REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

Optimisation des paramètres d'adsorption de bleu de méthylène sur un charbon actif réalisé à base de coquilles d'amande

---

Présenté par :

MOULESMARA SAMIA

STAMBOULI AMEL

Proposé et Dirigé par :

Dr. KERCHICH YACINE

Promotion 2019

remerciement

avant tout, nous remercient **Dieu** pour tout le courage et la force et la patience qu'il nous a donné pour finir ce travail.

au terme de ce travail, nous tenons à exprimer nos profonde gratitude à notre cher professeur et encadrant **M. Kerchich Yacine** pour son suivi et son énorme soutien et pour les qualités scientifiques et humaines qu'il a mises en service de ce travail.

nous exprimons également notre gratitude à notre ingénieur de laboratoire Hall de technologie **M^{lle}. Fergani Radhia** pour elle n'a cessé de nous aider tout long de la période de travail pratique.

nous adressons nos remerciement à **M. Hantabli** pour ces efforts. et à tout le personnel que on a contactées durant notre travail.

En fin, nous remercient nos familles et nos amis pour nous ont encouragés.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien

et leurs prières tout au long de mes études,

Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte,

A mes chers frères Mohamed et Bilel pour leur appui et leur encouragement,

A mes chers sœurs Nour et Aya pour leur encouragement permanents, et leur soutien moral,

A mon fiancé Salim que dieu le protège et sa chère famille

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire

A ma binôme ma sœur qui je l'aime Samia et sa famille,

A mes chères amies Hanen, Hayet, Souhila, Imen, khadidja, Imen, Anfel et Manel pour tous les bons moments émotionnels de bonheur de l'ambiance et pour votre présence à mes côtés pour me consoler quand il fallait,

Merci d'être toujours là pour moi.

Amel...

Dédicace

je dédie ce travail avec l'expression de ma reconnaissance à ma mère pour m'as comblé avec la tendresse et affection tout au long de mon parcours

et mon père pour m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie.

a mon âme, ma chère sœur Naima

qui n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études et pour être toujours présente à mes cotés .

a mes protecteurs mes frères Mohammed, Hacen, Kamel et Djamel pour tout

le soutien et l'amour que ils me portent depuis mon enfance et jusqu'a ce moment la.

a les femmes de mes frères nassira, rachda et maroua aussi mes très chères petits enfants

Maria, Midou, Mouadh et Jouria que mon dieu les protège.

a mes amis d'enfance que je l'aime beaucoup Nabila et Hiba

pour me soutenue tout au long de mon travail et toute l'ambiance dont elles m'as entourées, pour toute la spontanéité et l' élan chaleureux.

a mon très cher ami Zakaria pour être toujours a mes coté.

a mes famille pour leurs prières , spécialement mes belles Sarah, Wissem et Nassrin pour tout l'amour que me donnent.

a ma rose blanche ,mon amie de m'adolescence, ma binôme Amel pour me soutenir et encourager durant ce travail

et pour être ma meilleur amie dans tous nos années que on a passé et pour ca famille.

A mes chères amies Hanen, Hayet, Souhila, Imene, khadidja, Imene, Anfel et Manel pour tous les bons moments émotionnels de bonheur, de l'ambiance et pour votre présence à mes côtés pour me consoler quand il fallait.

Samia...

sommaire

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Nomenclature

Introduction générale …….……..…….. 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Definition de Charbon Actif ……..……..... 3

I.2.Proprietés physico-chimique …….…….……. 3

I.2.1.Propriétés physique …….……...……...……...……..... 3

I.2.1.1.Microstructure de C.A …….....…...…….…..…... 3

I.2.1.2.Texture de C.A (porosité) ……..……..…….....…. 4

I.2.2.Propriétés chimique ……...…….....…. 5

I.2.2.1.Les compositions de C.A ……...……..…….. 5

I.2.2.2.Proprieté superficielle du charbon actif ……...…….……. 5

I.2.2.3.Les fonctions de surface du charbon actif ……....….…….. 6

I.2.2.3.1.Caractére acide d'un charbon actif …….……..……...…….. 7

I.2.2.3.2.Caractére basique de charbon actif …….……..……..……. 8

I.3.Les types de charbon actif ……...……...…….…..... 8

I.3.1. Les types les plus adaptés ……...…….……..... 9

I.4.La fabrication de charbon actif à partir des supports naturels ……...…….……. 9

I.4.1.Choix de charbon actif …….…….…..…. 10

I.4.1.1.Précurseurs d'origine végétale (biomasse) ……..…..... 10

I.4.1.1.1.Constitution des matériaux végétaux …….…….....……. 11

I.4.1.2.origine animale ……..……...…… 12

I.4.1.3.origine minérale …….....…… 12

I.5.Production de charbon active ……..……...…..…. 12

I.5.1.Activation ……...……...…….… 12

I.5.1.1.Activation chimique …….……..……..…….. 12

I.5.1.2.Activation physique ……...……. 13

I.5.2.Pyrolyse (carbonisation) ……...……..... 13

I.6.Adsorption sur charbon active ……...……...……..... 14

I.6.1.Definition de l'adsorption ……...…….. 14

I.6.2.Type de l'adsorption ……..…….……..... 14

I.6.2.1.Adsorption chimique (chimisorption) ……...……...….. 14

I.6.2.2.Adsorption physique (physisorption) ……...……...….. 14

I.6.3. Cinétique d'adsorption ……...……...….. 15

I.6.3.1. Description des mécanismes d'adsorption ……..…….……..... 15

I.6.3.2. Paramètres influençant l'adsorption ……...……..……. 16

I.6.3.3 .Isothermes d'adsorption ……...……...…….. 17

I.6.3.3.1. Capacité d'adsorption ……..…….……...….. 18

I.6.3.3.1.1. Classification de Giles ……...……..... 18

I.6.3.4 Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption……..……...… 20

I.6.3.4.1. Modèle de Langmuir……..…….……...……..... 20

I.6.3.4.2. Modèle de Freundlich……...…….....….. 21

I.6.3.4.3. Autre modèle …….....……. 22

I.6.3.5. Modélisation la cinétique d'adsorption ……...…….…...…..…… 22

I.6.3.5.1.Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre …….…..…..……. 22

I.6.3.5.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre …….…….……..…. 23

I.6.4. .Application de l'adsorption sur charbon active …….……..……...…. 23

I.6.4.1. Elimination des colorants ……..……...…….……...……. 24

I.6.4.2.Application dans les traitements des eaux ……..…….……..... 24

I.6.4.3.Adsorption des composés organiques ……...…..... 25

I.6.4.4.Adsorption des composés inorganiques(les métaux lourds) ……...……...… 25

I.6.5.adsorption de bleu méthylène ……..……...…. 25

I.6.5.1.Bleu de Méthylène ……..…….……...…….... 25

I.6.5.2.Utilisation de bleu de méthylène …….…..……...…….. 26

I.6.5.3.Toxicité du bleu de méthylène ……..…….……...…. 26

I.6.5.4. Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène ……...……..... 26

I.7.Méthodes d'analyses …….…….. 27

I.7.1. La spectrophotométrie UV-Visible ……..……...… 27

I.7.2. Spectroscopie infrarouge ……...……...… 28

Chapitre II : procédures expérimentale et méthodes analyses

II.1.Produits et matériels utilisés …….……...…… 30

II.1.1.Produits chimique …….……..…...…….. 30

II.1.2.La coquille d'amande …….……....…… 31

II.1.3.Materiéles utilisées …….……..…...… 31

II.2.Préparation de charbon actif ……...……...……. 32

II.2.1.Préparation de matière premier ……..……...…..... 32

II.2.2. Le Lavage ……...……..…… 33

II.2.3. Le séchage ……...……..… 33

II.2.4.Le broyage …….…….……...…. 33

II.2.5. Le tamisage ……...……..……...…... 33

II.2.6.Caractérisation de la matière première …….…….……. 33

II.2.6.1.Détermination de taux d'humidité …….……...……. 33

II.2.6.2. Détermination de taux de cendres …….…….…… 33

II.2.6.3. Détermination de la masse volumique ……..... 34

II.2.7. Activation chimique …….....……..……...… 34

II.2.7.1. Activation chimique acide …….…… 34

II.2.7.2. Activation chimique basique ……...…….. 35

II.2.8. Activation thermique (carbonisation) ……... 35

II.3.Application des charbons actifs préparés sur un colorant de bleu de méthylène ……. 35

II.3.1. Courbe d'étalonnage de bleu méthylène ……...……..… 35

II.3.2. Etude de l'élimination du bleu méthylène …….....……..…..…. 36

II.3.2.1. Influence de pH …….....……..…….. 36

II.3.2.1.1 Détermination le point charge zéro …….....…..…… 37

II.3.2.2. Influence de la masse …….....……... 37

II.3.2.3 Influence de la vitesse d'agitation …….....……...… 37

II.3.2.4. Influence de la température …….....……..…….. 37

II.3.2.5. Influence de la concentration …….....……....……. 38

II.3.3. Détermination de concentration résiduelle ……...……..... 38

II.3.4. Détermination du taux d'élimination du colorant …….....…….…… 38

Chapitre III. : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation de la matière première ...…….……...…… 39

III.1.1.Taux d'humidité ……..……..……. 39

III.1.2.Taux de cendre ……..…….……..…….. 39

III.1.3. La masse volumique ……..……..……..…… 39

III.2. Caractérisation physico-chimique des charbons actifs utilisés ……..... 39

III.2.1. Analyse par spectrométrie Infrarouge ……..……..….. 39

III .2.1.1. Spectres IRTF de coque d'amande ……..……. 40

III .2.1.2. Spectres IRTF de charbon active voie acide ……...…….……..… 40

III .2.1.3. Spectres IRTF de charbon active voie basique ……..……..……. 41

III .2.1.4. Spectres IRTF de charbon active par pyrolyse ……..……..... 41

III.3.Etude L'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du BM ……...… 43

III .3.1. L'effet de pH de solution aqueuse et détermination du temps d'équilibre .....… 43

III.3.1.1. l'effet de pH de solution aqueuse adsorbé par CA acide……..……. 43

III.3.1.2. l'effet de pH de solution aqueuse adsorbé par CA basique ……..……...…. 45

III.3.1.3. l'effet de pH de solution aqueuse adsorbé par CA pyrolyse…….....…….…… 46

III.3.1.4 point de charge zéro (Pzc) ……...…… 48

III.3.1.4.1. point de charge zéro (Pzc) de CAa …… 48

III.3.1.4.2. point de charge zéro (Pzc) de CAb …….....… 48

III.3.1.4.3. point de charge zéro (Pzc) de CAp ……...…..……...… 49

III.3.2. l'effet de la masse de CA …….....……....…. 50

III.3.2.1. l'effet de la masse de CA acide ……...……..... 50

III.3.2.2. l'effet de la masse CA basique ……...…….. 50

III.3.2.3. l'effet de la masse CA pyrolyse …….……...… 51

III.3.3. l'effet de vitesse d'agitation …….…… 52

III.3.3.1. L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption sur CAa, CAb et CAp .....…….... 52

III.3.4. l'effet de température de solution ……..……. 54

III.3.4.1. l'effet de température de solution absorbée par CA acide …….....… 54

III.3.5. l'effet concentration BM sur l'adsorption …….....……..… 55

III.3.5.1. l'effet concentration BM sur adsorption par CA acide …….....……..... 55

III.4. l'isotherme d'adsorption ……...……...……. 56

III.4.1. type d'isotherme d'adsorption …….....……. 56

III.4.1.1.modélisation des isothermes d'adsorption ……..…....……...…. 57

III.4.1.1.1. modèle de Langmuir ……...…….…...….. 58

III.4.1.1.2. modèle de Freundlich …….....…….……...…… 59

III.4.1.2. modélisation d'ordre de cinétique ……...…….…… 60

III.4.1.2.1. Modèle du pseudo-premier ordre …….....……..….. 60

III.4.1.2.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre ……...…….….... 61

Conclusion …….....……..… 62

Références ……..……..…… 64

ملخص :

تتألف هذه الدراسة من الإستخدام الأمثل لثلاثة انواع من الكربون المنشط المعد من قشور اللوز عن طريق التنشيط بالحمض, اساس و الإحتراق. اجريت إختبارات التحسين على المحلول الصبغي الموجب المثيلين الأزرق. النتائج التي تم الحصول عليها على ثلاثة انواع من الكربون المنشط , أظهرت مرحلة نزع سريعة عند الدقائق الاولى من التفاعل. تم دراسة تاثير مختلف العوامل المتمثلة في الكتلة الممتزة , درجة الحموضة , سرعة التحريك , وقت الاتصال , التركيز الاولي للمثيلين الأزرق , درجة الحرارة .

أظهرت النتائج التجريبية للعوامل المحسنة أن نسبة امتزاز الصبغ بالكربون المنشط قد تجاوز نسبة 80 بالمئة عند درجة الحموضة 6 ودرجة الحرارة المحيطة . و اظهرت دراسة ايزوثارم ان نموذج فراندليش يصف جيدا عملية امتزاز صبغ المثيلين الازرق مع الكربون المنشط المصنوع من قشور اللوز.

كلمات البحث : كربون منشط, قشور اللوز, امتزاز , بقايا ملون , ايزوثارم .

Résumé :

La présente étude consiste à optimiser trois types de charbon (CA) actifs préparés à partir des coquilles d'amande par activation acide (CAa), basique (Cab) et pyrolytique (CAp). Les essais d'optimisation ont été réalisés sur une solution aqueuse de Bleu de Méthylène qui est un colorant cationique. Les résultats obtenus sur les trois types de CA, ont montré une phase d'élimination rapide dès les premières minutes de la réaction. L'influence de différents paramètres expérimentaux étudiés tels que la masse d'adsorbant, le pH, la vitesse d'agitation le temps de contact, la concentration initiale du Bleu de Méthylène et la température a été étudiée. Les résultats expérimentaux pour les paramètres optimisés, ont montré que les rendements de l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène sur les CA préparés dépassent 80% à pH=6 et à température ambiante (20 °C). L'étude de l'isotherme a montré que le modèle de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur le CAa des grains de coquilles d'amande.

Mot clés: Charbon actif, coquilles d'amande, adsorption, rejets colorés, isothermes.

Abstract :

The present study consists in optimizing three types of activated carbon (AC) prepared from almond shells by acid (CAa), basic (Cab) and pyrolytic (CAp) activation. The optimization tests were carried out on an aqueous solution of methylene blue which is a cationic dye. The results obtained on the three types of CA, showed a phase of rapid elimination from the first minutes of the reaction. The influence of various experimental parameters studied such as adsorbent mass, pH , stirring speed, contact time, initial concentration of Methylene Blue and

temperature was studied. The experimental results for the optimized parameters showed that the adsorption yields of the Methylene Blue dye on the prepared CAs exceeded 80% at pH = 6 and at ambient temperature (20 °C). The isothermal study has shown that the Freundlich model describes the process of the adsorption of Methylene Blue on CAa of powder of almond shells.

Key words: Activated carbon, almond shells, adsorption, colored rejects, isotherms.

Liste des figures

Figure I.1 : (a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif**,** (b) Vue symbolique du graphite**.....**1

Figure I.2 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif **.....** 4

Figure I.3 : Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface **.....** 6

du charbon actif.

Figure I .4 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif **.....** 7

Figure 1.5 : Groupements oxygénés à caractère basique **.....** 8

Figure 1.6 : charbon actif en poudre **.....** 9

Figure 1.7 : charbon actif en grain **.....** 9

Figure 1.8 : Les étapes de fabrication du charbon actif **.....**10

Figure 1.9 : mécanisme d'adsorption sur le charbon actif **.....** 16

Figure I.10 : Classification de formes d'isothermes par Giles et Col (1974)**.....** 19

Figure I.11 : Schéma de l'adsorption de molécules sur une surface plane**.....** 20

Figure I.12 : Schéma d'un spectrophotomètre **.....** 28

Figure I.13 : Schéma d'une spectroscopie infrarouge **.....** 29

Figure II.1 : Etat brut de la coquille d'amande **.....** 32

Figure II.2 : Préparation de la coquille d'amande **.....** 32

Figure II.3 Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène **.....** 35

Figure III.1 : Spectres IRTF de coque d'amande **.....** 40

Figure III.2 : Spectres IRTF de charbon active acide **.....** 40

Figure III.3 : Spectres IRTF de charbon active basique **.....** 41

Figure III.4 : Spectres IRTF de charbon active par pyrolyse **.....** 41

Figure III .5 : Evolution du rendement d'adsorption de BM par CAa en fonction du temps à différents pH de la phase aqueuse..... 43

Figure III.6 : variation du rendement d'adsorption de BM en fonction de pH..... 44

Figure III.7 : Evolution du rendement d'adsorption de BM par CAb en fonction du temps à différents pH de la phase aqueuse..... 45

Figure III.8 : variation du rendement d'adsorption en fonction de pH 45

Figure III .9 : Evolution du rendement d'adsorption de BM par CAp en fonction du temps à différents pH de la phase aqueuse..... 46

Figure III.10 : variation du rendement d'adsorption en fonction de pH 47

Figure III.11 : le point de charge zéro (pH_{pzc}) de CAa 48

Figure III.12 : le point de charge zéro (pH_{pzc}) de CAb 48

Figure III.13 : le point de charge zéro (pH_{pzc}) de CAp 49

Figure III.14 : Variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes masses de CAa..... 50

Figure III.15 : Variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes masses de CAb..... 50

Figure III.16 : Variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes masses de CAp..... 51

Figure III.17 : Effet de la vitesse d'agitation de CAa sur le rendement d'élimination du BM..... 52

Figure III.18 : Effet de la vitesse d'agitation de CAb sur le rendement d'élimination du BM..... 52

Figure III.19 : Effet de la vitesse d'agitation de CAp sur le rendement d'élimination de BM..... 53

Figure III.20 : Variation du taux d'adsorption de BM en fonction du temps à différentes température..... 53

Figure III.21 : L’effet de la température sur le rendement d’élimination de BM sur le CAa..... 54

Figure III.22 : Variation du taux d’adsorption de BM en fonction du temps à différentes concentration..... 55

Figure III.23 : Effet de la concentration sur le rendement d'élimination du BM 55

Figure III.24 : Isotherme d’adsorption du BM sur le charbon active acide..... 56

Figure III.25 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir..... 57

Figure III.26 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich..... 59

Figure III.27 : Cinétique d'adsorption de BM par CAa modèle de pseudo premier-ordre..... 60

Figure III.28 : Cinétique d'adsorption de BM par CAa modèle de pseudo deuxième-ordre..... 61

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification de la taille de la déférence pores selon L'IUPAC 4

Tableau II.1 : liste des produits chimiques utilisés 30

Tableau II.2 : Liste des équipements 31

Tableau III.1 : Bandes d'adsorption IRTF de coque d'amande et trois charbons actifs..... 42

Tableau III.2 : Constantes et coefficients de corrélations de l'isotherme de Langmuir..... 58

Tableau III.3 : Constantes et coefficients de corrélations de l'isotherme de Freundlich..... 59

Tableau III.4 : Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre 60

Tableau III.5 : Paramètres cinétique selon le premier ordre. 60

Tableau III.6 : Résultats d'application du modèle de pseudo deuxième-ordre 61

Tableau III.7 : Paramètres cinétique selon le deuxième ordre 61

Liste des abréviations :

CA : Charbon active

CAa : charbon active acide

CAb : charbon active basique

CAp : charbon active pyrolyse

BM : bleu de méthylène

FTIR : Infrarouge transformé de Fourier

pH_{pcz} : pH point de charge zéro

Nomenclatur :

C : concentration (mg/l)

T : température (C°)

V : volume (ml)

m : la masse (g)

t : le temps (min)

M : masse molaire (g/mol)

v : vitesse (tr/min)

λ : langueur d'onde (cm^{-1})

ρ : masse volumuqie (g/cm^3)

E : taux d'elimination de colorant (%)

H% : taux d'humidité

C% : taux de cendre

qe : la capacité d'adsorption (mg/g)

C_e : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L)

R^2 : coefficient de corrélation

K_l : : constantes de Langmuir caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant

K_f : : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant

INTRODUCTION

Introduction générale :

La pollution industrielle par les rejets liquides ou gazeux est devenue ces dernières années une préoccupation majeure de la part des scientifiques et des décideurs [1]. Cette pollution industrielle présente de nos jours un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leurs toxicité, stabilité et de leur faible biodégradabilité [2, 3]. Plusieurs techniques de traitements sont utilisées pour réduire les effets néfastes des effluents rejetés. Les procédés classiques utilisés, tels que les procédés de traitement biologique, ne semblent pas très efficaces dans le cas où les rejets sont composés de en matières toxiques [4]. Le procédé d'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à appliquer sur l'ensemble des rejets industriels. L'élimination par la technique d'adsorption sur différents matériaux solides, des polluants contenus dans différents rejets, a fait l'objet de beaucoup de travaux de recherche .

