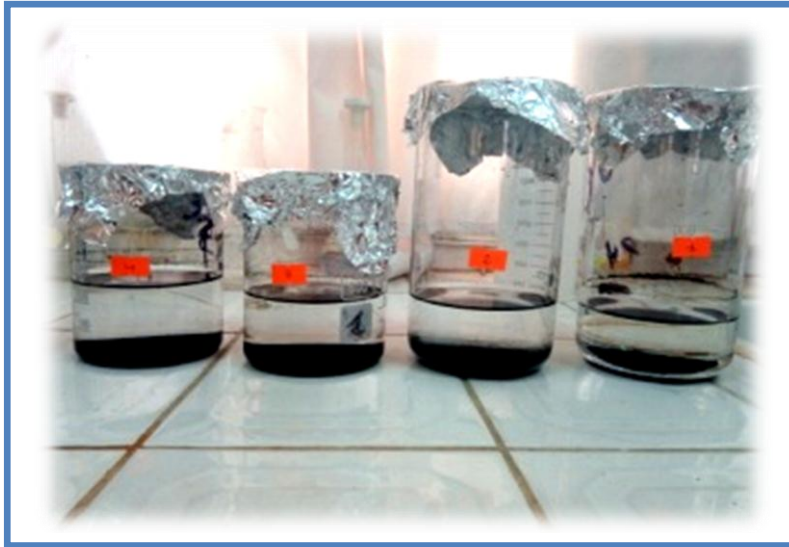


Figure IV. 08 : La décantation des solutions à différents concentration (10mg/l, 20mg/l, 40mg/l, 80mg/l)

IV. 2. 3. Filtration

Après la décantation on filtré le charbon actif (noyaux d'abricots).



Figure IV. 09 : étape de filtration de charbon actif (noyaux d'abricots)

IV. 3. Les paramètres d'adsorption

IV. 3. 1. La quantité adsorbée

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée (mg/g) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Où les paramètres suivants représentent :

q_e : Quantité de polluant par unité de masse (mg. g⁻¹) ;

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg. l⁻¹) ;

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg. l⁻¹) ;

V : Volume de l'adsorbat (l) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

On peut également quantifier la quantité adsorbée par R.

IV. 3. 2. Le rendement d'élimination

Le rendement d'élimination des colorants est défini par:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

R : est le pourcentage de la quantité du MO fixé.

IV. 4. Les paramètres d'influence sur l'adsorption

IV. 4. 1. Influence de temps de contact

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation d'adsorbant par l'adsorbat. Elle fournit des informations relatives aux mécanismes d'adsorption et sur le transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Elle permet également de déterminer, de façon comparative, les quantités de colorant adsorbées en fonction du temps de contact. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner

l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées d'adsorbat (colorant) depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre.

La procédure expérimentale suivie est simple et consiste à mettre en contact, 1g de charbon actif avec **240mL** de solution du colorant (**0.01N**). Les suspensions sont agitées à 25°C pendant des durées variables allant de **40 à 120 min**. La quantité de colorant adsorbée en fonction du temps $q_t = f(t)$ sont indiqués sur la **Figure IV. 09**

L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads} = f(t)$.

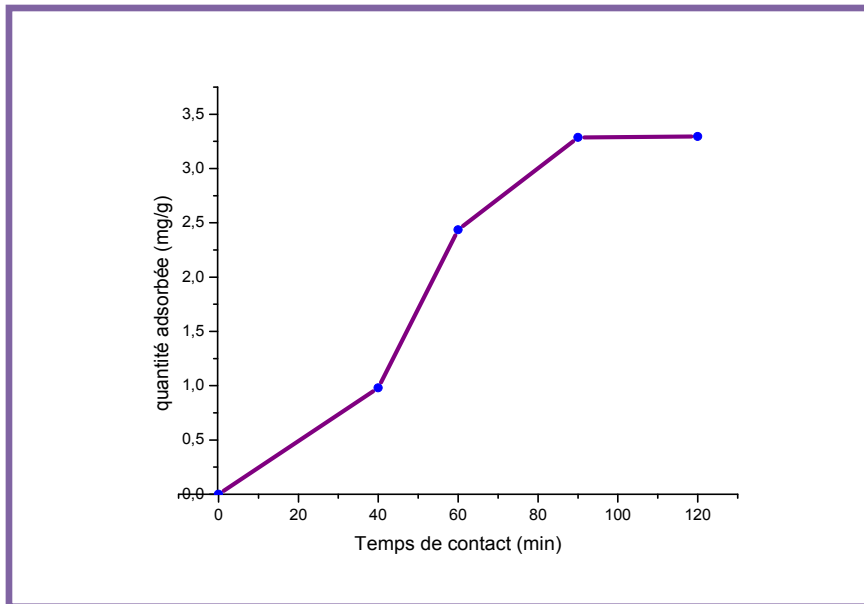


Figure IV. 10 : Cinétique d'adsorption des solutions Méthyle d'orange (MO) sur le charbon actif ($m=1g$, $C=20mg/l$ et $v=150tr/min$)

Ce graphe représente la cinétique d'adsorption de Méthyle orange sur le charbon actif noyaux d'abricots montre clairement qu'une augmentation du temps de contact entraîne une amélioration de l'élimination du colorant. On remarque aussi que ce courbe possède la forme de saturation, ainsi que l'adsorption se fait rapidement en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre.

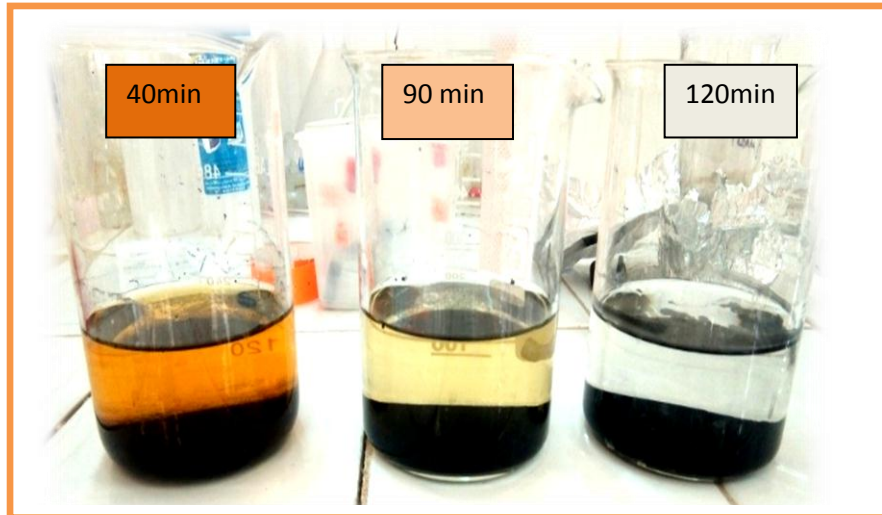


Figure IV. 11 : Les prélèvements effectués au cours du temps (40, 90, 120min) à concentration 20mg/l

L'allure de ces courbes est similaire permet de mettre en évidence trois phases différentes :

- ✓ Une première phase courte qui correspond à une adsorption rapide avec une proportion importante de la quantité de colorant adsorbée par l'adsorbant durant les **40 premières minutes** de contact entre le soluté et l'adsorbant.
- ✓ La second phase est de rapidité moyenne montre un équilibre progressif, à mesure que l'on se rapproche du remplissage des pores. Elle se situé dans l'intervalle compris entre **40 et 90 minutes**.
- ✓ Dans la troisième phase, l'adsorption du soluté est lente [85, 86] et stable. Les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau ou un palier de saturation correspondant à l'équilibre où les capacités d'adsorption du soluté sont maximales et constantes, qui nous indiquent une probable saturation des pores. L'équilibre d'adsorption est atteint après **90 minutes** de contact. La durée de cette phase varie principalement selon la porosité de charbon actif utilisé, mais pas en fonction des groupements de surface, donc l'état de la surface de charbon actif. Ce même comportement cinétique a été rapporté par plusieurs auteurs [87, 88].

Selon plusieurs auteurs [89, 90], l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant. Pour cela plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps dissous (soluté) sur un adsorbant.

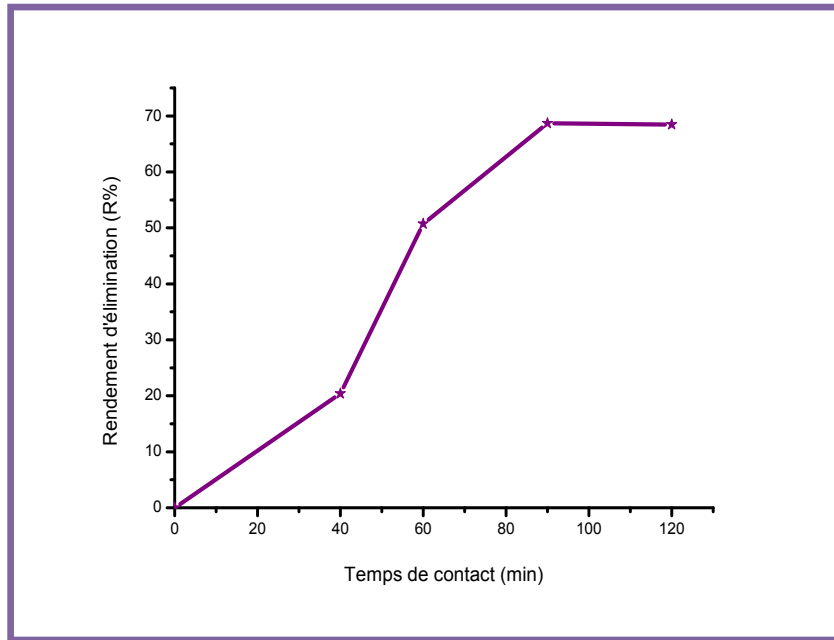


Figure IV. 12: rendement d'élimination du Méthyle d'orange en fonctions de temps.

Les prélèvements effectués au cours de temps permettent de suivre l'évolution du composé organique (Méthyle orange) restant en solution.

La courbe est constituée de trois parties :

- ✓ **1^{er} partie** : il ya une augmentation rapide de rendement d'élimination du Méthyle orange durant 40 minute.
- ✓ **2^{ème} partie** : on observe qu'il ya a une augmentation lente du rendement d'élimination du Méthyle orange jusqu'au 90 minute.
- ✓ **3^{ème} partie** : il ya une stabilité de rendement d'élimination de colorant jusqu'au temps de l'équilibre deux heures (2H). Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

La quantité de l'adsorbat restant en équilibre est analysée par la spectrophométrie d'absorption UV-visible à la longueur d'onde maximale déterminée (**464nm**) de solution mère Méthyle d'orange. L'isotherme d'adsorption est donnée par la courbe : quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre $q_e = f(C_e)$