D'autre part l'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire ou à valoriser ces déchets. Pour le cas des résidus ligno-cellulosiques 'noyaux d'olive, de pêche, les coques d'amandes, etc.', les fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbons actifs [5, 4]. Ces charbons sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz etc.

De nos jours, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés industriels de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication de charbon actif à partir de résidus naturels lignocellulosiques, en particulier les déchets agricoles et agro-alimentaires. Ces déchets sont largement disponibles, bon marché et constituent par nature une source potentielle de matériaux renouvelables respectueux de l'environnement [6].

Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester un bioadsorbant à base de coquilles d'amande, collecté à Médéa afin de traiter une eau usée contenant un colorant.

Le but de cette étude est de préparés par activation chimique et physique trois types de charbon actif à base de coquilles d'amande et démontrer la capacité de ces différents types de charbon actif à éliminer le bleu de méthylène (BM) (colorant organique) contenu des eaux usées. A cet effet, différents paramètres expérimentaux ont été étudiés tels que la masse de l'adsorbant, le pH,la vitesse d'agitation, le temps de contact, la concentration initiale du BM et la température. La caractérisation des trois types de charbon actif a été faite en utilisant la technique FT-IR et la granulométrie. La concentration de BM résiduelle a été analysée par UV-visible. La capacité d'adsorption des coquilles d'amande a été étudiée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le chapitre 1 présente l'étude bibliographique qui décrit des généralités sur le charbon actif et les principes théoriques de l'adsorption sur charbon actif.

le chapitre 2 motionne le matériel et les produits utilisés dans ce travail ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation et de détermination de la cinétique d'adsorption par l'étude de certains paramètres importants sur la décoloration.

le chapitre 3 est consacré aux résultats obtenus et à leurs interprétations.

CHAPITRE I

I.1.Définition de Charbon Actif :

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau adsorbant noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente [7]. constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse [8]. Le charbon est un combustible fossile d'origine organique. Il est le résultat de la transformation de biomasse (résidus de forêts notamment) enfouie dans le sol au cours des temps géologiques [9].

I.2. Propriétés physico-chimiques :

I.2.1. Propriétés physiques :

I.2.1.1 .Microstructure de CA :

La microstructure des charbons actifs contient des Unités Structurales de Base (USB) qui sont proches de celles du graphite pur [10]. Cette microstructure se présente sous la forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers voir Figure **I.1.a** La structure du graphite est représentée sur la Figure **I.1**.b Où l'on remarque que les atomes de carbones sont rangés par plans parallèles successifs distant de 0, 335 nm. Sur chaque plan parallèle les atomes de carbones constituent un réseau d'hexagones de 0,142 nm de côté ayant un atome de carbone à chaque angle. Les charbons actifs présentent une structure amorphe faite d'USB et proche du graphite plus ou moins relié entre eux [11].

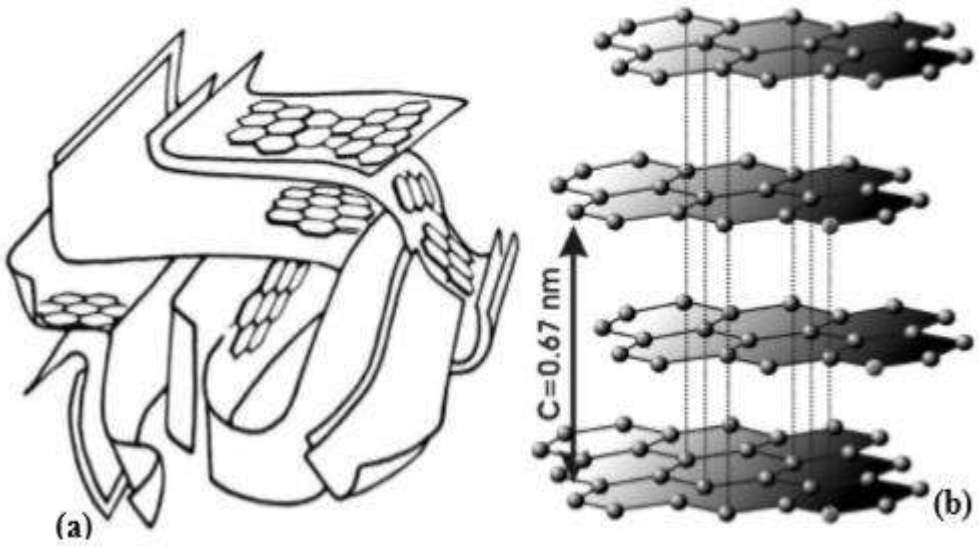


Figure I.1 : (a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif, (b) Vue symbolique du graphite [11].

I.2.1.2.Texture de C.A (porosité) :

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Dans un charbon activé on peut trouver des pores de différentes tailles en même temps. La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) est fondée sur leurs tailles) [12]. La porosité est classifiée de la manière suivante : trois catégories de pores ont été définies : micropores, mésopores (ou pores de transition) et macropores [13].

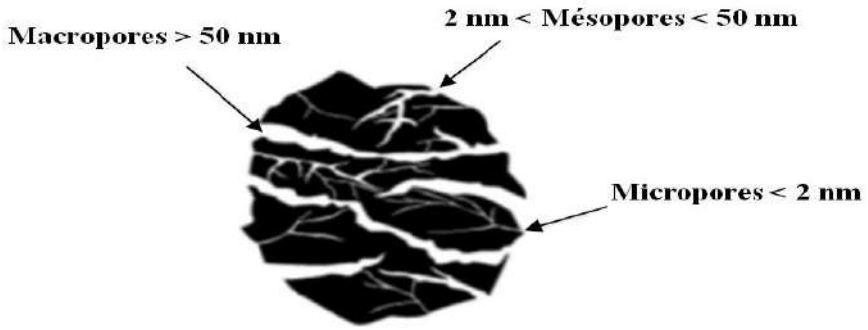


Figure I.2 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif [13].

Tableau I.1 : Classification de la taille de la déférence pores selon L'IUPAC

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm^3/g)
Macropores	Supérieure à 50	0.2-0.8
Mésopores	Comprise entre 2-50	0.02-0.1
Micropores	Inferieure 2	0.2-0.6

Les macropores agissent comme un agent de transport permettant aux molécules adsorbées d'atteindre les pores de plus petite taille situés à l'intérieur de la particule carbone. Si les macropores ne sont pas important quant à leur capacité adsorber en grande quantité, ils interviennent de façon très important sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et les macrospores.

Les micropores constituent la plus grande part de la surface intérieure et, de ce fait, la plupart de l'adsorption est réalisée. On considère qu'au moins 90% de la surface active d'un charbon est microporeuse.

Les mésopores, qui découlent des macrospores, agissent comme intermédiaire entre ceux-ci et les pores de petite taille [14].

I.2.2.Propriétés chimiques :

I.2.2.1.Composition globale du charbon actif :

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, …) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA. La partie inorganique (les minéraux) du charbon actif, (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation et être aussi à l' origine des propriétés catalytiques du charbon actif en oxydation de polluants. L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S…) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines…) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon actif. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution [15].

I.2.2.2.Propriétés superficielles du charbon actif :

Comme il a été suggéré précédemment, les irrégularités et l'existence d'hétéroatomes (oxygène, hydrogène, métaux...) dans la structure cristalline du charbon actif permettent la formation de groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant (nature dépend essentiellement du matériau initial) et des procédés d'activation [16,17] .Ces groupements fonctionnels confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques. Les techniques spectrales (IR), polarographiques et les titrations ont permis de caractériser certaines fonctions (figure I.3).

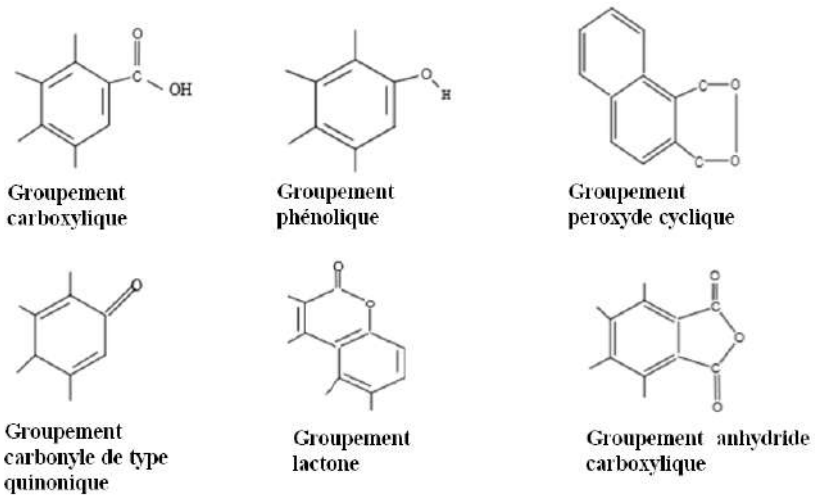


Figure I.3 : Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif [16,17].

Les fonctions acides comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles (de type quinoniques) et lactones sont les plus courants. Ces groupements de surface interviennent en particulier sur le caractère hydrophile du charbon actif et sur son potentiel électrocinétique [16].

I.2.2.3 Les fonctions de surfaces du charbon actif :

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface [18]. Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs [16].

A la surface des charbons activés on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [19]. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques [16].

Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge électrique qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution. Comme le montre la (figure I.4), le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsqu'il est pris en compte le pH de la solution aqueuse de polluant [18]. Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [19]. Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux. Le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité à la surface. La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [20].

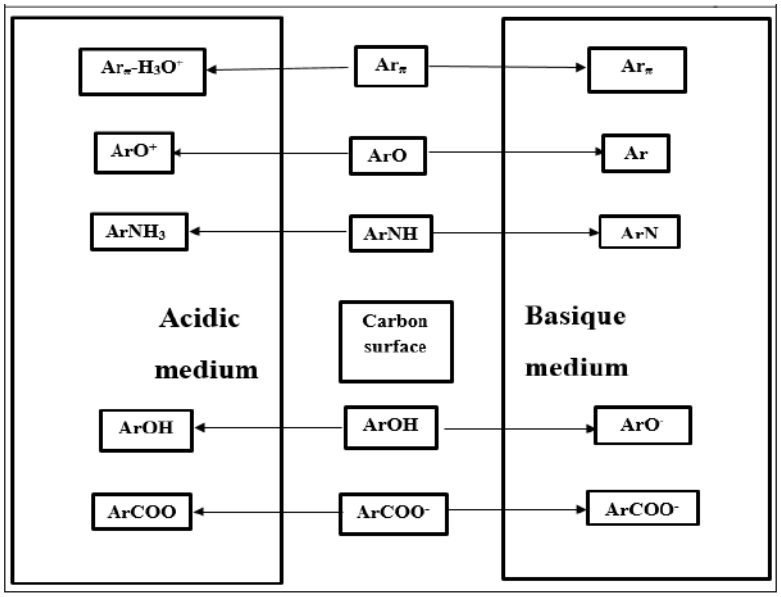


Figure I .4 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif [20].

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique [16].

I.2.2.3.1 Caractère acide d'un charbon actif :

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyles (Ph-C=O). Ces fonctions

donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [19]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène [21].

I.2.2.3.2 Caractère basique d'un charbon actif :

Pour certains charbons actifs, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène) (figure 1.5). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons [22]. D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde (O_2^{2-}). Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques [23].

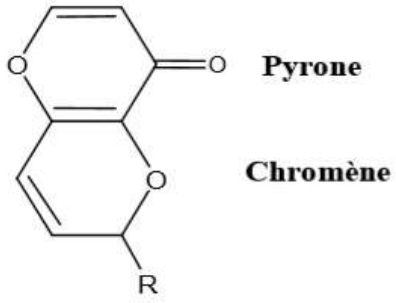


Figure 1.5 : Groupements oxygénés à caractère basique [24].

Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon activé est étudié par une variété de techniques. Récemment, il a été montré que les complexes oxygénés de surface des charbons activés peuvent être caractérisés par des combinaisons de différentes techniques. Ainsi, des méthodes comme l'adsorption de l'eau analysée, l'immersion calorimétrique, le titrage des fonctions oxygènes dosés par la méthode de Boehm sont généralement utilisées.

I.3 Les types de charbon actif :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en grain, en poudre, en bâtonnets, en texture, en extrudé, soit sous forme de fibres [25]. Les plus utilisés sont généralement sous forme de grain et poudre.

I.3.1 Les types les plus adaptés :

Charbon actif en poudre (CAP) : Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 µm. Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisée pour le traitement d'effluents liquides.



Figure 1.6 : CA en poudre

Charbon actif en grain (CAG) : Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formée de particules de 0,5 à 10 mm Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulées utilisées pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique [6].



Figure 1.7 : CA en grain

I.4 La fabrication de charbon actif à partir des supports naturels :

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (Figure 1.8) La matière première une fois lavée et séchée, elle est envoyée vers l'étape de broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie ; fraction en poudre et fraction en granulés ; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif. La préparation des supports subit les opérations résumées dans l'organigramme ci-dessous [8].

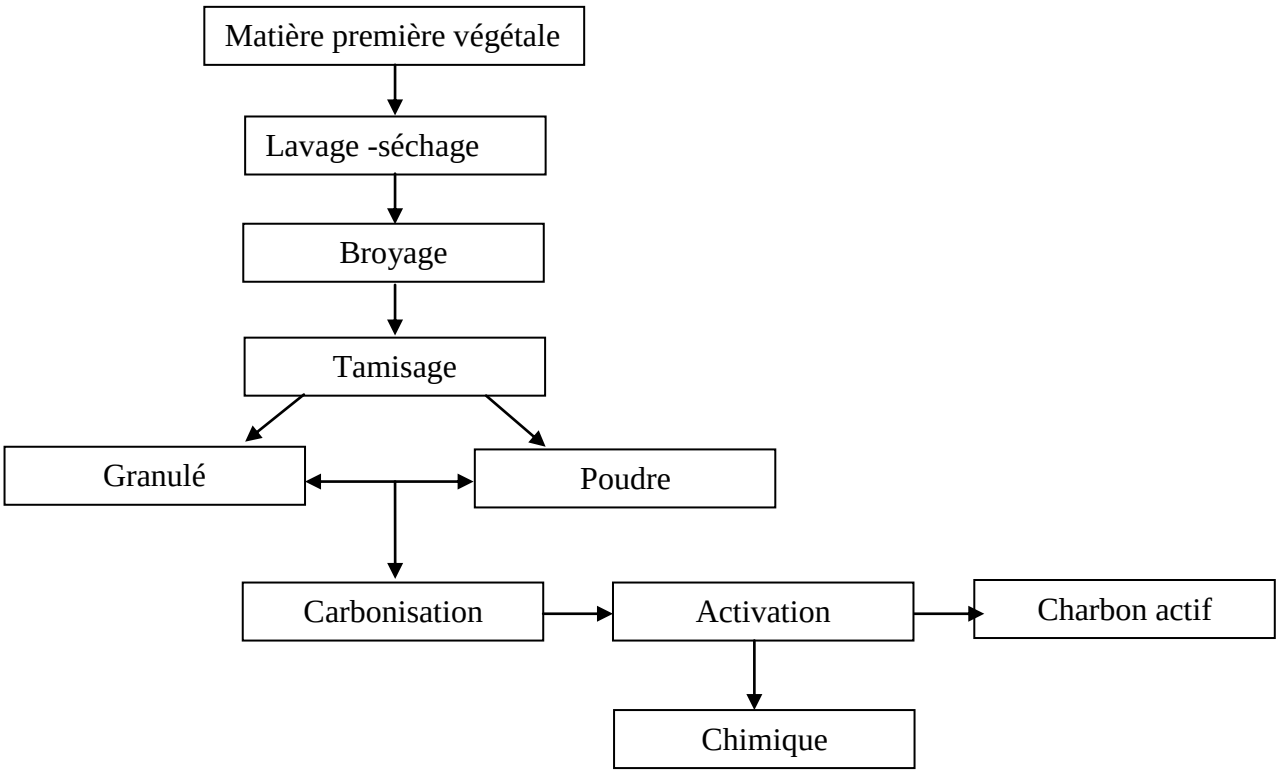


Figure 1.8 : Les étapes de fabrication du charbon actif.[8].

I.4.1 Choix de charbon actif :

Les charbons actifs produits à partir des matières premières végétales , minérales ou animales par activation physique lorsqu' ils sont des matériaux de carbone poreux avec taux élevé de carbone et de faibles taux en composés inorganiques qui utilisé comme source de matière première comme des produits agricoles (noyaux des dattes, noyaux des pèches, la noix de coco, noyaux d'olives, coque d'amande...etc.) [26].

I.4.1.1 Précurseurs d'origine végétale (Biomasse) :

Le charbon actif peut être préparé à partir de sources carbonées fossiles diverses, charbon et résidus de son extraction (coke) par exemple, mais aussi à partir de ressources renouvelables, en particulier la biomasse issue de déchets agricoles [27]. Par exemple, des charbons actifs ont été préparés à partir des restes de cultures vivrières [38], ou des déchets produits par des scieries [39]. L'utilisation de tels précurseurs a pour but la valorisation de résidus des productions agricoles, fournissant une source de matière première renouvelable. Environ 50%

des charbons actifs utilisés dans la pratique industrielle sont des charbons actifs issus d'origine botanique (les noyaux de fruits : noyaux d'olives, de pêches ou d'abricot, coquilles d'amande ….) Les déchets agricoles lignocellulosique (substances organiques et inorganiques) contiennent des valeurs élevées en carbone, sont considérés comme une bonne source de production du charbon actif [30]. Les propriétés telles que la structure poreuse et la nature chimique du charbon actif sont données en fonction des matériaux précurseurs utilisés au moment de la production. Notamment, plus haute est la densité (environ 1.4 kg/L) et plus large la quantité de matière volatile (environ 60 % du matériau), plus il y aura donc de force mécanique et le volume poreux sera plus grand. Ces deux propriétés préviennent l'émiettement du matériau pendant son utilisation. Par exemple, la noix de coco, les noyaux des fruits, et la noix produisent des charbons granulaires rigides avec un large volume poreux [19]. Les charbons produits à partir du bois sont connus pour leur grande variabilité dans la taille des pores et leur grand pourcentage en mésopores et macropores. De nos jours le lignite, la tourbe et le coke sont des sources souvent utilisées pour préparer de charbon actif en raison de leur disponibilité et leur prix attrayant. Le matériau fossile jeune comme la tourbe et le matériau provenant des végétaux comme la noix de coco, le noyau d'abricot et la noix d'amande peuvent être activés facilement donnant des produits de haute qualité avec des surfaces assez importantes. Des matériaux comme l'anthracite ont un grand contenu de carbone (90 %), tandis que pour le matériau basé sur le bois, son contenu de carbone est de 40 %.