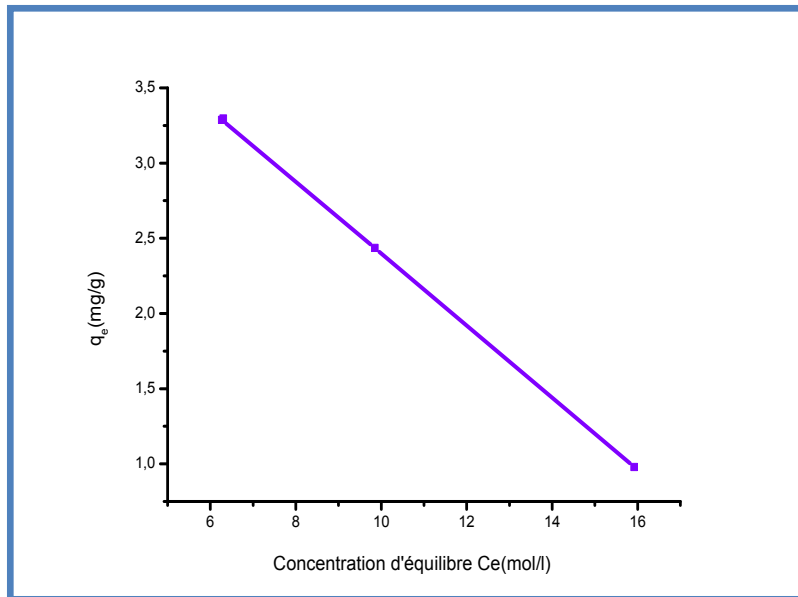


Figure IV. 13: la quantité adsorbée en fonction de la concentration de Colorant (Méthyle d'orange) à l'équilibre

IV. 4. 2. Influence de la masse de charbon actif

L'effet de la masse de Charbon actif sur l'adsorption du Méthyle d'orange est représenté sur la **figure IV. 14**, on fait varier la masse (**0.5g, 1g, 2g**), la concentration de colorant Méthyle d'orange est 20mg/l, à température 25 °C, le temps de contact est 120min.

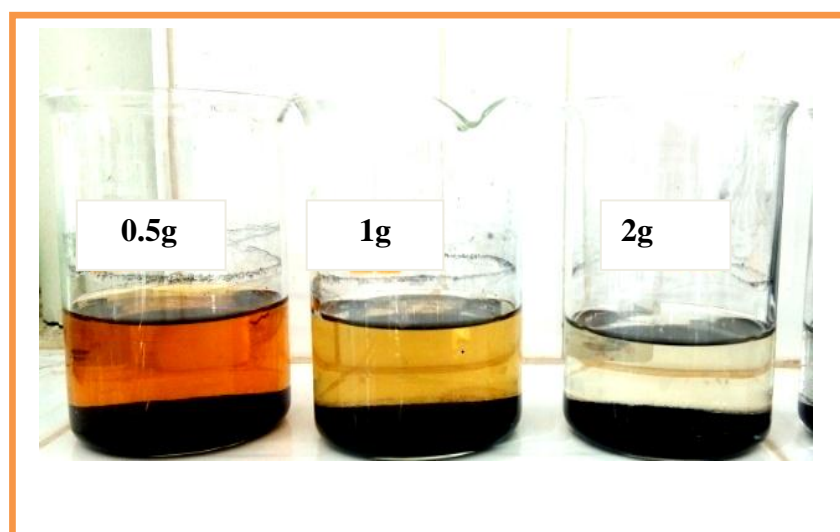


Figure IV. 14: Influence de la masse de charbon actif de noyaux d'abricots (0.5g, 1g, 2g)

La Figure IV. 14 montre la diminution de colorant Méthyle d'orange avec l'augmentation de la masse de charbon actif (noyaux d'abricots). Les courbes ci-dessus présentent la variation de la quantité adsorbée en fonction de masse de charbon actif (noyaux d'abricots) à différents concentrations.

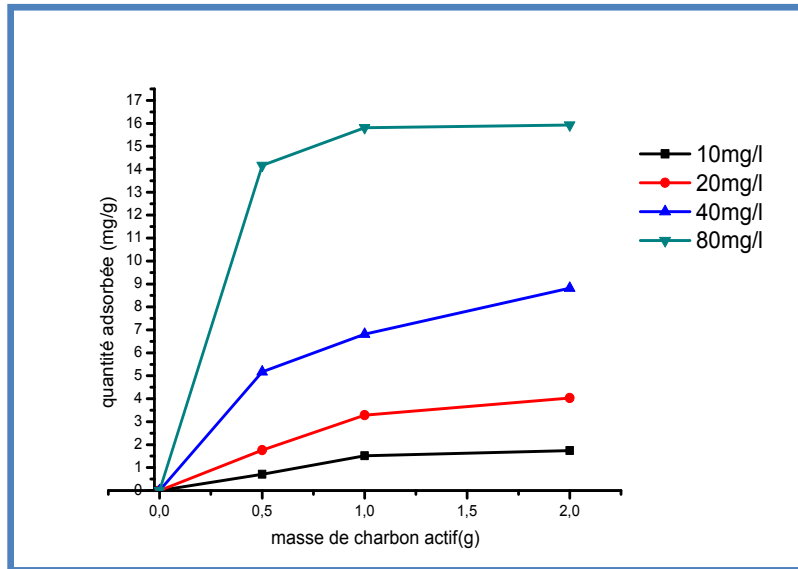


Figure IV. 15: la quantité du Méthyle d'orange (MO) adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de charbon actif (noyaux d'abricots) à $v=150\text{tr/min}$ et $t=2\text{h}$

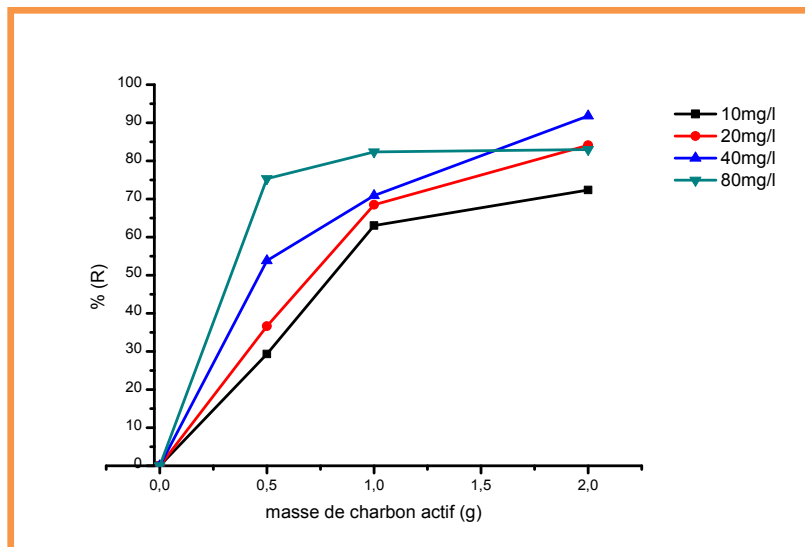


Figure IV. 16: Effet de la masse de charbon actif (noyaux d'abricots) sur le rendement pour différents concentration ($v=150\text{tr/min}$, $t=2\text{h}$)

La **Figure IV. 16** montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination de colorant de Méthyle d'orange augmente lorsque la masse de charbon actif (noyaux d'abricots) augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse charbon actif (noyaux d'abricots) de l'augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption [91] pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé (Méthyle d'orange). Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose charbon actif.