I.4.1.1.1.Constitution des matériaux végétaux :

Une paroi cellulaire végétale est constituée essentiellement de quatre composants : la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et des pectines.

- La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons β (1→4) glucosidiques. Plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées «micelles». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogènes pour former les « microfibrilles » de quelques microns de diamètre. L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibres et se disposent en formant un réseau. L'hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogènes situées à la surface des microfibres.

Les pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales.

- L'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, liés par des liaisons β (1→4) glucosidiques.

- La lignine est un polymère insoluble dans l'eau, formé de radicaux phénoliques. La lignine est un matériel de soutien spécialement abondant dans le bois, où elle se trouve également en proportions importantes dans les parois primaires et secondaires. Chacun des composants décrits ici se trouve dans les végétaux dans une proportion spécifique. Ainsi, la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine peut déterminer dans une certaine mesure les propriétés d'un charbon activé obtenu à partir d'un matériel végétal donné [31].

I.4.1.2. Origine animale :

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

I.4.1.3 Origine minérale :

Les charbons actifs sont obtenus en grandes majorité partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe.

I.5 Production de charbon active :

L'activation des biosorbants concordée comme la base pour fabrique le charbon active.

I.5.1.Activation :

Les biosorbants passent par deux procédés essentielles recentré pour les activés [6] :

I.5.1.1.Activation chimique :

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traits préalablement est imprègne dans l'agent activant puis pyrolyse sous atmosphère inerte. Les agents utilises sont : [6]des acides (H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4 et H_2S), des bases (NaOH, KOH et $Ca(OH)_2$), des sels ($CaCl_2$ et NaCl), des aldéhydes (HCHO ou CH_2O), des alcools (CH_3CH_2OH) [8].

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800 °C qui sont des valeurs inferieures aux températures usuelles d'activation physique [6]. puis éliminé par lavage et séché [32].

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation

sont les principaux paramètres de l'activation chimique car ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en terme de volume poreux, de répartition de taille de pore qui [6],dépend de la nature de la matière première [33]. et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés ; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles [6]. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [32].

I.5.1.2.Activation physique :

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange. Dans ce processus, les matières désorganisées carbonées obstruant les pores sont éliminées par la réaction suivante :

$$C + H2O \longrightarrow CO + H_2$$

$$2CO + O \longrightarrow 2CO_2$$

$$2H_2 + O2 \longrightarrow 2H_2O$$

Le contrôle de la température est un paramètre important car au dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits) [34].

I.5.2.Pyrolyse (carbonisation) :

Les résidus de production agricole doivent subir un traitement supplémentaire de façon à transformer la matière organique en graphite. Ceci se fait à l'aide d'une étape de « carbonisation ». La carbonisation est la décomposition thermique des matières organique carbonées 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 [35].

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse différente en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage. D'après les études d'Elena Fernandez [36].

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 » [33].

I.6 Adsorption sur Charbon active :

Le procède de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, tel que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques [8].

I.6.1.Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) appelée adsorbat vers une phase solide appelée adsorbant d'une manière plus ou moins réversible [37].

Ce phénomène peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [38].

I.6.2 Type de l'adsorption :

Selon les forces d'interactions entre adsorbat et adsorbant on distingue deux types d'adsorption :

I.6.2.1 Adsorption chimique (chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [39]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [40-41]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption [8].

I.6.2.2 Adsorption physique (physisorption):

La physisorption est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible et rapide qui ne s'accompagne d'aucune modification de la molécule adsorbée (son identité est

conservée), qui se produit aux basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. Cependant Matson et Mark préfèrent utiliser le terme d'adsorption non spécifique qui est due aux forces de Van Der Waals (attraction). Elles interviennent essentiellement entre la surface carbonée du support et le soluté [42].

I.6.3. Cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant. Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme processus de purification [43].

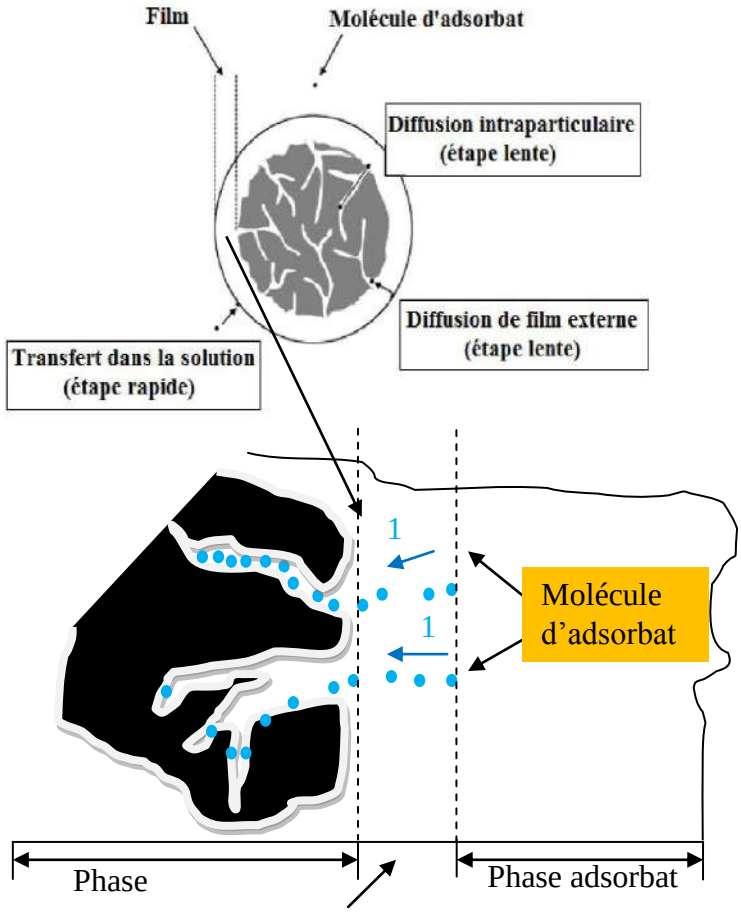
I.6.3.1 Description des mécanismes d'adsorption :

La dynamique d'adsorption peut être interprétée suivant un mécanisme diffusionnel ou encore à partir d'un traitement cinétique. Ces deux interprétations doivent conduire bien évidemment à des vitesses égales pour le processus. Le processus de transfert de matière (substrat) d'une phase liquide vers la phase solide (support) comprend cinétiquement trois étapes importantes si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité [44] :

***1ére étape (Diffusion externe) :** l'adsorbat diffuse à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant.

*** 2ème étape diffusion interne (dans les pores) :** c'est le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.

*** 3ème étape diffusion de surface :** c'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant [45].



Fluide. La surface externe de la

Figure 1.9 : mécanisme d'adsorption sur le charbon actif

I.6.3.2 Paramètres influençant l'adsorption :

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière (le solvant et le soluté) manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

a. La température :

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

b. La nature de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur

les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [46,47].

c. La nature de l'adsorbat :

Pour qu'il y' ait une bonne adsorption il faut qu'il y' ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue [48].

d. Orientation des molécules :

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

e. Surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [48].

I.6.3.3 Isothermes d'adsorption :

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à 0l'équilibre à une température donnée. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mise en jeu ; adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non…. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [49.,50], elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques (q_e = f (C_e)), que l'on nomme isothermes, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en batch [51]. Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat ;
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire ;
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il convient, cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

I.6.3.3.1.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 par la relation suivante [52] :

$$q = (C_0 - C_e)\, V / m \quad \text{..... (I.1)}$$

Avec :

- **q :** la capacité d'adsorption (mg/g) ;
- **C_0 :** La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L) ;
- **C_e :** la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L) ;
- **V :** le volume de la solution (L) ;
- **m** : la masse de l'adsorbant (g)

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 for ce ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [51].

I.6.3.3.1.1 classification de Giles :

Une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. En distinguant les formes d'isothermes suivantes [53]:

- la forme S, dite « sigmoïdale ».
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme H, dite de « haute affinité »,

- la forme C, dite de « partition constante »,

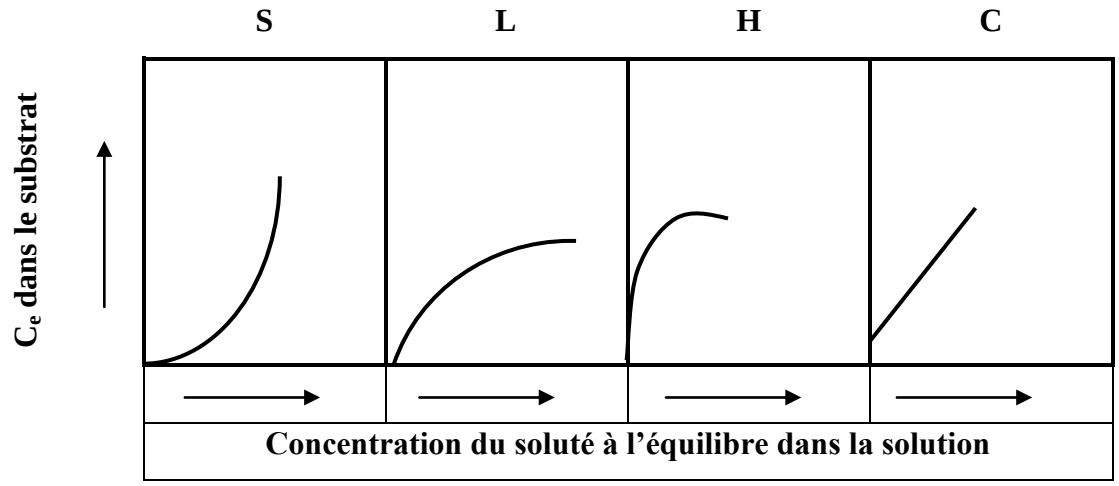


Figure (I.10) : Classification de formes d'isothermes par Giles et Col (1974), [45]

La classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contres les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [54,55].

La classe L : Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [56].

La classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont

très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [56].

La classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont crées au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [57].

I.6.3.4 Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption :

De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isothermes d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre Q_{EQ} et C_{eq} [58]. dont les plus utilisées sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Le schéma ci-dessous présente les différentes isothermes d'adsorption sur une surface plane.

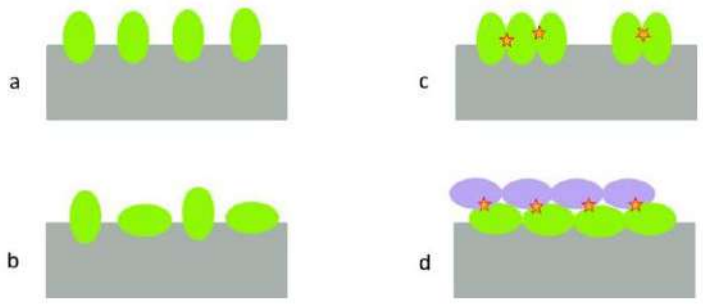


Figure I.11: Schéma de l'adsorption de molécules sur une surface plane

(a) cas idéal d'une adsorption monocouche sur une surface homogène (isothermes de Langmuir et de Jovanovic), (b) adsorption monocouche sur une surface hétérogène (isothermes de Freundlich, de Temkin-Pyzhev et de Dubinin-Radushkevic), (c) adsorption avec interactions latérales et regroupement des molécules sur la surface, (d) adsorption multicouche (isotherme de Halsey).

I.6.3.4.1 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] **:**

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

$$q = q_m \times [K \times C_e / (1+ K\times C_e)] \quad \text{..... (I.2)}$$

Avec :

q : la quantité adsorbée est liée à la capacité maximale ;

$\mathbf{q_m}$: 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) ;

$\mathbf{C_e}$: la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L) ;

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$1/q = [(1/q_m \times K) \times (1/ C_e)] + (1/ q_m) \quad \text{..... (I.3)}$$

En portant **1/ q** en fonction de **1/Ce** on obtient une droite de pente $\mathbf{(1/q_m\times K)}$ et d'ordonnée à l'origine : $\mathbf{1/q_m}$ ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre $\mathbf{q_m}$ et **K**. On peut également déduire $\mathbf{q_m}$ à partir de la courbe expérimentale représentée par **q = *f* (Ce)** qui n'est rien d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation.

I.6.3.4.2 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. Elle ne repose sur aucune base théorique, 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 [61].Elle repose sur l'équation empirique suivante :

$$q = Kf \times Ce \wedge (1/n) \quad \text{..... (I.4)}$$

q : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g) ;

Ce : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L) ;

$\mathbf{K_f}$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant ;

1/n : l'affinité du soluté pour l'adsorbant ; constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques (n < 1) [50].

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 inférieure à 1, elle est souvent de l'ordre de 0,3 – 0,5. **1/n > 1** on a une forte adsorption tandis que pour **1/n < 1** on a une faible adsorption.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$Ln\ q = Ln\ Kf + 1/n\ Ln\ Ce \quad \text{..... (I.5)}$$

En traçant **Ln q** en fonction de **Ln Ce**, on obtient une droite de pente **1/n** et d'ordonnée à l'origine $\mathbf{Ln\ K_f}$**.**

I.6.3.4.3 Autre modèle

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbat tel que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich…. Mais la plupart de ces modèles sont empirique et nécessitent l'identification d'au moins trois paramètres, ce qui rend leur utilisation plus délicate [8].

I.6.3.5 Modélisation la cinétique d'absorption :

la modélisation de la cinétique est basée sur la composition des milieux tel que la pseudo-cinétique de premier ordre et pseudo-cinétique de deuxième ordre qui sont la plus adoptées.

I.6.3.5.1 Modèle de la 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 qe , et la quantité qt 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 [62]. La loi de vitesse est :

$$dqt / dt = K1 (qe- qt) \text{ ..... (I.6)}$$

Avec :

qe : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg /g) ;

t: le temps de contact (min) ;

k : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min) .

L'intégration de l'équation donne:

$$\log (qe- qt) = \log qe – (K1 /2{,}303) t \text{ ..... (I.7)}$$

I.6.3.5.2 Modèle de la 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 [63]. 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.

$$dqt / dt = K2 (qe- qt)^2 \text{ ..... (I.8)}$$

L'intégration de l'équation donne:

$$t / qt = 1 / (K_2\ qe)^2 + 1 / qe \text{ ..... (I.9)}$$

Avec :

k : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/ mol.min) ;

qe : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g) .

La quantité de l'adsorption à l'équilibre (qe) et la constante du pseudo second ordre k2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / qt en fonction de t.

I.6.4 Application de l'adsorption sur Charbon active :

Apres avoir détaillé les propriétés physico-chimiques du charbon actif, nous allons a présent nous intéresser a ses utilisations possibles.

En effet, les différentes caractéristiques du CA peuvent expliquer son large spectre d'applications [64], en phase liquide comptent le traitement de l'eau potable, le traitement de nappes phréatiques, la décoloration, la rétention d'impureté dans différents procèdes chimiques et dans les fabrications alimentaires, la séparation de composés pharmaceutiques ou de composés minières. Les applications en phase gazeuse sont tout aussi diverses ; il est employé comme adsorbant dans le traitement des gaz toxiques (composés organiques volatils [65], composés soufrés [66], dans la récupération de solvants, la protection contre des polluants atmosphériques, la séparation de composés gazeux et enfin le stockage de gaz.

I.6.4.1. Elimination des colorants :

Les colorants sont des produits chimiques qui possèdent deux propriétés spécifiques, indépendante l'une de l'autre : la couleur et l'aptitude à être fixée sur les textiles par des techniques de teinture ou d'impression. Les colorants sont beaucoup utilisés dans les industries et dans l'artisanat. Par exemple le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est largement utilisé comme colorant dans l'industrie du textile et de la tannerie car il teint le collagène des tissus en bleu. Les colorants peuvent affecter les propriétés physiques et chimiques de l'eau, de la flore et la faune aquatique. C'est un problème environnemental important puisque que ces polluants sont toxiques et peuvent être cancérigènes car ils générèrent des éléments dangereux (Cl^-, NO_3^-, HSO_4^-, etc.). Des tonnes de colorants sont produites chaque année dans le monde entier et utilisés dans de nombreuses activités industrielles et artisanales. Ces colorants sont généralement résistants à la biodégradation classique et le processus d'adsorption sur des charbons actifs est reconnue comme une méthode de traitement efficace et simple pour leur élimination dans un effluent liquide [66].

I.6.4.2.Application dans les traitements des eaux :

Le CA est capable d'adsorber toute sorte de composes organiques et inorganiques. Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), Les charbons actifs sont utilisés dans [68]:

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produits à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces ;

- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles : il peut être considéré comme un complément au traité biologique ;
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le charbon actif éliminé ainsi les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales).

I.6.4.3.Adsorption des composés organiques :

Dans le cas particulier du traitement d'eaux résiduaires, l'adsorption sur charbon actif est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique. Cette technique est utilisée également en traitement tertiaire, le charbon fixe alors les composés organiques dissous, réfractaires au traitement biologique situé en amont. Les composés organiques utilisés dans l'industrie constituent parfois des polluants difficiles à éliminer. Du fait de sa structure poreuse, le charbon actif va être capable de séquestrer un grand nombre de molécules organiques

I.6.4.4.Adsorption des composés inorganiques(les métaux lourds):

Au-delà de l'adsorption de molécules aromatiques, le CA a aussi été largement applique pour l'élimination de métaux en solution. Les métaux lourds dans les eaux proviennent essentiellement des rejets industriels et des eaux résiduaires. Ils sont présents sous forme d'oxydes ou de sels. Parmi les métaux lourds les plus problématiques, citons le chrome (Cr_3^+), l'arsenic (As_3^+), le plomb (Pb_2^+), le mercure (Hg_2+), le cadmium (Cd_2^+), le zinc (Zn_2^+) et le cuivre (Cu_2^+). À coté de leurs effets nocifs sur la santé humaine (troubles neurologiques, affaiblissement du système immunitaire, anémie, ...etc.), les métaux lourds sont des micropolluants qui peuvent altérer les fonctions biochimiques et physiologiques des plantes et des animaux aquatiques. Par exemple, les travaux de Park et al [69]. Montrent que les métaux lourds tels que Pb, Cr et Cd peuvent être retenus sur un CA commercial traitent par HNO3 (avec100 % d'élimination de Pb, 90 % de Cd et 25 % de Cr). De même, l'arsenic peut être adsorbe sur du charbon actif imprégné de fer [70]. Notons enfin que les traitements utilisant le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un Intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique ;
- Une mise en œuvre simple ;

- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement tels que la biodégradation [71].

I.6.5.Adsorption de bleu méthylène :

I.6.5.1.Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine **($C_{16}H_{18}ClN_3S$)** est un colorant cationique considérée l'un des polluants commun les effluents colorée polluant .il est prendre comme un model pour l'étude de élimination des colorants par charbon actif.

I.6.5.2 Utilisation de bleu de méthylène :

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

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Antiseptique [68], un antirhumatismal [72].
- Coloration du coton, bois, soie et papier [73,74] Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [75]. Photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes [76].
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique…etc. [77].

I.6.5.3 Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit sur l'environnement et comme médicament [78], néanmoins, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [79]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [80], et les eaux.[81].