Les courbes de la **Figure (IV. 15, IV. 16)** qui donne un meilleur pourcentage d'élimination de colorant Méthyle orange (MO) pratiquement pour le charbon actif (noyaux d'abricots).

IV. 5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités (charbon actif-Méthyle d'orange). Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser les modèles à trois paramètres. Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas suivant que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient ($0 < R^2 < 1$) et la valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

IV. 5. 1. Modèle de Langmuir:

Comme mentionné auparavant, la forme du modèle de Langmuir est exprimée comme suit :

$$q_e = \frac{(q_{max} \cdot K_L \cdot C_e)}{(1 + K_L \cdot C_e)}$$

La forme linéaire correspondante est donnée comme suit :

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

On divisé par C_e on trouve :

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

Avec :

q_e : en (mg. g⁻¹) la capacité d'adsorption à l'équilibre,

C_e : est la concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg. L⁻¹),

q_{\max} : est la quantité maximale du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant pour former une monocouche à la surface.

K_L : un coefficient appelé constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption.

Pour obtenir les deux paramètres d'équilibre du modèle de Langmuir q_{\max} et K_L , la droite $1/q_e = f(1/C_e)$ représentée sur la (**Figure IV. 17**) est tracée à partir des points expérimentaux de l'isotherme de Langmuir, les valeurs de q_{\max} sont déduites à partir de la pente ($1/q_{\max} \cdot K_L$) de la droite et d'ordonnée à l'origine ($1/q_{\max}$). Ces résultats ainsi que les coefficients de corrélation ($R^2=0.99235$) sont reportés dans le **Tableau (IV. 04)**.

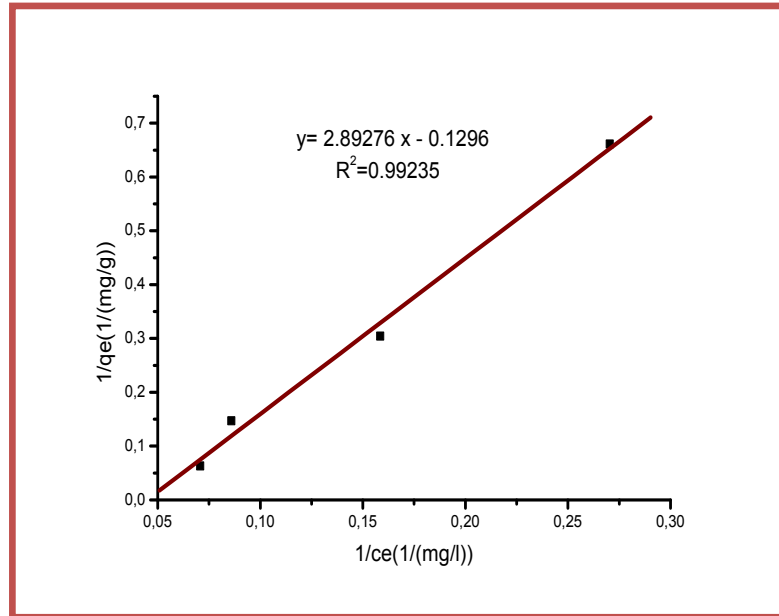


Figure IV. 17: Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de Méthyle d'orange sur charbon actif (noyaux d'abricots) à température 25 °C.

IV. 5. 1. 1. Les caractéristiques d'isotherme de Langmuir

IV. 5. 1. 1. 1. Facteur de séparation R_L

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est favorable ou défavorable. Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)}$$

Avec :

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

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

L'isotherme est favorable lorsque $0 < R_L < 1$.

IV. 5. 1. 1. 2. L'énergie libre molaire ΔG

La constante de Langmuir K_L ($L. mol^{-1}$) permet de déterminer l'énergie libre molaire de réaction ΔG en ($J. mol^{-1}$) qui représente la différence entre l'état initial du système (colorant libre en solution) et l'état final (colorant entièrement adsorbé).

On utilise la relation :

$$\Delta G = - RT \ln K_L$$

Avec :

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

Pour une réaction spontanée, la valeur de ($\Delta G < 0$) (l'énergie décroît au cours de la réaction). Cette valeur de ΔG est souvent utilisée pour indiquer que le processus d'adsorption est favorable et confirme l'affinité de charbon actif (noyaux d'abricots) pour le colorant Méthyle orange **Tableau IV. 03**.