I.6.5.4 Caractérisation par adsorption du colorant bleu de méthylène :

Un moyen de comparer les différents adsorbants entre eux est de déterminer leur capacité maximum d'adsorption, c'est-à-dire la plus grande quantité de polluant que le matériau est capable de fixer par unité de masse. Les mesures sont faites soit à l'aide d'un polluant spécifique, correspondant par exemple à une situation pratique donnée (composition d'effluents d'usine ou déchets chimiques identifiés), soit à l'aide de molécules considérées comme des modèles. Parmi ces dernières, le bleu de méthylène, colorant cationique, c'est une

molécule organique appartenant à la famille des Xanthines de taille moyenne, et d'utilisation assez courante pour caractériser la capacité des adsorbants, du fait de sa non toxicité et de la facilité des mesures des concentrations par spectrophotométrie UV-visible. Le bleu de méthylène est une molécule référence des polluants de taille moyenne de part, le nombre important d'études de son adsorption sur les solides, son usage pour caractériser les matières adsorbants, pour déterminer la surface spécifique et le bleu de méthylène possède aussi une grande affinité avec les molécules d'eau. Les surfaces spécifiques sont estimées à partir des paliers des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant et la surface de la molécule de (BM) est de 135 Å2.

La comparaison des capacités d'adsorption de charbons actifs de différentes qualités montre des variations de la capacité d'adsorption maximum suivant l'origine et le procédé d'obtention du charbon actif, le mode de préparation et les matériaux précurseurs influençant la surface spécifique du charbon actif. Par ailleurs, plus les molécules polluantes sont de grande taille, moins elles sont adsorbées. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer la performance du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux [82].

I.7.Méthodes d'analyses :

I.7.1. La spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'abondance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes ; ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultraviolet.

- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci, les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'ondes et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde (λ) traversant un milieu homogène d'épaisseur L. Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon.L.C = \log\left(\frac{I0}{I}\right) \text{ ..... (I.10)}$$

Avec :

A : Absorbance ;

Ɛ : coefficient d'extinction molaire (mol-1.l.cm-1) ;

L : Epaisseur de la cuve (cm) ;

C : Concentration molaire du composé dosé (mol/L) ;

I0 : Intensité initiale de la lumière traversée ;

I : Intensité de la lumière transmise ;

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (Figure I.11) [8].

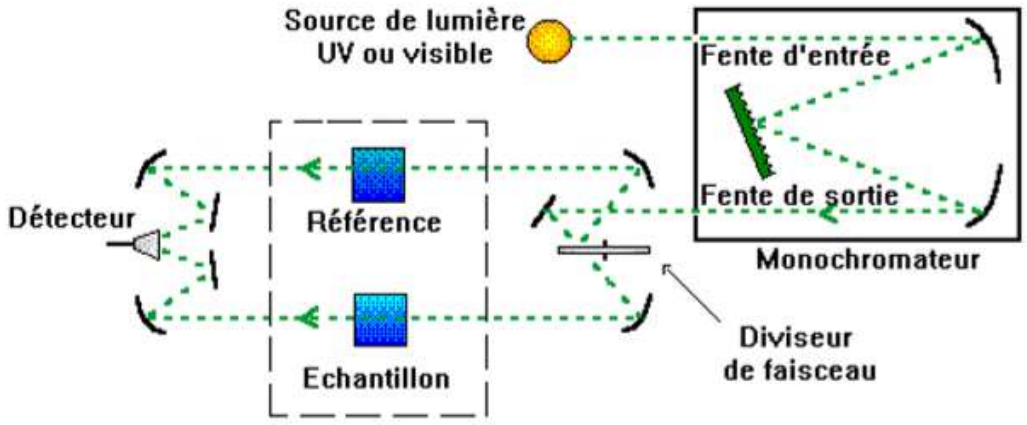


Figure I.12 : Schéma d'un spectrophotomètre [8].

I.7.2. Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnent infrarouge par le matériau analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge est compris entre

4000 cm-1 et 400 cm-1 (2,5-25µm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'absorption de l'énergie dépend de la géométrie de la molécule, en particulier de sa symétrie et la position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et structure donné, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption [8].

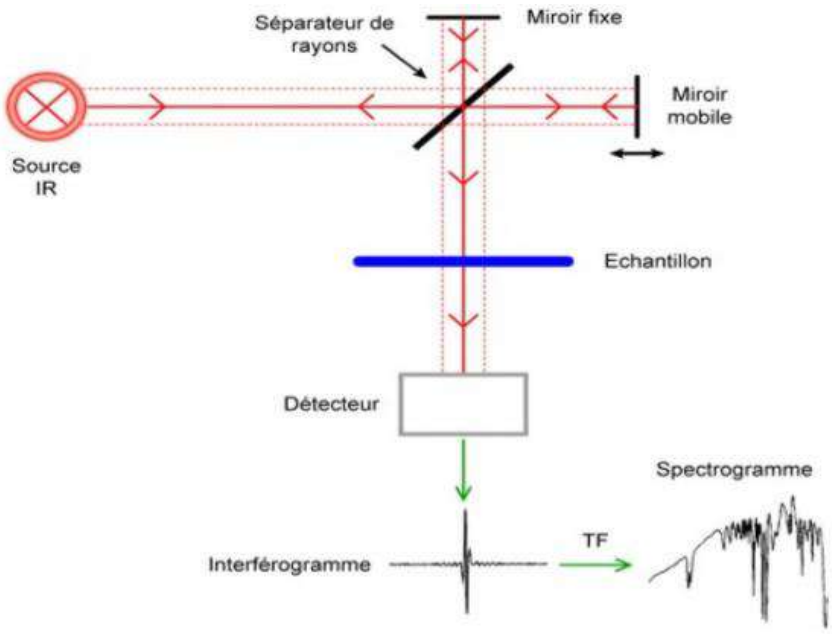


Figure I.13 : Schéma d'une spectroscopie infrarouge [8].

CHAPITRE II

Dans ce chapitre, nous avons préparé le charbon actif à partir de coques d'amandes par l'activation chimique et physique; ainsi l'étude l'adsorption de bleu méthylène sur ces charbons par l'influence de différents paramètres. Cette étude permet l'obtention des isothermes qui résultent la cinétique d'adsorption.

II.1.Produits et matériels utilisés :

II.1.1. Produits chimiques :

Tableau II.1 : liste des produits chimiques utilisés.

Produits	**Propriétés**
H_2SO_4	Densité : 1.83 g/l Pureté : 96% Masse molaire : 98.07g/mol
KOH	Densité :56.1056 g/mol Masse molaire : 56.105g/mol
H_3PO_4	Densité :1.68-1.71 g/cm^{-3} Pureté : 85 % Masse molaire : 98 g/mol
$NaHCO_3$	Densité :2.2 g/cm^3 Masse molaire :84.007g/mol
NaOH	Densité : 2.13 g/cm^3 Pureté : 98 % Masse molaire : 40 g/mol
HCl	Densité : 1.83 g/cm^{-1} Pureté : 36-37 % Masse molaire :34.46 g/mol
$C_{16}H_{18}CIN_3S$ (BM)	Densité :1.757 g/cm^3 Masse molaire : 319.85 g/mol
Na Cl	Densité : 2.17 g/cm^3 Pureté : 99.8% Masse molaire : 58.44 g/mol

II.1.2. La coquille d'Amande :

Dans cette étude nous avons valorisé la coquille d'Amande pour l'étude de l'adsorption de bleu méthylène. La coquille d'amande est le matériel lignocellulosique formant l'endocarpe épais du fruit d'amandier qui pousse spontanément dans la région de Médéa, ce dernier présente plus de 50 % du poids total de la graine. Elle constitue par ce pourcentage une quantité importante de l'exploitant, par exemple comme matière première utilisée pour la préparation des charbons actifs [8].

II.1.3. Matériels utilisées :

Pour mener à bien cette étude nous avons utilisé les équipements ci-dessous et qui sont disponibles au niveau du hall de technologie de notre université.

Tableau II.2 Liste des équipements.

Equipements	**Références**
- pH mètre	-Marque : OHAUS -Model : STARTER3100
- Etuve	-Marque : Memmert -Model : UNB
- Four à moufle	-Marque : Nabertherm Model : L-151T3RN LT
- Agitateur chouffant	-Marque : OVAN / HELDOLPH - Model : MCG15E / MR Hei-Standard
- Agitateur secoueur va-et-vient	-Marque : GFL -Model : 3006
-Balance	-Marque : Sartorius - Model : ED124S
- Thermomètre	-Marque : HANNA -Model : Checktemp °C
-Spectrophotomètre UV-visible	-Marque : SHIMADZU -Model : UV-1280
-FTIR	-Marque : SHIMADZU -Model : RTIR 8400

II.2.Préparation de charbon actif :

II.2.1. Préparation de matière première :

Nous présentons ci-dessous une photo de l'état brut de la coque d'amande utilisée dans notre étude (Figure II.1).



Figure II.1 : Etat brut de la coquille d'amande.

Pour la préparation de la poudre de coque d'amande qui sera utilisée pour la préparation du charbon actif, nous avons suivi les étapes ci-dessous qui sont présentées dans la figure II.2.

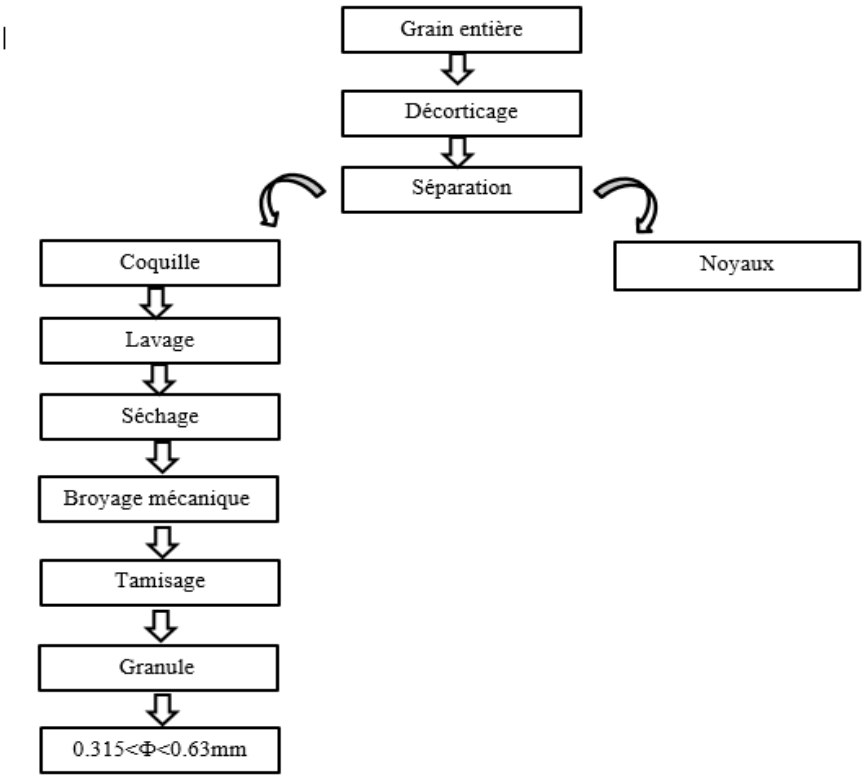


Figure II.2 : Préparation de la coquille d'amande.

II.2.2 Le Lavage :

Les coquilles obtenues sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claires [27].

II.2.3 Le séchage :

Le séchage de la coquille a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 105 °C .

II.2.4 Le broyage :

Le broyage a été effectué manuellement dans un mortier puis dans un broyeur pour l'obtention des grains de déférentes tailles.

II.2.5 Le tamisage :

Ces grains obtenus ont été tamisés dans une série des tamis de diamètre (0.3, 0.4, 0.63, 0.88, 1.2 mm) avec une agitation manuelle afin d'obtenir des particules de diamètres variant entre 0.3 et 0.63 mm.

II.2.6 Caractérisation de la matière première :

II.2.6.1 Détermination de taux d'humidité :

Pour la détermination du taux d'humidité, une quantité de 10 g de grains de coquilles d'Amande a été mise dans une étuve à 105 °C pendant 2 h. Pour le calcul de taux d'humidité nous avons utilisé la relation suivante :

$$H\% = \frac{mi-mf}{mi} * 100 \quad \text{..... (II.1)}$$

H% : taux d'humidité.

m_i : la masse de la coquille avant le séchage (g).

m_f : la masse de la coquille après le séchage (g).

II.2.6.2 Détermination du taux de cendres :

La détermination du taux de cendres a été effectuée par calcination d'une masse de 25g de coquilles d'Amande dans un four à moufle à 700 °C en présence de l'Oxygène pendant 1 h. Pour le calcul du taux de cendre nous avons utilisé la relation suivante :

$$C(\%) = \frac{mi}{mf} \quad \text{..... (II.2)}$$

C% : taux de cendre.

m_i : la masse initiale avant la calcination (g).

m_f : la masse finale après la calcination (g).

II.2.6.3 Détermination de la masse volumique :

En absence d'un pycnomètre on a estimé la masse volumique des grains de coquilles d'Amande en utilisant une éprouvette de 25 ml. Pour ce faire on a rempli l'éprouvette avec un volume V_1 d'eau puis on a ajouté au volume V_1 une masse m_1 de grains de coquilles d'Amande sec. Pour la détermination du volume des grains de coquilles d'Amande on a mesuré le volume V_2 qui a monté dans l'éprouvette.

Pour le calcul de la masse volumique on a utilisé la formule ci-dessous :

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{..... (II.3)}$$

$v = v_2 - v_1$

ρ=la masse volumique (g/ml).

m : la masse de coquille (g).

v : le volume occupé par la coquille.

v_1 = le volume d'eau initial.

v_2 = le volume d'eau final.

II.2.7 Activation chimique :

L'activation des grains de coquilles d'Amande a été réalisée chimiquement par les deux voies, acide et basique [83]:

II.2.7.1 Activation chimique acide :

L'activation acide a été réalisée en utilisant une masse de 25 g de grains de coquilles d'Amande. Cette dernière a été mise dans un bécher et imprégnée par un volume de 25 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4) à 85%. Le mélange obtenu a été chauffé dans une étuve à

105°C pendant 24 h. Après chauffage, la coquille activée par l'acide prend la forme d'un disque. Ce dernier est broyé avec un mortier manuel et lavé avec l'eau distillé puis neutralisé par une solution de $NaHCO_3$ à 0.5 N. Le charbon actif obtenu par l'activation acide (CAa) a été lavée de nouveau avec l'eau distillée, jusqu'à atteindre un pH 6 dans l'eau résiduelle puis CAa séché enfin dans un étuve à 105 °C pendant 24h. Le CAa obtenu a été conservé dans un flacon bien fermé.

II.2.7.2 Activation chimique basique :

Une masse de 25 g de grains de coquilles d'Amande a été trempée dans une solution de H_2SO_4 (97%) pendant 24 h ; puis lavée plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH 6 dans le liquide résiduel. Cette dernière a été immergée dans 100 ml KOH (2N) sous agitation à 85 °C pendant 2h. Pour obtenir le charbon actif (CAb), le liquide a été filtré pour séparer les grains de coquilles activés et séchée à 120°C pendant 24h. Le CAb obtenu a été conservé dans un flacon bien fermé.

II.2.8 Activation thermique (carbonisation):

Pour l'activation physique on a fait une pyrolyse des grains de coquilles d'Amande. A cet effet on a introduit dans un tube en acier 25 g de la matière puis on a fermé le tube par deux bouchons en acier afin d'éviter la pénétration de l'oxygène lors de la pyrolyse. Le tube ainsi préparé a été introduit dans un four à moufle à 700 °C avec une montée en température de 5°/minute pendant une heure. Le charbon actif réalisé par méthode pyrolytique (CAp) placé dans un flacon bien fermé [8].

II.3 Application des charbons actifs préparés sur un colorant de bleu de méthylène :

II.3.1 Courbe d'étalonnage de bleu méthylène :

Pour détermination la courbe d'étalonnage on a préparé une solution mère d'une concentration de 10 ppm de BM. A partir de cette solution mère on a réalisé des dilutions afin de préparés une gamme de concentration de 0.15, 031, 0.62, 1.25, 2.5 ppm. La lecture de la densité optique a été effectuée en utilisant l'UV-visible (UV-1280) La représentation graphique de la courbe d'étalonnage est présentée dans la figure II.3.

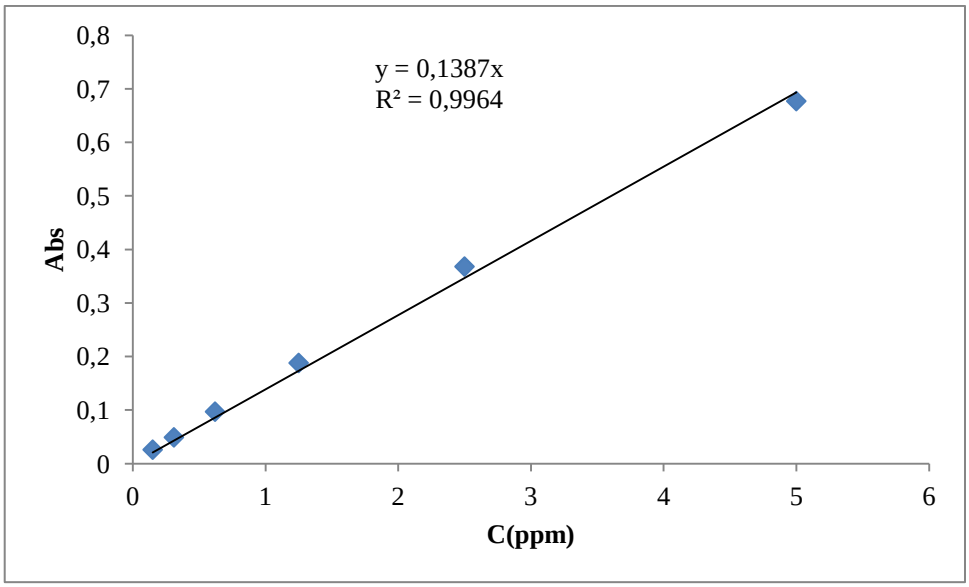


Figure II.3 Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

II.3.2. Etude de l'élimination du bleu méthylène :

Les expériences de l'élimination de BM sont effectuées dans un système en batch par une agitation magnétique ; ou les échantillons d'adsorbant (CAa, CAb, CAp) ont été mis en contact avec des solutions aqueuses de colorant de 100 ml de volume. Les mélanges ont été laissés sous agitation pendant une durée de 2h et des prélèvements chaque 20 min ont été effectués pour déterminer le rendement d'adsorption E (%). La mesure de la densité optique a été réalisée par spectroscopie Ultra-Violet-Visible à une longueur d'onde λ_{max} = 664 nm.Dans cette étude les paramètres optimisés sont {8] :

- Le pH de la solution aqueuse.
- La masse de l'adsorbant.
- La vitesse d'agitation.
- La température de la solution.
- La concentration de colorant.

II.3.2.1 Influence de pH :

Dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants ; le pH joue un rôle essentiel. Dans des béchers ombreux une masse constante de 0.5 g pour chaque type de charbon actif préparé (CAa, CAb et CAp) a été introduite dans 100 ml de BM à une concentration de 10 ppm à différents pH, ajustés à chaque fois par l'addition de HCl (0.1N) pour acidifier ou NaOH (0.1N) pour basifier. Pour accélérer le phénomène d'adsorption, les mélanges ont été maintenus sous agitation constante de 250 tr/min.

II.3.2.1.1 Détermination des points de charge zéro (pH_{pcz}) :

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface des différents adsorbants (CAa, CAb et CAp) dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_{PZC}. Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Le pH_{PZC} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [92].

Dans une série des flacons des masses de 0.2 g sont mis en contact avec une solution de 50 ml NaCl (0.01M) à différents pH. Des valeurs des pH comprises entre 1.5 et 12 ont été ajustées par NaOH (0.1M) et HCl (0.1M. Ces échantillons sont ensuite laissés sous agitation constante en utilisant un agitateur secoueur pendant 48 h à température ambiante.

Après 48 h nous avons procédé à la mesure du pH final de chaque solution. La détermination pH_{PZC} de chaque adsorbant (CAa, CAb et CAp) a été obtenue par d'intersection du courbe $pH_{final} = f(pH_{initial})$.