Tableau IV. 03 : détermination de l'énergie libre molaire de réaction (ΔG en $J. mol^{-1}$)

C_0 (mg/l)	R_L	ΔG (J. mol ⁻¹)
80	$4.6645.10^{-3}$	-2429.49

IV. 5. 2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est défini par la relation suivante :

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}}$$

La forme linéarité de cette relation est :

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F$$

Avec K_f et n les constantes de Freundlich. Elles donnent une idée sur la capacité et l'intensité d'adsorption ; l'affinité de la surface avec le soluté [92]. Les paramètres K_f et n sont déterminés en traçant la fonction $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$. La droite obtenue présente une pente égale à $1/n$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log K_f$ dans la **Figure IV. 18** Les constantes caractérisant de ce modèle ont été déterminées et données au **Tableau (IV. 04)**

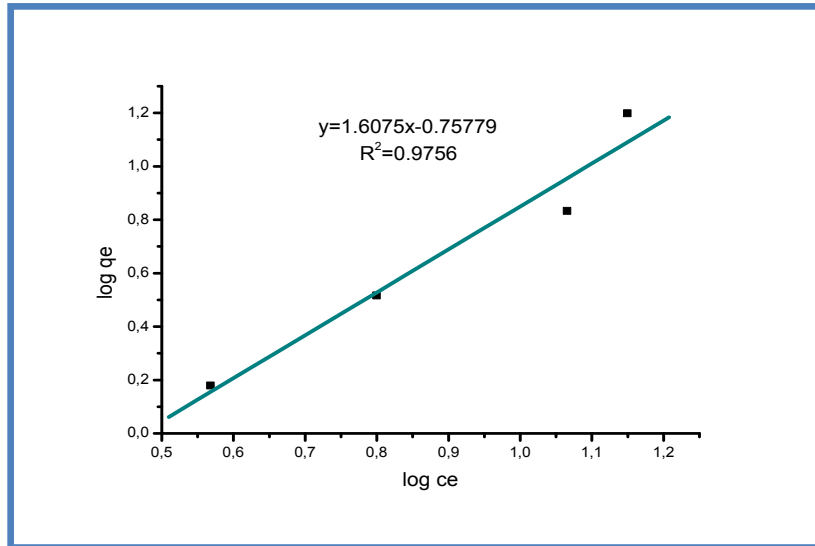


Figure IV. 18: Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de Méthyle orange(MO) à température 25°C.

Les résultats regroupés dans le **Tableau (IV. 04)** et présentés sur les **Figures (IV. 17, IV. 18)** montrent que ces isothermes obéissent à la loi de Freundlich et de Langmuir. Les courbes tracées présentent une bonne linéarité dans le cas d'adsorption sur le charbon actif. Par ailleurs, nous rappelons que les équations servant au tracé des isothermes sont les suivant :

A) l'équation de l'isotherme de Freundlich :

$$Y = 1.6075X - 0.75779$$

Et le coefficient de corrélation :

$$R^2 = 0.9517$$

B) l'équation de l'isotherme de Langmuir :

$$Y = 2.89276 X - 0.1296$$

Et le coefficient de corrélation :

$$R^2 = 0.99235$$

A partir de ces équations mentionnées sur les courbes, nous pouvons déduire les paramètres relatifs à la loi de Freundlich (n, k) et à la loi de Langmuir (b, q_m). Les constantes de ces deux lois sont présentées sur le **Tableau IV. 04**

Tableau IV. 04 : Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour l'adsorption de colorant Méthyle orange par le charbon actif.

Adsorbant	Freundlich			Langmuir		
	n	K _F	R ²	q _{max} (mg/g)	K _L L. mol ⁻¹	R ²
Charbon actif	0.622	0.17466	0.9517	7.7160	2.6673	R ² =0.99235

A partir le **Tableau IV. 04** les valeurs des paramètres d'isothermes d'adsorption, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité, lorsque $0 < n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveau des sites d'adsorption apparaissent.

conclusion

Conclusion Générale

Le charbon actif, matériau de texture poreuse très développée, est l'adsorbant le plus approprié pour la dépollution des cours d'eau. Effectivement, le charbon actif présente une grande capacité et une bonne sélectivité d'adsorption, malgré le coût élevé de sa production et des difficultés rencontrées lors de sa régénération. Récemment, beaucoup d'adsorbants moins onéreux ont été testés dans le cadre de la protection de l'environnement. Il faut signaler la nécessité d'une étude approfondie dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières issues de déchets agricoles ou autres, en particulier, les dérivés lignocellulosiques (bois, noyaux de fruits ...), polymères et les charbons minéraux.

Etant donné la place de l'Algérie dans la production de l'abricot une quantité importante de noyaux d'abricots est générée chaque année et constitue une source importante de déchets agricoles. De tels sous-produits sont, pourtant, susceptibles de présenter un intérêt économique appréciable. Il est donc judicieux de valoriser de tels déchets en élaborant des charbons activés. Cette solution permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'élaborer des charbons actifs à moindre coût.

La synthèse de charbon actif à partir de résidu de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basses températures et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique.

Dans ce travail, nous avons préparé un adsorbant à partir des coquilles de noyaux d'abricots par activation chimique et thermique.

- L'activation chimique consiste à imprégner la poudre issue des coquilles de noyaux d'abricots dans NaOH (**0.1N**).
- Le charbon de noyaux de l'abricots a été caractérisé par :
 - ✓ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour connaître les groupements fonctionnels (**O-H ; C=O ; C-C...**).
 - ✓ Diffraction des rayons X (DRX) pour les deux charbons (brute et activée)

sont déterminés la structure amorphe.