II.3.2.2 Influence de la masse :

L'adsorption de bleu de méthylène sur les trois charbons CAa CAb et CAp a été réaliser en variant de les masses suivants : 0.1 ; 0.2 ; 1 ; 1.5g pour un pH constant de 6 et une concentration de 10 ppm de BM.

II.3.2.3 Influence de la vitesse d'agitation :

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, et d'accélérer la diffusion des particules du colorant de la solution vers la phase solide. Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale, puisque c'est un paramètre lié directement à la consommation énergétique (prix de revient de l'expérience), et qui agit sur le taux d'élimination [93].

Des échantillons de 100 ml de BM (10 ppm) à pH 6 ont été mis en contact avec 0.5 g de trois adsorbants sous une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 0 et 500 tr/min.

II.3.2.4. Influence de la température :

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le

matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique [93]; de l'adsorption de BM par les trois adsorbants; des expériences ont été effectuées en variant la température des solutions de BM de 31, 41 et 51 °C. Ces échantillons ont été réalisés sur des solutions de 100 ml et 10 ppm de BM avec une masse de 0.5 g d'adsorbant à pH 6 et sous agitation de 250 tr/min.

II.3.2.5. Influence de la concentration :

Pour savoir l'influence de la concentration de BM nous avons procédé à la préparation des solutions de 100 ml de BM à différentes concentrations de 10 à 40 ppm. Pour la réalisation de ces expériences on a introduits dans chaque solution une masse constante de 0.5 g de CAa et CAb. Les pH des solutions ont été maintenus à 6 sous une vitesse d'agitation de 250 tr/min.

II.3.3. Détermination de la concentration résiduelle :

A partir la mesure des échantillons par le UV-Visible qui ont été prélevés chaque 20 min on a déterminé la concentration résiduelle par la courbe d'étalonnage qui a donné une équation Abs= 0.1387 x Concentration.

II.3.4. Détermination du taux d'élimination du colorant :

Le taux d'élimination du BM est définit comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbé à l'instant t donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$E = \frac{(C0 - Ct)}{C0} * 100 \quad \text{..... (II.4)}$$

E = taux d'élimination de colorant (%).

C_0 = concentration initial de colorant (mg/l)

C_t =concentration a l'instante t (mg/l).

CHAPITRE III

III.1 Caractérisation de la matière première :

III .1.1 Taux d'humidité :

Après séchage pendant 2 h à 105 °C dans l'étuve de 10 g de grains de coquilles d'Amande, la masse mesurée était de 9.56 g. Le taux d'humidité obtenu après calcul représentait seulement 4.4% du poids total des grains de coquilles d'Amande. Ce qui montre que 95.6% du poids est composé de la matière organique et minérale.

III.1.2 Taux de cendre :

La masse de résidu solide restante la calcination d'une masse de 25 g de gains de coquilles d'Amande dans le four à moufle était de 0.375 g. Le taux de cendre en pourcentage calculé après calcination a donné une valeur de 1.5% en masse. Ce qui montre les gains de coquilles calcinés sont composé d'environ de 92.6% de matière organique en masse ce qui est bénéfique pour la valorisation de ce type de déchets.

III.1.3 La masse volumique :

Pour la détermination de masse volumique des gains de coquilles d'Amande on a utilisé la méthode de l'éprouvette au lieu de pycnomètre. Le calcul à donné une masse volumique de 1.25 g/cm^3.

III.2 Caractérisation physico-chimique des charbons actifs utilisés :

III.2.1 Analyse par spectrométrie Infrarouge :

Les spectres IRTF des grains de coquilles d'Amande activés et non activés ont été analysés en utilisant le spectromètre à transformé de Fourier 1720-x, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} et une résolution de 4 cm^{-1}. Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr. Les résultats d'analyse sont présentés ci-dessous.

III.2.1.1 Spectres IRTF de coque d'amande :

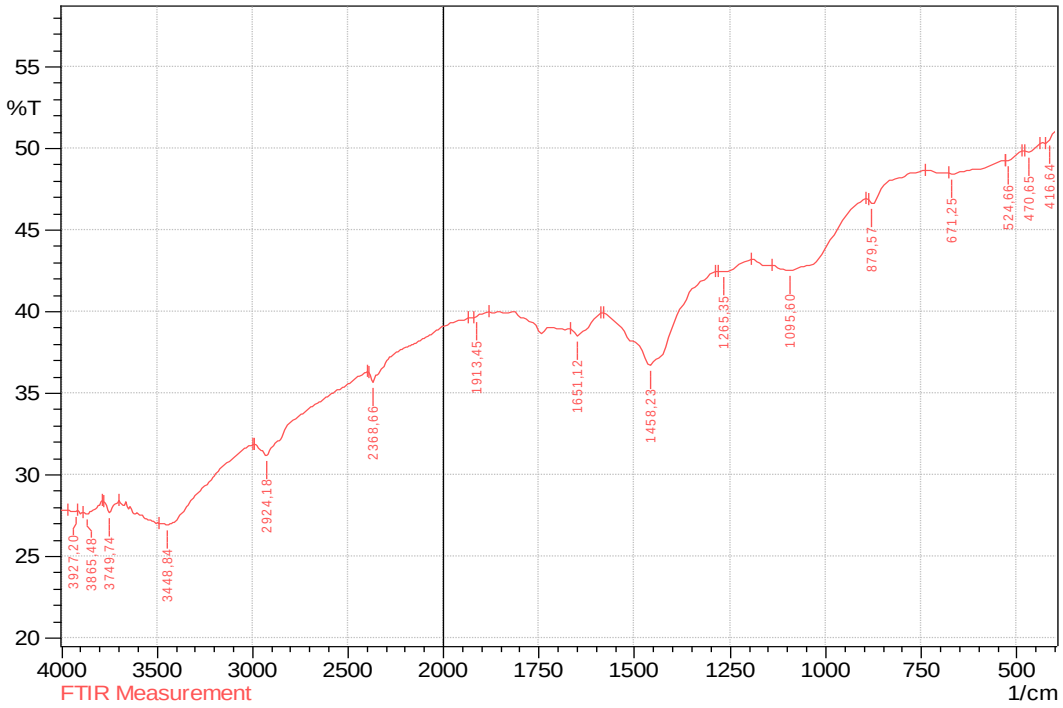


Figure III.1: Spectres IRTF de coque d'amande

III .2.1.2. Spectres IRTF de charbon active voie acide :

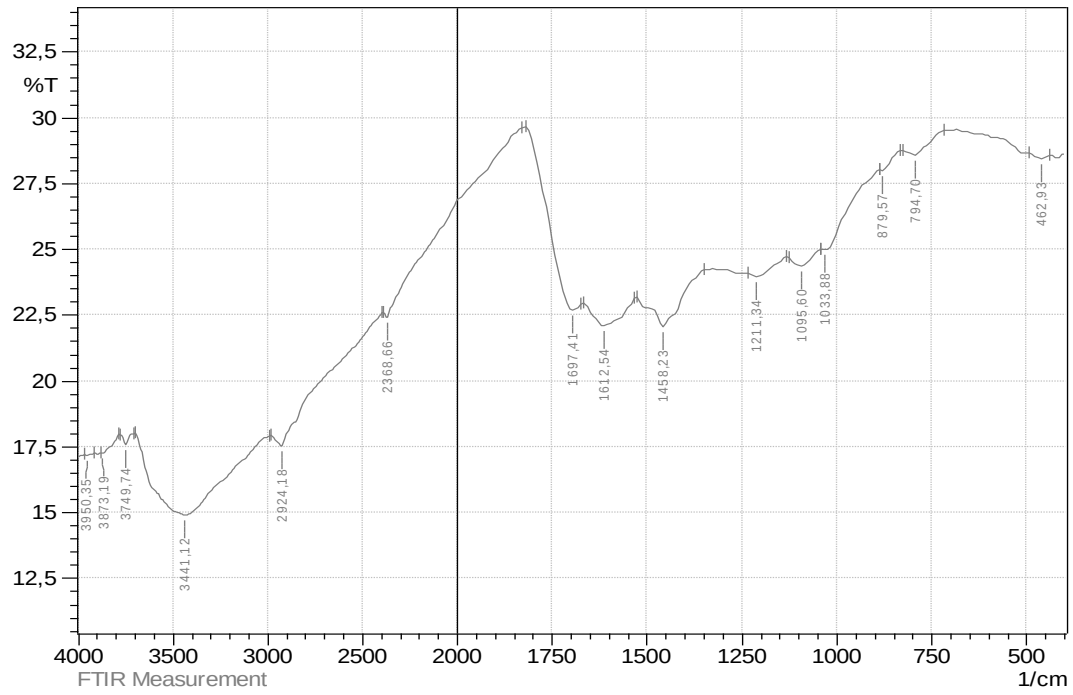


Figure III.2 : Spectres IRTF de charbon active acide

III .2.1.3. Spectres IRTF de charbon active voie basique :

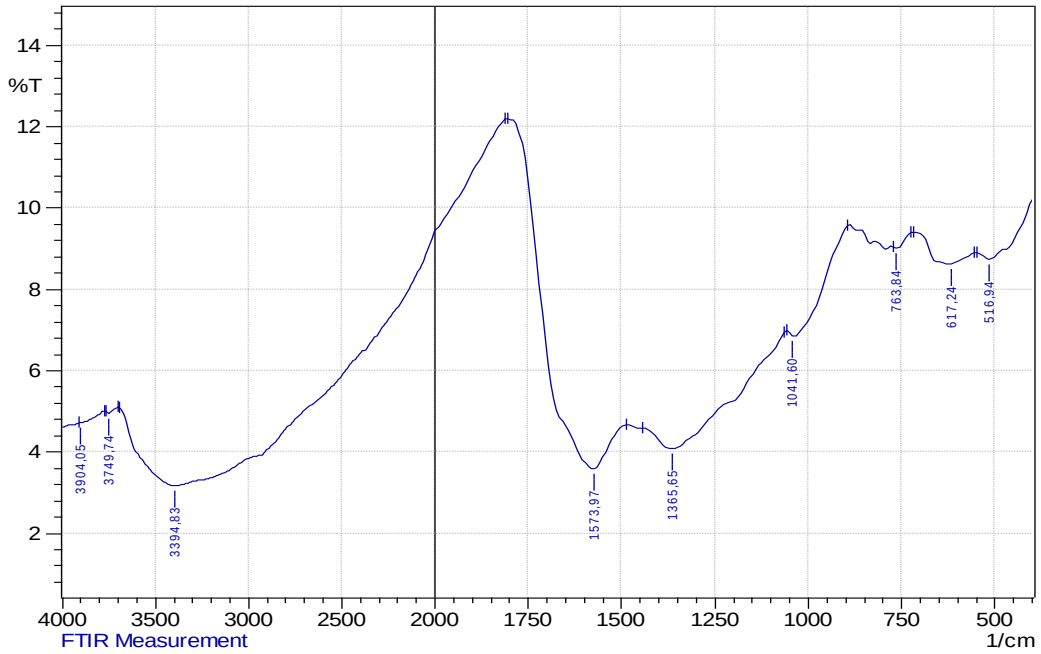


Figure III.3: Spectres IRTF de charbon active basique

III .2.1.4. Spectres IRTF de charbon active par pyrolyse:

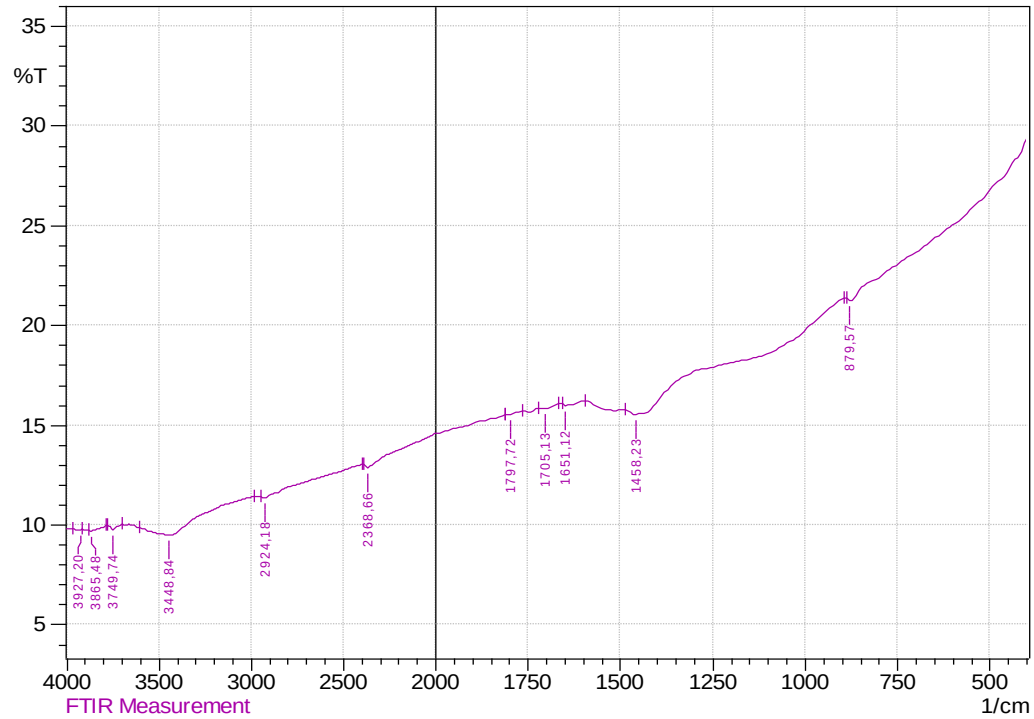


Figure III.4: Spectres IRTF de charbon active par pyrolyse

tableau III.1 : Bandes d'adsorption IRTF de coquille d'amande et trois charbons actifs analysés par IR-TF

Nombre d'onde (cm-1)	**Type de liaison**	**Attribution**
3448.84 3441.12	N-H O-H	Elongation Elongation
2924.16	O-H C-H	Elongation Elongation
1767.72	C-H O-H	Elongation Elongation
1705.13	C=O	Elongation
1697.41	C=O	Elongation
1651.12	O-NO C=O N-H C=N	Elongation Elongation Déformation Déformation
1612.54	C=O	Elongation
1913.45	C=C=C C-H	Elongation déformation
1265.36	C-O O-H $O-NO_2$	Elongation Déformation Elongation
1458.23	CH_2 CH_3	Déformation Déformation
1211.34	C-O	Elongation
1095.6	C-F C-N C-O	Elongation Elongation Elongation
1033.88	C-O	Elongation
879.57	C-H	Déformation
794.7	C-H	déformation
671.25	C-H C-Cl C=C C-H O-H N-H	Déformation Elongation Déformation Déformation Elongation Déformation

Les spectres IR-TF, des grains de coquilles d'amande avant activation, obtenus dans la figure (III.1) montre que ces derniers ont un profil différents des spectres obtenus dans les figures III.2, 3 et 4, après activation chimique et thermique. Globalement dans l'ensemble des spectres obtenus dans la figure III.1 on constate toujours la présence d'une bande à environ 3400 cm^{-1} correspondant à l'élongation des groupements O-H, une autre bande à environ 2924 cm^{-1} relative à l'élongation du groupement C−H qui a été constaté dans les gains avant

activation et après activation acide et thermique mais absente après activation basique. Aussi une bande à 1612,79 correspondant au groupement C=O et une bande à environ 1913.45 cm^{-1} qui est probablement caractéristiques aux élongations des liaisons C=C des oléfines et des aromatiques.

Ces bandes résulteraient de la présence de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine Constituants majeurs de la coquille d'amande.

Les figures III.2, 3 et 4 montrent que les bandes décrites précédemment sont des fois absentent ou moins intenses après traitement thermique et traitement chimique.

III.3 Etude de l'influence des propriétés de l'adsorbant et les conditions opératoires sur l'adsorption du BM :

Cette partie consiste à optimiser l'adsorption de BM sur les différents charbons réalisés en variant à chaque fois le pH, température et la vitesse d'agitation de la solution de BM ainsi que la masse des charbons actifs.

III .3.1 L'effet de pH de solution aqueuse et détermination du temps d'équilibre:

III.3.1.1 L'effet de pH de solution aqueuse absorbé par CA acide :

La figure III.5 présente l'évolution du rendement d'adsorption de BM par CAa en fonction du temps à différents pH de la phase aqueuse.

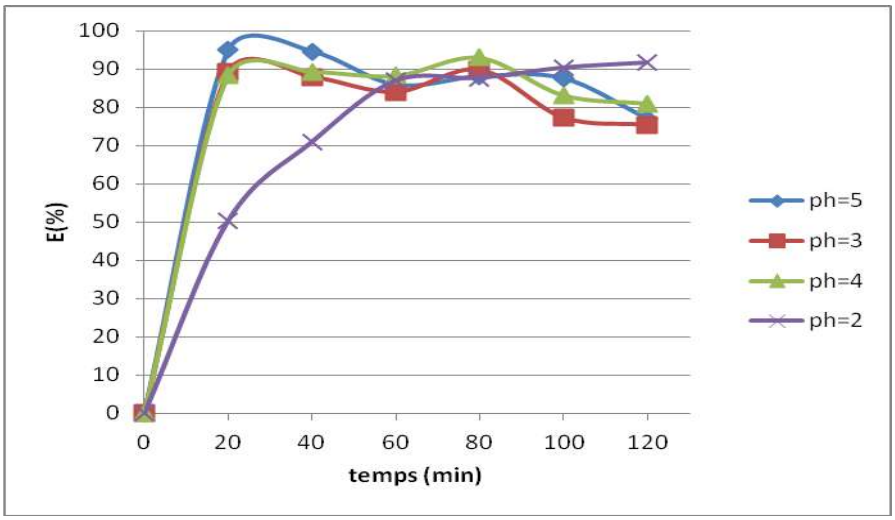


Figure III .5 : Evolution du rendement d'adsorption de BM par CAa en fonction du temps à différents pH de la phase aqueuse.

La figure III.6 présente la variation du rendement d'adsorption de BM en fonction du pH de la phase aqueuse.

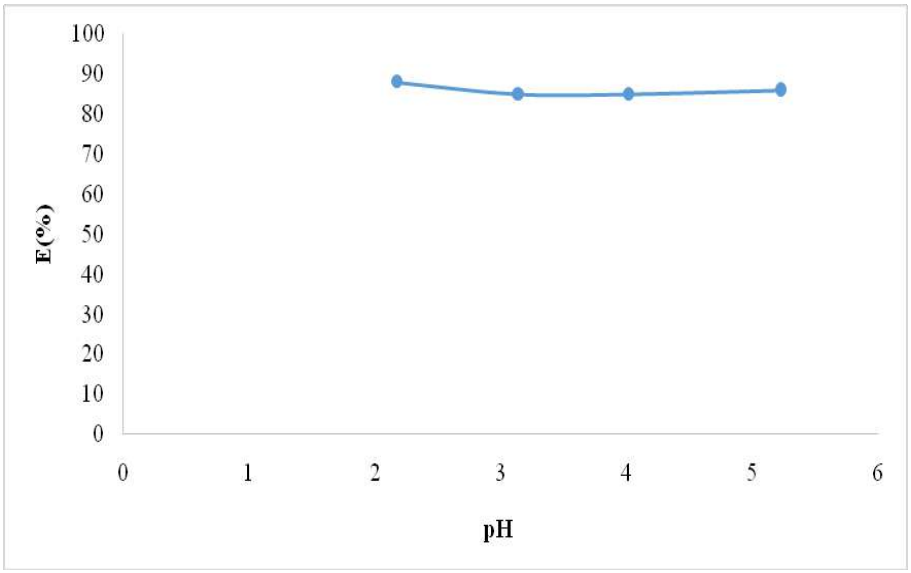


Figure III.6 : variation du rendement d'adsorption de BM en fonction de pH.