- ✓ Analyse élémentaire (EDX) pour déterminer les pourcentages de poids massique en Carbone et Oxygène de charbon brute obtenu (**57.09 Wt%** de carbone, **33.54 Wt%** d'oxygène) et charbon activé par NaOH (**0.1N**) est (**88.63Wt%** de carbone et de **11.37 Wt%** d'oxygène).
- ✓ Microscopie électronique à balayage (**MEB**) pour comparer la distribution des grains de charbon brute et le charbon activé, et déterminer la taille des grains comprise (**1.6 μm <math><2.85</math>) pour les Macrospores et inférieurs à **1.65 μm** pour les Micropores.**
- ✓ Nous avons remarqué que les propriétés physico-chimiques et en particulier les propriétés d'adsorption du charbon actif (noyaux d'abricots) dépendent des conditions de préparation de charbon actif (noyaux d'abricots). Les caractéristiques physico-chimiques (le pH de solution (charbon actif+Méthyle d'orange) est **6.20**, Teneur d'humidité **18.64(%)**, Taux d'activation **16.83(%)**, le rendement de pyrolyse **45.43(%)**, Taux de cendre **37.47(%)**).
- ✓ L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance de charbon actif **2864.5mg/g**.
- Notre travail a été consacré à l'étude de l'adsorption du Méthyle orange(MO). Cette étude a montré que le charbon actif issu des noyaux d'abricots est capable d'adsorber efficacement ces substances qui montrent les isothermes de Langmuir et Freundlich. Les tests d'adsorption ont servi à établir l'affinité de charbon actif vis à vis du colorant Méthyle orange (MO) pour optimiser son élimination. Les influences de la concentration initiale et de la dose charbon actif (noyaux d'abricots) ont été étudiées. Il été observé dans les expériences que les échantillons activées avec NaOH présentaient on plus affinité et une capacité d'adsorption plus élevée en Méthyle d'orange (MO), Il est à noter que ces variations sont dues au mode de conditionnement de charbon actif (noyaux d'abricots). Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. On observe une légère augmentation de la quantité adsorbée du Méthyle orange (MO). L'étude de la cinétique en fonction de la concentration a montrée que : la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des solutions des colorants. Le pourcentage d'élimination de colorant augmente lorsque la masse de charbon actif (noyaux d'abricots) augmente. Les isothermes d'adsorption sont

simulées très correctement par le modèle linéaire de Langmuir, à en juger par les deux paramètres d'équilibre du modèle de Langmuir ($q_{\max}=7.7160\text{mg/g}$) et ($K_L=2.6673$) et la valeur du coefficient de corrélation ($R^2=0.99235$), et par le modèle de Freundlich Les constantes caractérisant de ce modèle sont (la valeur de n_f comprise ($0<0.6220<1$), $K_f=0.17466$ et le coefficient de corrélation $R^2=0.9517$). les deux modèles des isothermes Freundlich et Langmuir affirment une adsorption monocouche et homogène. L'énergie libre molaire de la réaction ($\Delta G= -2429.49 \text{ J. mol}^{-1}$) montrent que l'adsorption est favorable et confirme l'affinité de charbon actif (noyaux d'abricots) pour le colorant Méthyle orange (MO).

Cette étude permet de montrer qu'un matériau peu coûteux, tel que les noyaux d'abricots, peut être valorisé en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux polluées pour préserver un environnement sain et vivable.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [01] **E. Fernandez Ibanez**, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, thèse doctorat en Science, Université de Granada, **2002**
- [02] **M. Gueye**, Développement de charbon actif à partir de biomasse lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, thèse doctorat en science, **2015**.
- [03] **M. J. Ahmed, S. K. Dhedan**. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. *Flui. Phas. Equil.* 317 9-14(**2012**)
- [04] **F. Benamraoui**, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, mémoire de magister, université Farhat Abbas setif-1, 2014.
- [05] **Bashkova, S.**, Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically active nitrogen, *Carbon*, **2007**, 45, p.1354-1363
- [06] **T. R Basatmi, M. H. Entezari**, Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, **2012**.210(0), p510-519
- [07] **Y. Diao, W. P. Walawender, et L. T. Fan**, Activated carbons prepared from phosphoric acid of grain sorghum *Bioresource Technology* 2000. 81(**2002**):45-52
- [08] **S. Badel, T. A. Kurniawan**, Cr (VI) removal from synthetic waste using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere*, **2004**.54(7): 951-967
- [09] **C. Couhert**, Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et

de ses composés –production de gaz de synthèse, Ecole des Mines de Paris, **2007**

- [10] **B. Brendon, Miller**, Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension –firing reactor, *Fuel* 2(**2002**) 159-171
- [11] **I. Obernberger**, From waste to raw material-the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals, *Journal of Hazardous Materials* 50(**1996**) 157-168.
- [12] **R. Richaud**, Comparaison of trace element contents in low-temperature and high-temperature ash from coals and biomass *Fuel* 83 (**2004**) 2001-2012
- [13] **Mbaye GUEYE**, Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une Tannagerie, Mémoire de fin d'étude (**2008**)
- [14] **N. Yahiaoui**, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, (**2012**).
- [15] Degremont, "Mémento. Technique de l'eau .10" ème édition copyright, (**2005**)
- [16] **L. Meljac**, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne, (**2004**)
- [17] **Y. Chen, Y. Zhu, Z. Wang, Ying Li, Lili Wang, Lili Ding, Xiaoyan Gao, Yupeng Guo**, Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process, A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2011**.163:39-52
- [18] **K. S. W. Sing D, H. Everett, R. A. W. Haul; L. Moscou; R. A. Pierotti; J. Rouquerol; T. Siemieniowska**, reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the determination of surface Area and Porosity. *Pure & App. Chem*; **1985**.57(4):603-619
- [19] **F. Rouquerol, J. R. Rouquerol**, Chapitre 4 – Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-solid Interface. Academic Press, London, (**1999**)
- [20] **F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang**, Preparation of highly microporous carbons

from fire wood by KOH activation of dyes and phenols from water. Separation and Purification Technologie, **2005**.47(1-2):10-19

- [21] **Byrne C, Nagle D. C.**, Carbonized wood monoliths-characterization, *Carbon*, **1997**, 35, p.267–273
- [22] **Slaslia M, Jorge M, Stoeckli F, Seaton N. A.**, Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content, *Carbon*, **2004**, 42, p. 1947-1952
- [23] **P. T. Williams, A.R. Reed**, Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste. Journal of Analytical and Applied pyrolysis, **2003**.70(2)563-577
- [24] **Y. Onal, C. Akmil-Basar, C. Sarici-OZdemir, S. Erdogan**, Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂. Journal of Hazardous Materials, 142(1-2) (2007).138-143.
- [25] **H. Deng, L. Yang, Guanghui Tao, J. Dai**, Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-application in methylene blue adsorption from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, **2009**.166(2-3):1514-1521.
- [26] **T. Budinova, E. Ekinici, F. Yardin, A. Grimm, E. Bjornbom, V. Minkova, M. Goranova**, Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. Fuel Processing Technology, **2006**.87(10): 899-905
- [27] **M. L. SEKIRIFA**, Etude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, thèse doctorat, université Badji Mokhtar -Annaba **2013**
- [28] **L. Khezami, A. Ould-Dris, C. R.**, Activated carbon from thermo-compressed wood and other lignocellulosic precursors. BioResources **2007**.2:193-209
- [29] **J. A. Macia-Agullo, B. C. Moore, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano**, Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. Chemical activation. Carbon, (2004) 42:1367-1370