D'après la figure III .5 on constate que le rendement d'adsorption de BM à diffèrent pH augmente en fonction de temps d'une manière rapide dans les premières minutes de la réaction (phase 1) puis il d'une façon lente (phase 2).

L'existence des deux phases est due à la forte disponibilité des sites actifs libres dans le CAa au début de la réaction qui devient faibles par la suite jusqu'au bout de l'expérience.

Pour les différents pH étudiés il a été constaté que le rendement atteint son équilibre au bout de 60min de temps de réaction.

Selon la figure III.6, l'étude de l'influence du pH de la solution aqueuse sur le rendement de l'adsorption à montré que la variation de pH initial n'a pas d'influence significatif sur le rendement de la réaction car probablement à des pH très faibles (2.18) les ions H+ n'étaient pas suffisante pour empêcher le BM de s'adsorber sur la surface malgré qu'au début de la réaction était très faible (figure III.5). Les rendements obtenus atteignent une moyenne d'environ 80%.

III .3.1.2 L'effet de pH de solution aqueuse absorbé par CA basique :

La figure III.7 présente l'évolution du rendement d'adsorption de BM par CAb en fonction du temps à différents pH de la phase aqueuse.

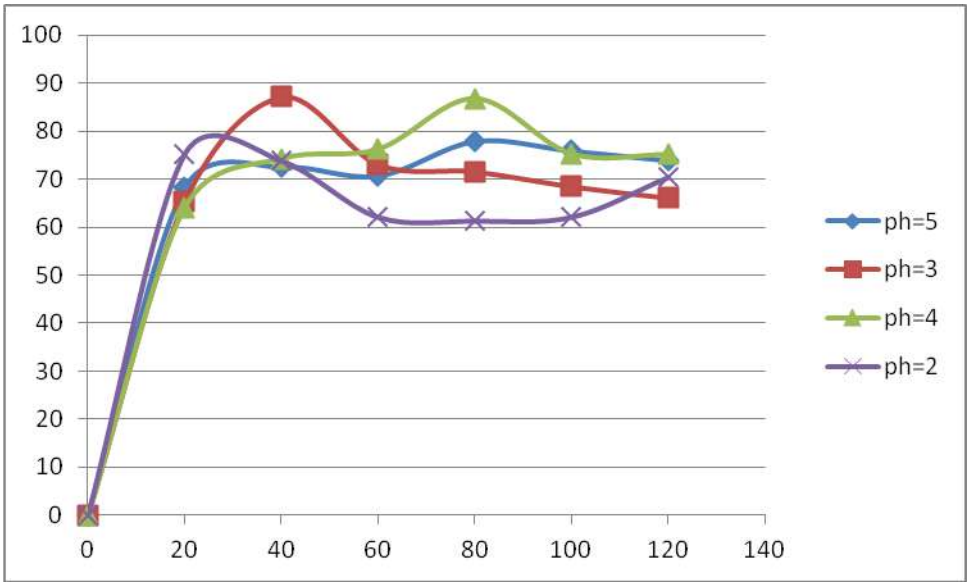


Figure III.7 : Evolution du rendement d'adsorption de BM par CAb en fonction du temps à différents pH de la phase aqueuse.

La figure III.8 présente la variation du rendement d'adsorption de BM en fonction du pH de la phase aqueuse.

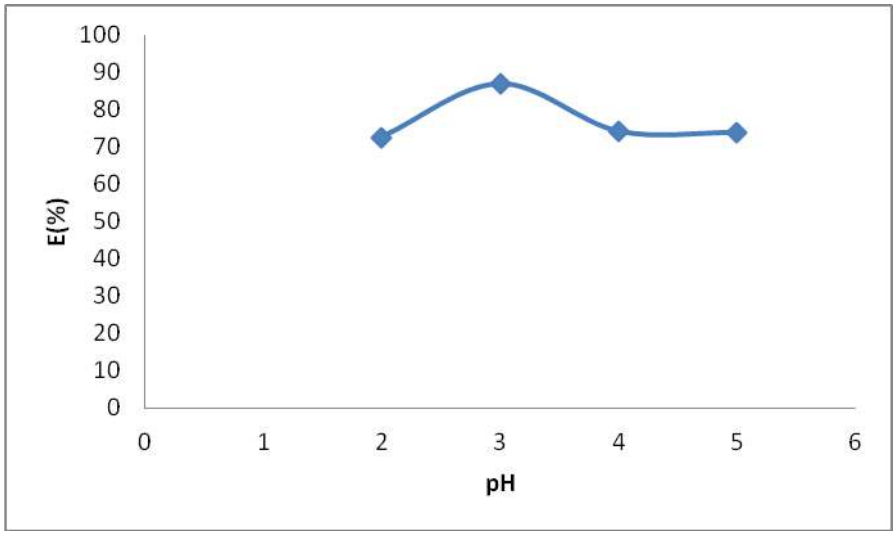


Figure III.8 : variation du rendement d'adsorption en fonction de pH.

D'après la figure III .7 on remarque une première phase avec une évolution rapide du rendement d'adsorption puis une stabilisation du rendement moyen à environ 70% dans une

deuxième phase. Il est constaté que le rendement d'adsorption sur le CAb est moins que celui obtenu sur le CAa.

La présence des deux phases est due principalement à la forte disponibilité des sites actifs libres dans le CAb au début de la réaction qui devient faibles par la suite jusqu'au bout de l'expérience.

Pour les différents pH étudiés on remarque que le rendement d'adsorption est presque similaire à celui trouvé pour le CAa.

Selon la figure III.8, l'étude de l'influence du pH de la solution aqueuse sur le rendement de l'adsorption à montré qu'à des pH très acides (pH =2.18) le rendement de la réaction d'adsorption était très faible. Ce faible rendement est du principalement la présence de fortes concentrations d'ions H+, qui ont entouré (écran) le CAa et empêché le BM de s'adsorber sur la surface du CAa. Ce phénomène a commencé à se disparaitre à partir du pH initial de 4 de la solution aqueuse de BM.

III.3.1.3 L'effet de pH de solution aqueuse absorbé par CA pyrolyse (CAp):

La figure III.9 présente l'évolution du rendement d'adsorption de BM par CAp en fonction du temps à différents pH de la phase aqueuse.

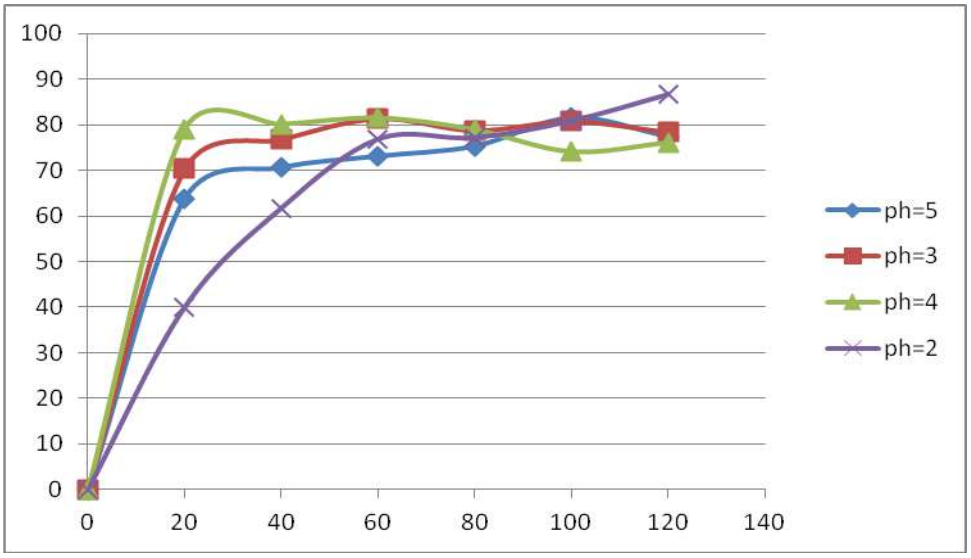


Figure III .9 : Evolution du rendement d'adsorption de BM par CAp en fonction du temps à différents pH de la phase aqueuse.

La figure III.10 présente la variation du rendement d'adsorption de BM en fonction du pH de la phase aqueuse.

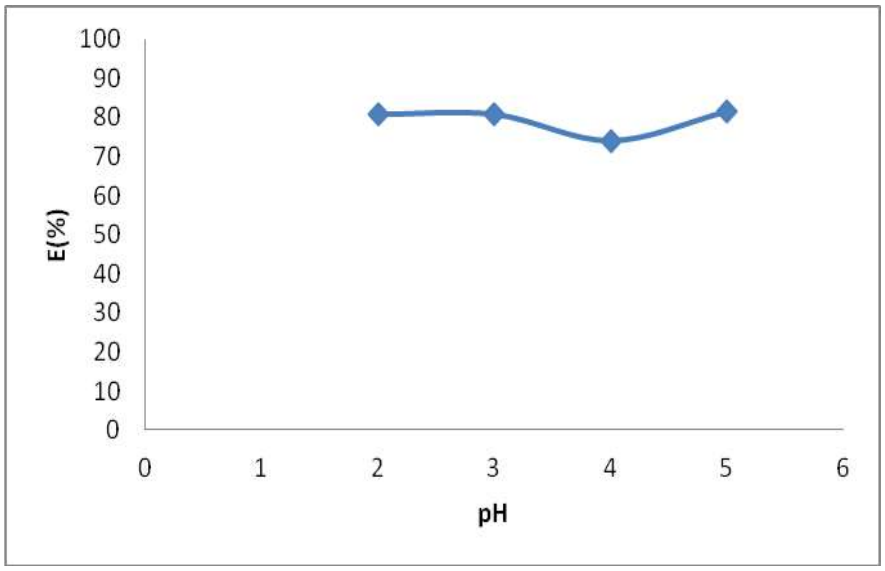


Figure III.10 : variation du rendement d'adsorption en fonction de pH.

D'après la figure III .9 on remarque que le rendement d'adsorption de BM à diffèrent pH augmente dans une première phase très rapidement puis dans la deuxième phase l'adsorption devient lente.

De même que précédemment, l'apparition de ces deux phases sont dues à l'abondance des sites actifs libres dans le CAp au début de la réaction qui de ralentisse d'une manière stable jusqu'à la fin de l'expérience.

Pour les différents pH étudiés il a été constaté que le rendement atteint son équilibre au bout d'un temps d'environ 50 à 60 min de réaction.

Selon la figure III.10, l'étude de l'influence du pH de la solution aqueuse sur le rendement de l'adsorption à montré qu'à des pH très acides (pH =2.18) le rendement de la réaction d'adsorption était légèrement faible. Ce faible rendement est du principalement la présence de fortes concentrations d'ions H+, qui ont entouré (écran) le CAa et empêché le BM de s'adsorber sur la surface du CAa. Ce phénomène a commencé à se disparaitre à partir du pH initial de 4 de la solution aqueuse de BM. Les fluctuations du profil obtenu est du probablement à la précision de l'équipement de mesure.

III.3.1.4 point de charge zéro (pH_{PZC}) :

III.3.1.4.1 point de charge zéro (pH_{PZC}) de CAa :

La figure (III.11) montre le pH_{PZC} de CAa.

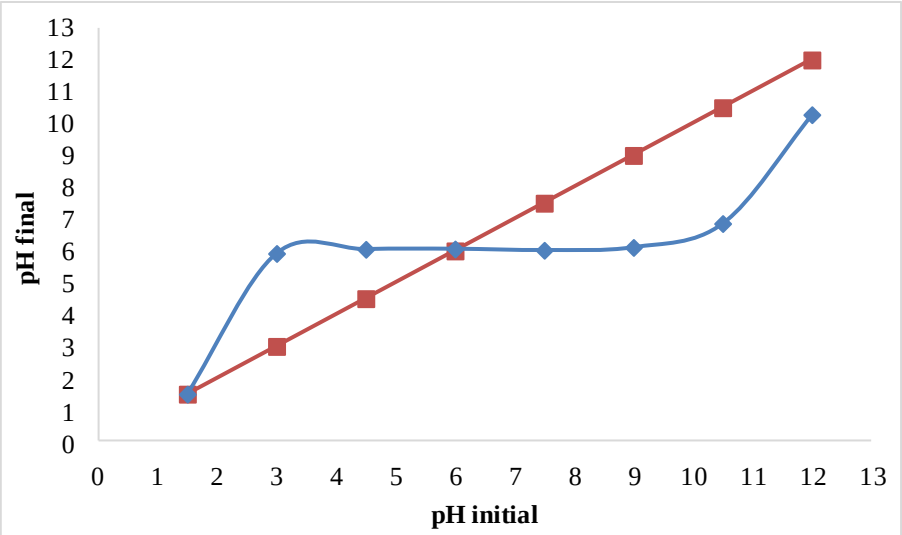


Figure III.11 : le point de charge zéro (pH_{pzc}) de CAa.

III.3.1.4.2 point de charge zéro (pH_{PZC}) de CAb :

La figure (III.12) montre le pH_{PZC} de Cab.

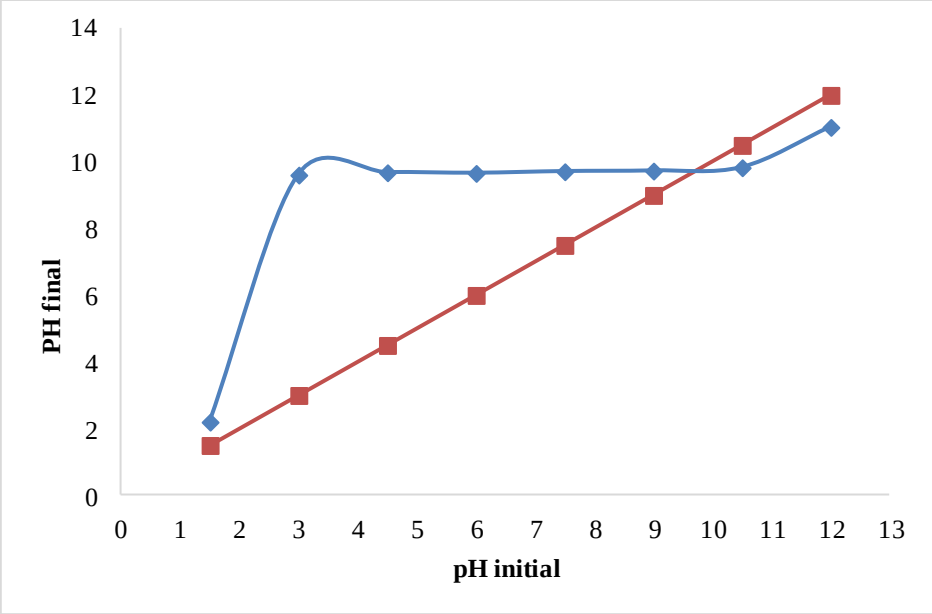


Figure III.12 : le point de charge zéro (pH_{pzc}) de CAb.

III.3.1.4.3 point de charge zéro (pH_{PZC}) de CAp :

La figure (III.13) montre pHPZC de CAp

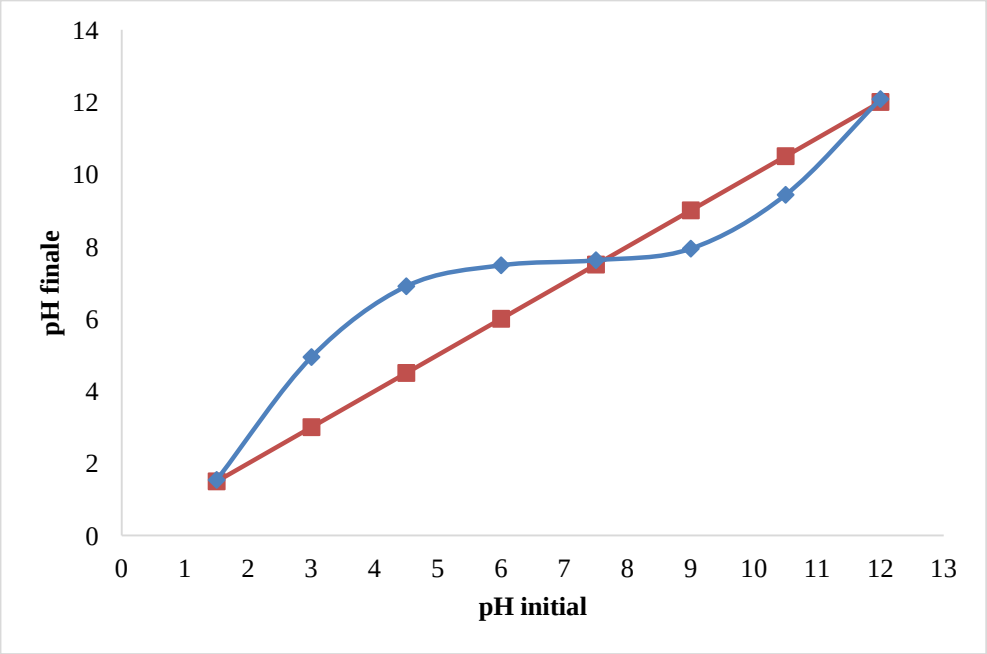


Figure III.13: le point de charge zéro (pH_{pzc}) de CAp.

L'étude des points de charge zéro (pH_{PZC}) des différents charbons activés a pour objectif de connaitre charge globale de la surface de l'adsorbant utilisé : si le pH de la solution est inferieur à la valeur pH_{pzc} la charge global est positive ; par contre si le pH de solution est supérieur à la valeur pH_{pzc} la charge global est négative.

D'après les courbes III.11, 12 et 13 obtenues, les pHpzc de CAa, Cab et CAp sont respectivement 6, 10 et 7.5. Selon la structure du BM, ce colorant est cationique qui a un caractère basique.

III.3.2 L'effet de la masse de CA :

III.3.2.1 L'effet de la masse de CA acide :

Figure III.14 présente la variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes masses de CAa

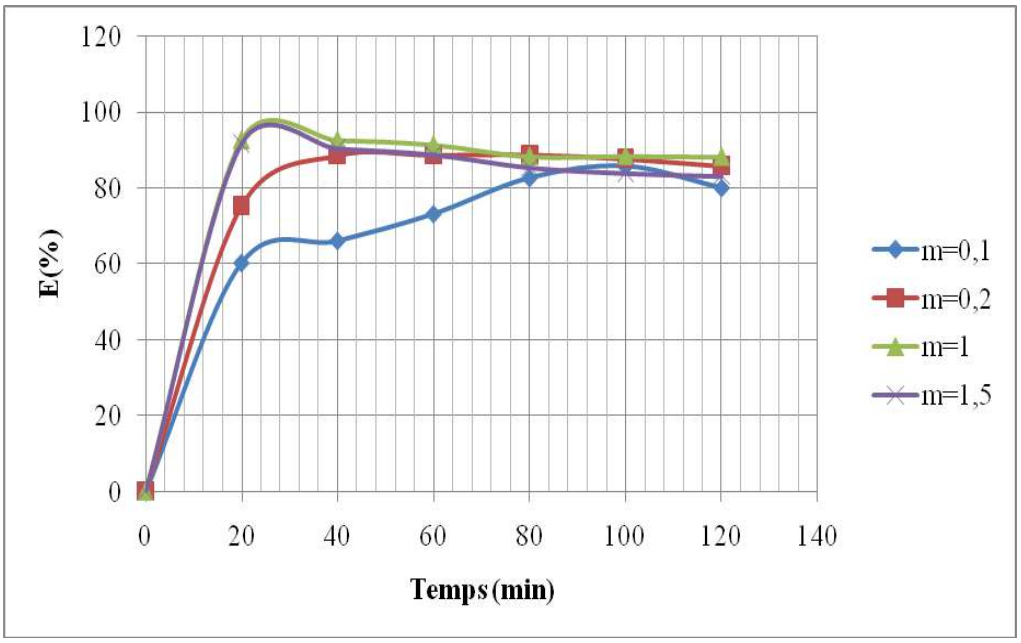


Figure III.14 : Variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes masses de CAa.