- [30] **J. Hayashi, Atsuo Kazehaya, K. Muroyama, A. Paul Watkinson**, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, **2000**, 8 :38 :1873
- [31] **M. GUEYE**, Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, thèse de doctorat en Energie, France, **2015**,30
- [32] **DJIDEL T. A.**, Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Med-BOUDIAF d'Oran, **2011**
- [33] **M. L. Sekirifa**, Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, Univ Badji Mokhtar, Annaba (**2012/2013**) p66
- [34] **M. J. Binette**, Nouveaux matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates Lamellaires; Thèse de doctorat, Université d'Ottawa, (**1999**)
- [35] **Villacañas F, Pereira M. F. R, Órfão J. J. M, Figueiredo J. L.**, Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, *J. Colloid, Int, Sci*, **2006**, 293, p. 128-136
- [36] **McKay G.**, Use of adsorbent for the removal of pollutions from wastewaters, second edition, CRC Press. Inc., London, **1996**, p. 48-50.
- [37] **SEGHIER. A.** Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées, Mémoire de Magister, Université des Science et de la Technologie d'Oran, **2009**
- [38] **F. Mechat**, Etude de l'activation sous microondes de différents précurseurs de la biomasse végétale, thèse doctorat en sciences, **2015**
- [39] **M. J. Ahmed, S. K. Dhedan.** Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*. 317 (**2012**) 9-14
- [40] **M. ABBAS**, Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux,

Université de M'sila, 2013

- [41] **Des jardins R.** Le traitement des eaux 2 ème édition revue (1990)
- [42] **Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., J. Chemosphere (2002)**
- [43] **Rachidi M. H.** Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques (1994).
- [44] **Mechrafi E.** Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux (2002)
- [45] **Khairo,** Elimination d'As sur charbon actif, Mémoire Master de l'Université Annaba. 14-20 (2010)
- [46] **Guinier. A.** «Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunned, Paris, 740p» 1940
- [47] **Casalot A., Durupty A.,** Chimie Inorganique, Hachette Livre, Paris, France1993
- [48] **O. Jr Karnitz, L. Vinicius Alves Gurgel, J. C Perin de Melo, V. R Botaro, T. M Sacramento Melo, R. P. de Freitas Gil b, L. F. Gil,** Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse, Bioresource Technology V 98 1291-1297(2007)
- [49] **Mekaoui M.** Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo dégradation du (TBM) dans le sol et l'eau (2001)
- [50] **Manceau, A., M. A., Tamura, N,** « Quantitative speciation of heavy metalsin soils and sediments by synchrotron X-ray techniques in applications of Synchrotron Radiation in low temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America». 49:341-428(2002)
- [51] **EDELIN. F.** L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège, (1998)
- [52] **MASSCHELEINE W.J.**Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed.

CEBEDOC Sprl, Liège, (1996)

- [53] **UBAGO-PEREZ R, CARRASCO-MARIN F., FAIREN-JIMENEZ D., MORENO-CASTILLA.** Granular C. and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.92, pp. 64-70 (2006)
- [54] **TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F., STENSEL H. D.;** Wastewater Engineering: treatment and Reuse Metcalf Eddy, Inc. fourth edition; 1848 page (2002)
- [55] **ADAMSON, A. W.** Physical Chemistry of surface, 2nd ed.; Interscience: New York, 1960
- [56] **NAIB N.** Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougera, Boumerdes, (2006)
- [57] **Ramesh A, Lee D. J, Wong J. W.,** Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *J. Colloid and Interface Science*, (2005), 291, p.588 -592
- [58] **Gregoryl Rorrer, Tzu-Yang Hsein.,** Synthesis of porous magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater, *J.Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, p. 2170-2178
- [59] **Slejko F. L, Dekker M.,** Adsorption technologies: a step by step approach to process evaluation and application, first edition, M. Dekker, New York, **1985**, p.37
- [60] **AFNOR,** Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols. Paris- La Defense, sept 1988
- [61] **G. Limousin, J. P Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa,** Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, V 22 (2007) 249-275
- [62] **Yu B, Zhang Y, Alka Shukla, Shyam S, Kenneth L, Dorris M.,** The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, *J.*

Hazardous Material, **2000**, B80, p.33-42

- [63] **Weber W. J, McGinley R. M, Katz L. E.**, Sorption phenomena in effects on contaminant transport, *Water. Research*, **1991**, 25, p. 499-528
- [64] **N. KANNAN, M. M. SUNDARAM**, « Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study», *Dyes and Pigments* 51 (**2001**) 25-40
- [65] **L. LIAN, L. GUE, C. GUE**, « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite», *Journal of Hazardous Materials* 161 (**2009**) 126-131
- [66] **Noll K. E, Gounaris V, Hou W. S.**, Adsorption theory in : Adsorption technology for air and water pollution control, Vol 2, CRC Press, **1991**, p.21
- [67] **Crittenden B. D, Thomas W. J.**, Fundamentals of adsorption equilibria, Vol 3, Elsevier, **1998**, p.31
- [68] **Calvet R, Terce M, Arvieu J. C.**, Adsorption des pesticides par les sols, *Ann. Argon*, **1980**, 31, p.239-257
- [69] **S. Dawood, T. K. Sen.** Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 46 (**2012**) 1933-1946
- [70] **S. E Chitour**, Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU (**1981**) Alger
- [71] **Brunauer, (1944).**,((the adsorption of gases and vapours))Oxford university .
- [72] **Souad GHALI, 2008.** Mémoire de Magister : étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux, Université de Skikda
- [73] **Lagergren S.**, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Svenska Vetenskapsakad Handl*, **1898**, 24, p. 1