III.3.2.2 L'effet de la masse de CA basique :

Figure III.15 présente la variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes masses de CAb

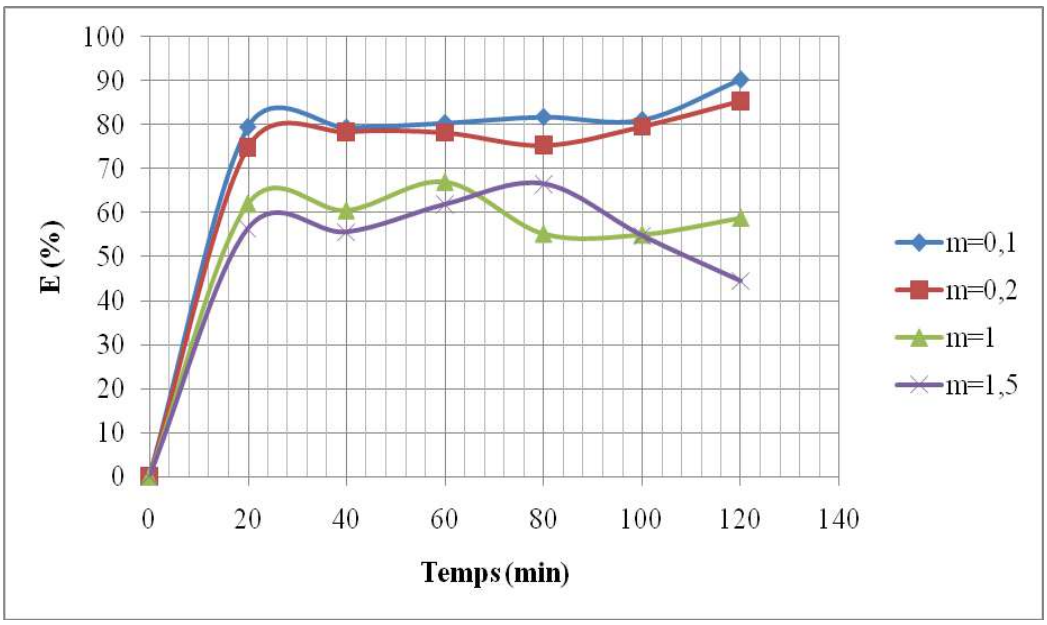


Figure III.15: Variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes masses de CAb.

III.3.2.3 l'effet de la masse de CA pyrolyse :

Figure III.16 présente la variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes masses de CAp

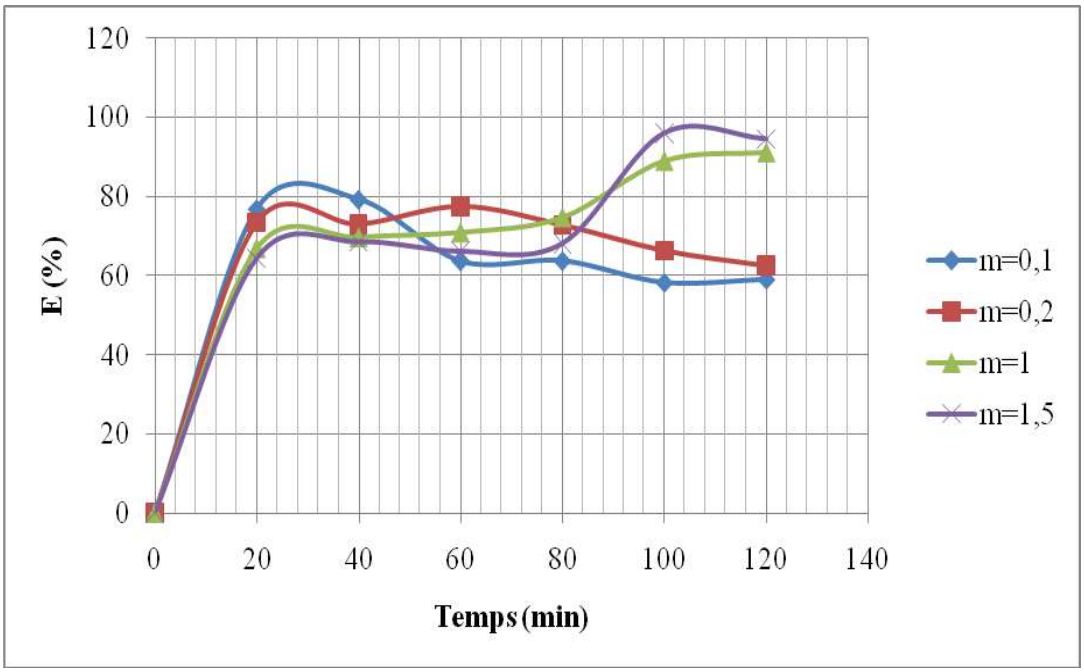


Figure III.16 : Variation du rendement d'adsorption de bleu de méthylène en fonction du temps à différentes masses de CAp.

D'après les résultats obtenus à travers l'étude de l'effet de la masse d'adsorbant de CAa, Cab et Cap il a été constaté que pour le CAa et CAp l'augmentation du rendement d'adsorption de BM était proportionnelle à l'augmentation de la masse des adsorbants acides et pyrolytique. Il est connu qu'en générale qu'une masse élevée d'adsorbant implique une grande surface de contact ou d'échange adsorbant-adsorbat, et par conséquent, un plus grand nombre de site actifs possible. Donc, cette augmentation est due à cause de l'augmentation de la surface de contacte et donc le nombre de sites actifs. En ce qui concerne le Cab on a remarqué l'effet inverse qui est dû probablement à une contamination du Cab avant sans utilisation ou erreur de mesure sur la densité optique.

III.3.3 L'effet de vitesse d'agitation:

III.3.3.1 L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption sur CAa, CAb et CAp :

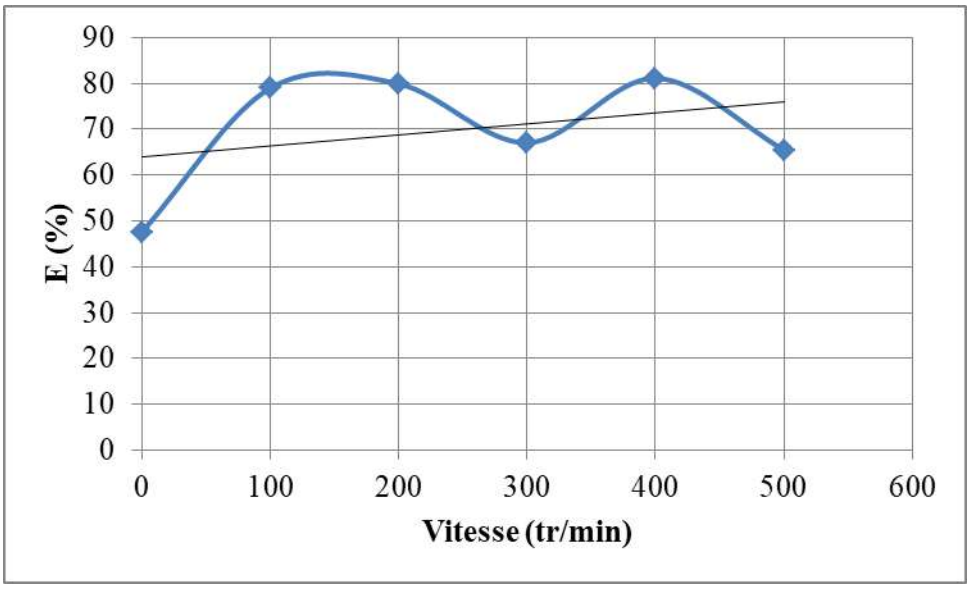


Figure III.17: Effet de la vitesse d'agitation de CAa sur le rendement d'élimination du BM.

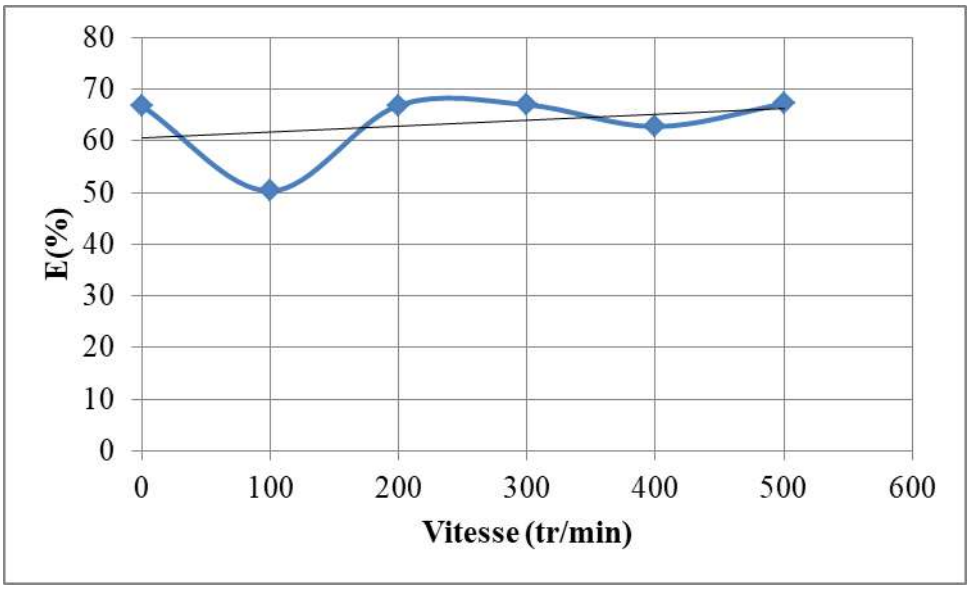


Figure III.18: Effet de la vitesse d'agitation de CAb sur le rendement d'élimination du BM.

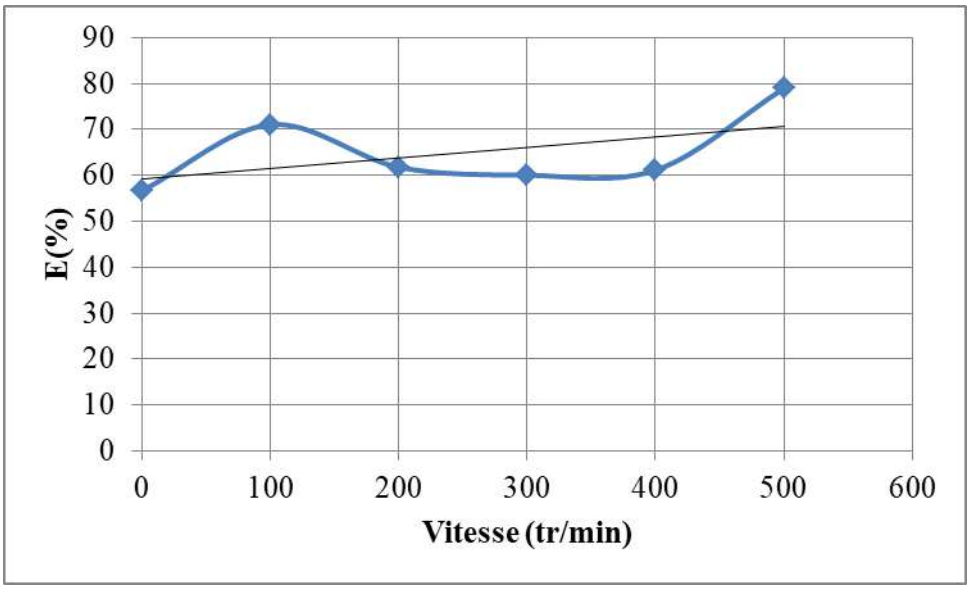


Figure III.19: Effet de la vitesse d'agitation de CAp sur le rendement d'élimination de BM.

La vitesse d'agitation est un paramètre qui joue un rôle très important dans le phénomène d'adsorption. En générale le processus commence par l'adsorption de BM sur les sites qui sont facilement accessibles, puis une diffusion vers les sites moins accessibles qui se fait au fur et à mesure de l'agitation jusqu'à un équilibre d'adsorption.

Selon les résultats obtenus sur les rendements d'élimination des trois charbons actifs étudiés, il a été montré que malgré les fluctuations observées sur l'évolution des rendements d'élimination de BM en fonction de la vitesse d'agitation et qui sont dus probablement aux erreurs de manipulations, on constate que les courbes obtenues ont une tendance qui évolue à chaque fois que la vitesse d'agitation augmente, ce qui explique que l'adsorption de BM augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Il a été aussi constaté que pour les vitesses qui varient entre 200 et 300 tr/min les rendements sont pratiquement inchangés. Les faibles rendements observés pour les faibles vitesses d'agitation sont dues à une dispersion incomplète des grains de CA ce qui a provoqué la diminution de contact entre la surface CA et le BM.

III.3.4 L'effet de la température de solution absorbée :

Selon la disponibilité des charbons actifs préparés, il a été procédé seulement à l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du BM sur CAa.

III.3.4.1 l'effet de la température de solution absorbée par CA acide :

La figure III.20 présente la variation du taux d'adsorption de BM en fonction du temps à différentes température.

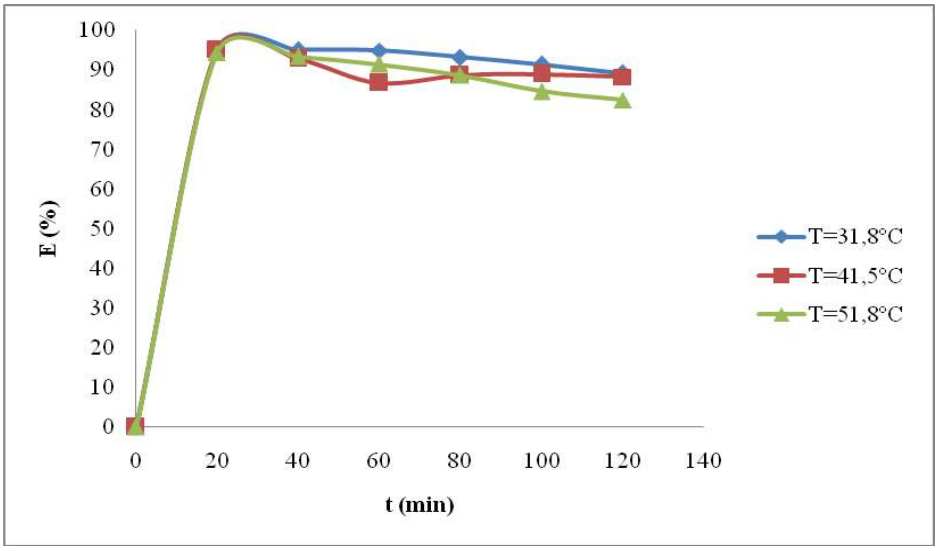


Figure III. 20 : Variation du taux d'adsorption de BM en fonction du temps à différentes température.

La figure III.21 présente l'effet de la température sur le rendement d'élimination de BM sur le CAa.

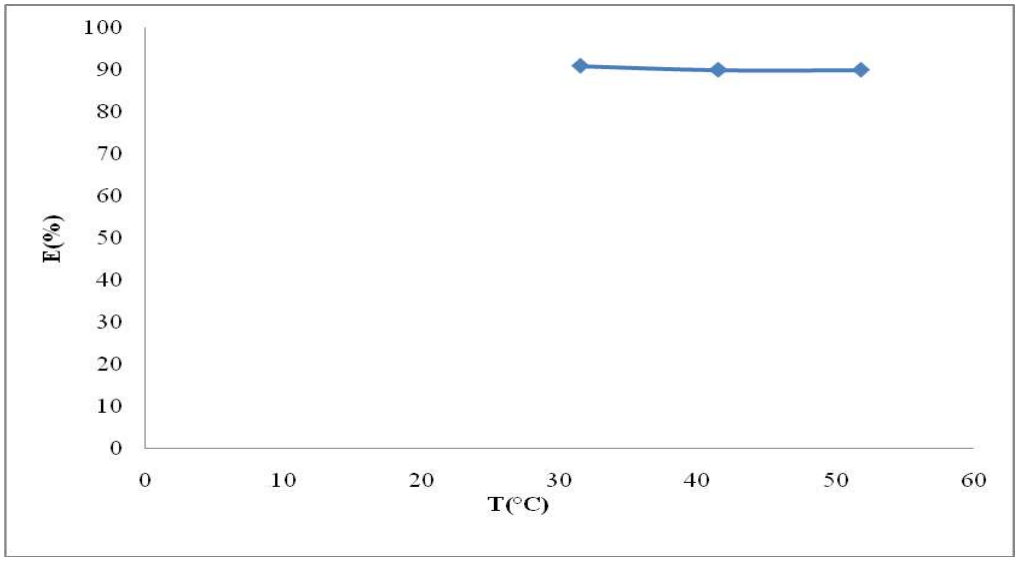


Figure III.21: l'effet de la température sur le rendement d'élimination de BM sur le CAa.

La figure III.21 indique que la température n'a pas vraiment une influence significative sur la quantité de BM adsorbée sur le CAa ; dans cette étude thermodynamique on constate que la température est inutile et donc il faut travailler à une température ambiante.

III.3.5 l'effet concentration BM sur adsorption :

III.3.5.1 l'effet concentration BM sur adsorption par CA acide :

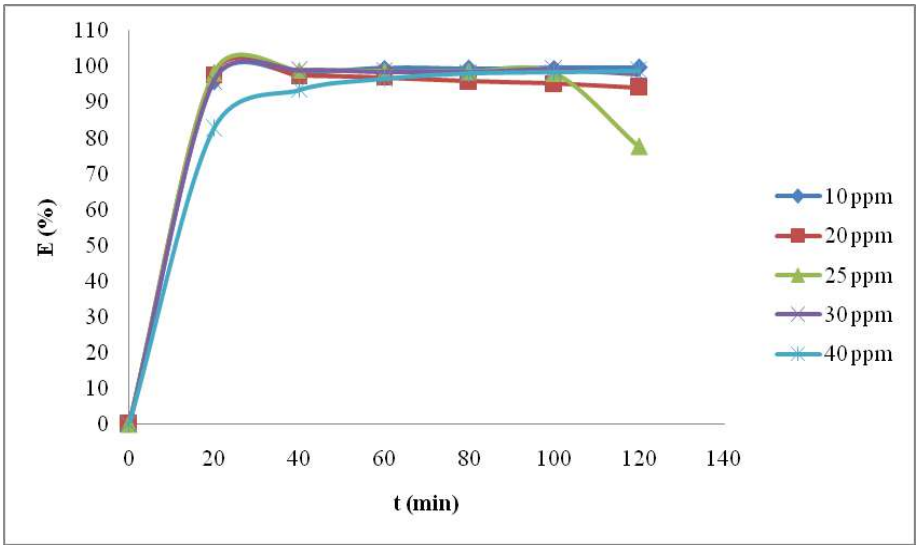


Figure III.22: Variation du taux d'adsorption de BM en fonction du temps à différentes concentration.