- [74] **Ho Y. S, Mckay G.**, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *J. Chem. Eng*, **1998**, 70, p.115-124
- [75] **Fiaini**. Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif. Modélisations des échanges couplés de matière et de chaleur. INPG-EMSE, Saint-Etienne, France(**2000**)
- [76] **A. Chauvel, G. Monnier**, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie
- [77] **H. Boulkrah**, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants Mémoire de Magister, université 20 aout 55 Skikda, **2008**
- [78] Industriel alumina chemicals.ACS Monograph (**1986**).184
- [79] **C. Moreno-castilla**, Adsorption of organic molecules from aqueous solution en carbon materials. Carbon. 42. (**2004**).83.94
- [80] **Robert. L ; Dardel. F** Adsorption J 2730 (**1988**). Traité Génie des procédés.
- [81] **L. M Sun et F. Meunier** Adsorption: aspect théoriques. (**2007**) Techniques de l'ingénieur, J 2 730
- [82] **S. E. CHITOUR** .Chimie des surfaces,Introduction à la catalyse, Edition OPU. Alger(**1981**)
- [83] **M. Olivares-Marina,, C. Fernandez-Gonzalez , A. Macias-Garcia , V. Gomez-Serrano** Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonization with H₂SO₄. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 94(**2012**)131-137
- [84] **GUELLIL M. W.** Photodégradation du méthyle orange polluant modèle par TiO₂ mésoporeux dopé, Master en chimie, Université de Tlemcen, **2017**
- [85] **Chen J. P, Pehkonen S. O, Lau C.C.**, Phorate and Terbufos Adsorption onto Fou Tropical. Soils, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 240, p. 55-61, (**2004**)
- [86] **Chen J. P, Wang L.**, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch

and fixed-bed reactors, *Chemosphere*, , 54, p 397–40(2004)

- [87] **Malik P. K.**, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dye and pigment*, ,56, p.239-249(2003)
- [88] **Karagozolu B, Tasdemir M,** Demirbas E, Kobya M., The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous , *J.Hazardous Materials*, ,147, p.297-306(2007)
- [89] **Weber W. J, Vanvliet B. M.**, Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Vol 1, Ann Arbor, Michigan, , p.492(1980).
- [90] **Costa C. A, Rodrigues A. E.**, Adsorption at the gas-solid and liquid-solid interface, Second Edition, Elsevier Sci, Publisher Company, Amsterdam, , p. 135-196(1982)
- [91] **B. H. Hameed**, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994
- [92] **Hameed B. H, El-Khaiary M. I.**, Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, *J. Hazardous Materials*, 2008, 154, p. 237-244.

Résumé

Ce travail porte sur la préparation de charbon actif et brute à partir des déchets agriculture (noyaux d'abricots). L'activation de ce charbon par NaOH (0.1N). La caractérisation par (DRX) pour les deux charbons est des structures amorphes et l'Analyse élémentaire(EDX) pour déterminer les pourcentages de poids massique (57.09 Wt% en Carbone, 33.54 Wt% en Oxygène) pour le charbon brute et (88.63 Wt% en Carbone, 11.37 Wt% en Oxygène). La spectroscopie à balayage (MEB) pour le charbon activé montre une hétérogénéité de distribution des grains par rapport le cas de charbon brute. Spectre infrarouge(IRTF) de charbon brute montre la présence de groupements (O-H, C-H, C=O). Les propriétés physico-chimiques qu'à été réalisé (taux d'activation 16.83(%), taux de cendre 37.472(%), rendement de pyrolyse 45.43(%), ...). Les deux modèles d'isothermes (Langmuir et Freundlich) qui montrent l'adsorption de colorant Méthyle d'orange est favorable et La capacité maximale d'adsorption du charbon actif 7.7160 mg/g et le temps d'équilibre 120min. L'énergie libre molaire ($\Delta G < 0$) donc la réaction est spontanée qui confirme l'affinité (charbon actif-Méthyle orange).

ملخص

يركز هذا العمل على إعداد الفحم النشط والخام من النفايات الزراعية (حببات المشمش). تفعيل هذا الفحم بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (0.1 N). التوصيف بواسطة (DRX) للفحمين عبارة عن هياكل غير متبلورة وتحليل عنصري (EDX) لتحديد النسب المئوية لوزن الكتلة (57.09% بالوزن من الكربون ، 33.54% بالوزن من الأكسجين) للفحم الخام و (88.63% بالوزن الكربون ، 11.37% بالوزن الأكسجين). يُظهر المسح الطيفي (SEM) للكربون المنشط عدم تجانس توزيع الحبوب مقارنةً بحالة الفحم الخام. طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) من الفحم الخام يدل على وجود مجموعات (O-H ، C-H ، C=O). الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تحققت (معدل التنشيط 16.83 (%)) ، ومعدل الرماد 37.472 (%)) ، الانحلال الحراري العائد 45.43 (%)) ، ...). يعتبر موديلان متساويان (Langmuir و Freundlich) اللذان يظهران امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي مواتية وقدرة الامتصاص القصوى للكربون المنشط 7.7160 ملغم / جم ووقت التوازن 120 دقيقة. الطاقة المولية الحرة ($\Delta G < 0$) وبالتالي فإن التفاعل يكون تلقائيًا لتأكيد التقارب (ميثيل البرتقالي-الكربون المنشط).

Mots clés : Abricots, adsorption, charbon, méthyle d'orange, IR, DRX