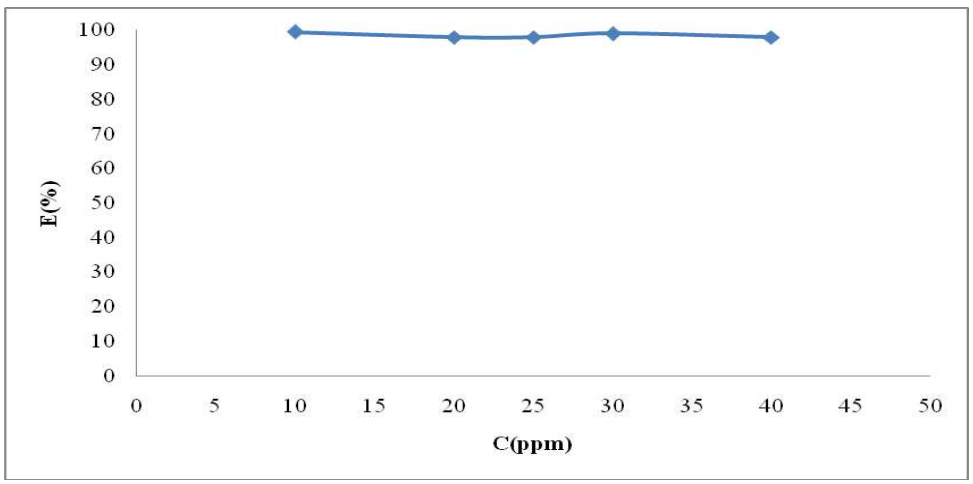


Figure III.23 : Effet de la concentration sur le rendement d'élimination du BM.

En fonction de la disponibilité des charbons actifs préparés il a été procédé à la réalisation de l'étude de l'effet de la concentration de BM seulement sur le CAa. Selon les résultats obtenus et représentés sur les figures (III.22), il a été constaté que pour des faibles concentrations

étudiées nous constatons qu'il n'y a pas une grande variation sur le taux d'adsorption car à la concentration 40 ppm, le CAa présente sur sa surface toujours des sites actifs plus élevés par rapport aux ions de colorant totaux dans la solution et donc tous les ions de BM peuvent être adsorbés par l'adsorbant. Généralement dans les phénomènes d'adsorption le rendement diminue avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbat. Cette diminution peut être expliquée par la saturation des sites actifs de l'adsorbant à un certain seuil de concentration de l'adsorbat.

III.4 L'isotherme d'adsorption :

Pour compléter l'étude de l'adsorption du BM sur le charbon active, on a examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante. Dans cette partie on a utilisé seulement le CAa.

III.4.1 Type d'isotherme d'adsorption :

A fin de déterminer le type d'isotherme d'adsorption, on a représenté graphiquement la quantité de BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre.

Figure III.24 présente l'isotherme d'adsorption de BM sur le CAa

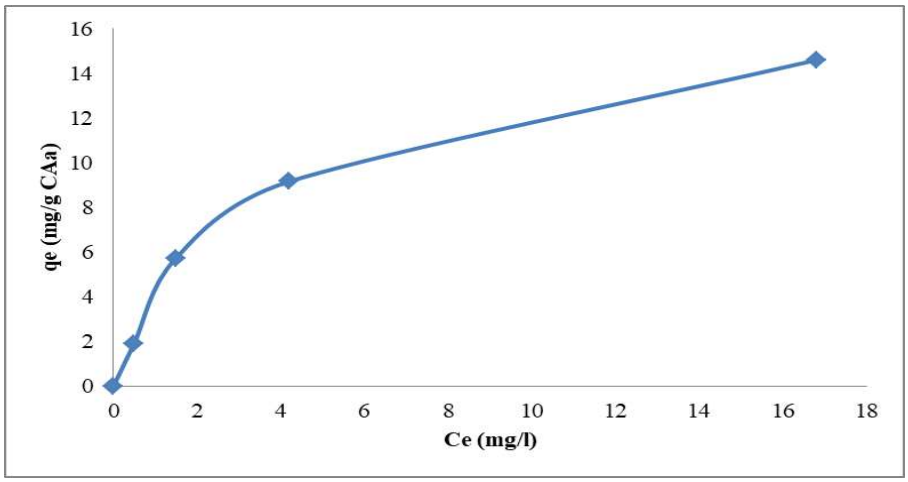


Figure III.24 : Isotherme d'adsorption du BM sur le charbon active acide.

Selon la figure obtenue, on remarque que la capacité d'adsorption augmente d'une manière progressive avec la concentration initiale de BM et ce sans atteindre la saturation. La comparaison du profil obtenu à la classification de Giles et al [84] montre que l'isotherme d'adsorption est de L. Cette forme obtenue correspond à l'isotherme de Langmuir. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules de l'adsorbat forme une monocouche sur la surface de l'adsorbant et que aussi et les molécules de l'adsorbat ne présentent une compétition avec les molécules du solvant pour l'occupation de sites d'adsorption [85].

III.4.1.1 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Dans cette étude on traite la modélisation des résultats d'adsorption en système batch de BM par le charbon active acide. Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

III.4.1.1.1 modèle de Langmuir :

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir de Ce/qe en fonction de Ce est représentée sur la figure III.25 .

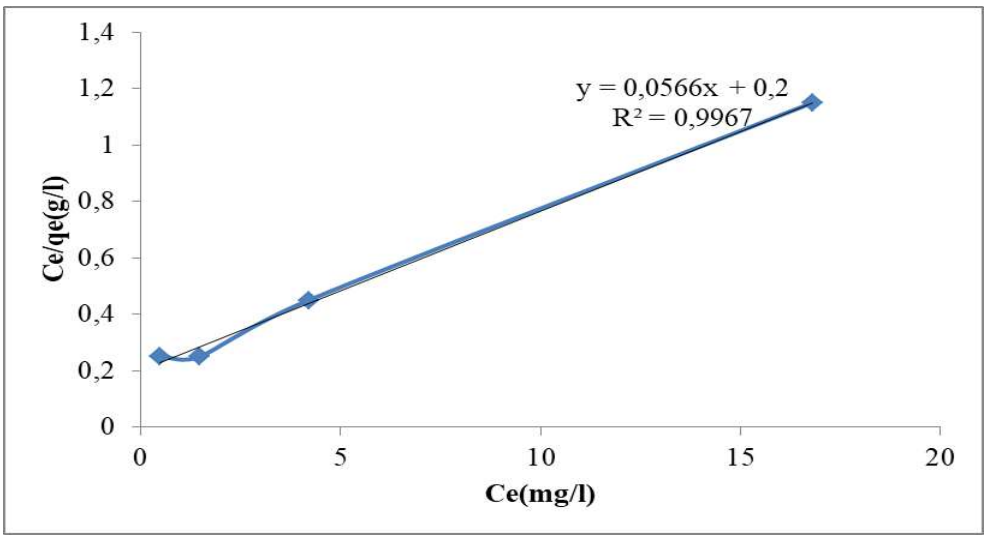


Figure III.25: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

Le tracé de l'équation Ce/qe = f(Ce) a montré une très bonne corrélation entre la Ce/qe et la Ce.

Dans le tableau III.3, nous présentons les différentes constantes et coefficient de corrélation tirés de la courbe de l'isotherme d'adsorption :

Tableau III.2: Constantes et coefficients de corrélations de l'isotherme de Langmuir

La pente	R^2	q_m (mg/g CA)	K_L (l/mg)	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$
0.0566	**0.9967**	**17.66**	**0.28**	**0.26**

Ces résultats confirment l'hypothèse d'une adsorption sur des sites disponibles et éloignés les permettant à cette adsorption de suivre le modèle d'indépendance de sites d'adsorption de Langmuir.

A partir des résultats obtenus on peut conclut que l'adsorption de BM par le CAa suit le modèle de Langmuir. Ceci implique que :

- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule;
- Les sites d'adsorption sont tous énergiquement équivalents ;
- L'adsorption se fait en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

La valeur de R_L est inférieure à 1, donc l'adsorption du colorant sur le CAa est favorable.

III.4.1.1.2 Modèle de Freundlich :

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Freundlich, exploitée sous sa forme linéaire (lnqe = f (lnC)) est représentée sur la figure (III.26).

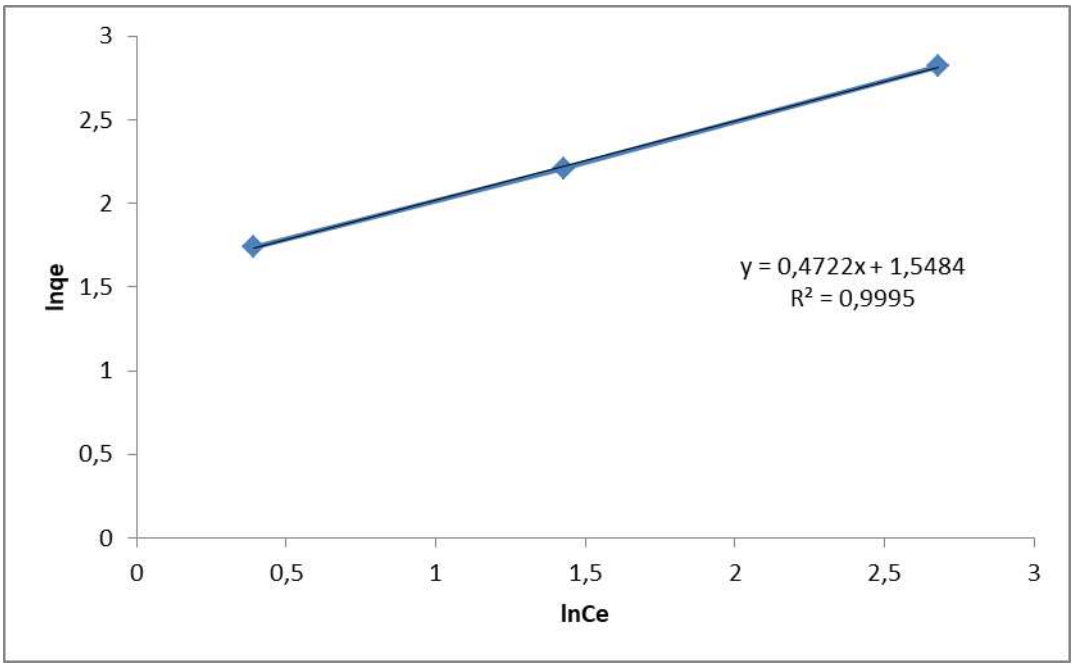


Figure III.26: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

Le tracé de l'équation de Freundlich ln(qe) = f (lnC) a montré une très bonne corrélation avec l'isotherme de Freundlich. Les différentes constantes obtenues sur l'isotherme d'adsorption appliquée sont présentées dans le tableau (III.4).

Une valeur de 1/n comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable. Les valeurs numériques de K_F et de 1/n calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme.

Tableau III.3: Constantes et coefficients de corrélations de l'isotherme de Freundlich

1/n	**R^2**	**K_F**
0.4722	**0.9995**	**4.7**

Le coefficient de corrélation R^2 de modèle de Freundlich est de 0.9995, il est supérieure à celui du modèle de Langmuir (R^2=0.9967). Ceci indique que l'adsorption de colorant BM sur le CAa suit bien le modèle de Freundlich que celui de Langmuir.

III.4.1.2 Modélisation d'ordre de cinétique :

III.4.1.2.1 Modèle du pseudo-premier ordre :

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme :

$$dqt / dt = K1 (qe – qt) \text{ ..... (III.1)}$$

Tableau III.4 : Résultats d'application du modèle de pseudo premier-ordre.

T (min)	20	40	60	80	100
ln (q_e-q_t)	0.14	-0.86	-1.77	-2.8	-3.5

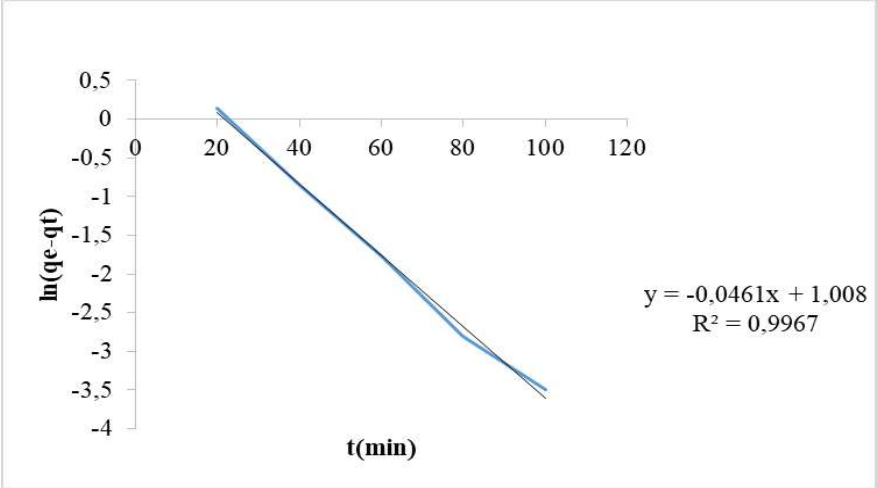


Figure III.27 : Cinétique d'adsorption de BM par CAa modèle de pseudo premier-ordre.

La constante du pseudo-premier ordre a été déterminée par extrapolation du tracé de ln(Qe-Qt) en fonction du temps (t) figure III.27 . Pour la concentration étudiée de 40 ppm, la valeur des quantités adsorbées Qe, la constante de pseudo-premier ordre K_1 et le coefficient de régression R^2 sont données sur le tableau III.5.

tableau III.5: Paramètres cinétique selon le premier ordre.

Qe(mg/g)	**K_1(min^{-1})**	**R^2**
7.9	**0.106**	**0.9967**

III.4.1.2.2 Modèle du pseudo-deuxième ordre :

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme:

$$dqt / dt = K2 (qe – qt) 2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(III.2)}$$

Tableau III.6 : Résultats d'application du modèle de pseudo deuxième-ordre.

T (min)	20	40	60	80	100	120
t/q_t	2.96	5.34	7.76	10.2	12.7	15.18

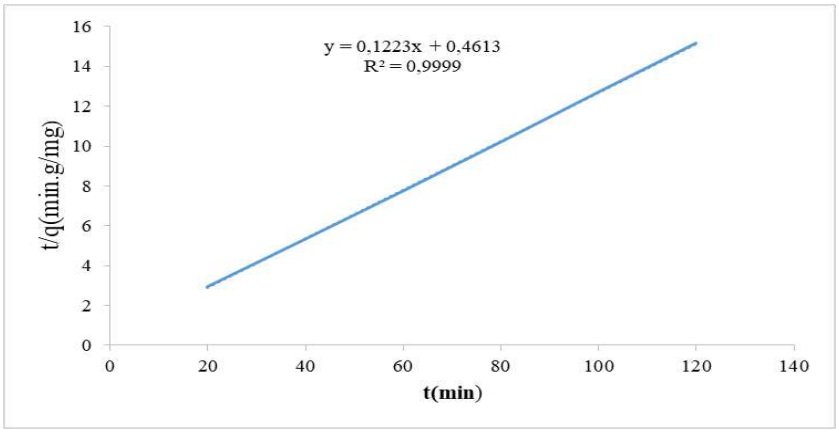


Figure III.28 : Cinétique d'adsorption de BM par CAa modèle de pseudo deuxième-ordre.

Ce résultat montre une variation linéaire de t/Qt en fonction de t. Cette évolution est représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre, la constante de pseudo-premier ordre K_2 et le coefficient de régression R^2 sont données sur le tableau III.7

tableau III.7 : Paramètres cinétique selon le deuxième ordre.

K2(min^{-1})	**R^2**
0.186	**0.999**

Le coefficient de corrélation R^2 de modèle de pseudo deuxième ordre est de 0.9999, il est supérieure à celui du modèle de pseudo premier ordre (R^2=0.9967). Cette observation suggère l'applicabilité du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre sur le processus d'adsorption dans cette étude.

CONCLUSION

Conclusion :

Le but de ce travail était de préparer à partir d'une matière première végétale locale (coquilles d'amande) différents types de charbons actifs et les comparer entre eux par l'étude de l'optimisation de différents paramètres, tels que la masse d'adsorbant, le pH, la vitesse d'agitation, le temps de contact, la concentration initiale de la solution aqueuse et la température , sur la cinétique d'adsorption. La réalisation de l'étude de l'optimisation de ces paramètres a été effectuée en utilisant le Bleu de Méthylène (BM).

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré la possibilité d'obtenir, à partir des coquilles d'amande, des charbons activés par attaque chimique basique (en utilisant KOH), acide (en utilisant H_3PO_4) et par pyrolyse à 700 °C.

L'activation chimique et pyrolytique a été caractérisée par IRTF. Les bandes obtenues dans le spectre les grains de coquilles d'amande avant activation étaient soit absentes ou moins intenses après traitement thermique et traitement chimique, ce qui montre que les grains étaient bien activés.

D'autre part, et en fonction de la disponibilité du CA préparé, l'étude de l'influence de pH initial sur l'adsorption a montré qu'à des pH très faibles, le rendement de l'adsorption est faible par rapport au rendement à des pH neutres. En ce qui concerne l'influence de la masse de CA, il a été constaté que le rendement d'élimination de BM augmente avec l'augmentation de la masse de CA ; par contre pour une masse CA constante les résultats ont montré que le rendement d'adsorption diminue quand la concentration de BM augmente. Ces augmentations est diminutions relatives à la variation de la masse de CA et la concentration de BM sont dues principalement à la disponibilité ou la saturation des sites actifs sur le CA. L'étude de l'influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de BM, a montré que les courbes obtenues ont une tendance qui évolue à chaque fois que la vitesse d'agitation augmente, ce la est du au fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation facilite la diffusion de BM vers les sites moins accessibles.

L'étude de l'isotherme d'adsorption du BM sur le CAa a montré que le modèle de Freundlich décrit mieux le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur le CAa. Le charbon actif

préparé à partir des grains de coquilles d'amande est un biomatériau ayant des capacités d'adsorption intéressantes et il peut être une alternative aux autres supports commerciaux.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

[1] N. Djebbari, A. Benkerrou, 2016. «Préparation et caractérisation des microsphères base de PEEK- WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène ». Mémoire de Master. Université de Bejaia.

[2] Kadrivelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S., (2003) Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. Bioresource Technology,87 (1) ; 129-32.

[3] Jain A.K., Gupta V.K., Bhatnagar A., Suhas, (2003). Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. J. Hazardous Mater., 101, 31-42.

[4] B. Harshavardhan, E. Stanley. Manahan and D.W. Larsen, 'An Actived Carbon Product Prepared fromMilo (Sorghum Vulgare) Grain for Use in Hazardous Waste Gasification by Chem.Char Cocurrent FlowGasification', Chemosphere, Vol. 39, N°1, pp. 23 - 32, 1999.

[5] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk and M. Ince, 'Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Actived Carbon Prepared from Apricot Stone', Bioresource Technology,2005. Vol 96., N°13, pp. 1518 - 1521.

[6] Mbaye ,GUEYE, 2015. Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau. thèse de doctorat: Energie. Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE).

[7] F. Rodriguez-Reinoso. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, Carbon, 1998, 36, 159.

[8] BENMEZIANE Kahina ,2017. LEHLLALI Samira, Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes. thèse de master : génie de l'environnement. université de Bejaia.

[9] https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/charbon/ consulté le 31 mai 2019.

[10] Lalvani, S.B., et al., Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent. Carbon, 1998. 36: p. 1219-1226).

[11] Bansal, M., D. Singh, and V.K. Garg, A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. Journal of Hazardous Materials, 2009. 171(1–3): p. 83-92.

[12] International Union of Pure and Applied Chemistry., methods for the characterization of macroporous materials, Pure & Appl. Chem, 1985, 57, p. 603.

[13] Dubinin M.M., Absorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures Carbon, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim, 1979,17, p.505-506.

[14] D.F. Eaton. Internation, Union of Pure and applied Chemistry, Pure. chem. Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology,,1987. 57 : p. 603.

[15] LADJAL, Naziha. Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. thèse de Magistère: Chimie organique. M'sila : Faculté des sciences Département de chimie, p 19_20.

[16] Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, 1978, p. 241-279.

[17] .Boehm H.P., Chemical identification of surface groups, in Advances in Catalysis, Vol 16, Academic press News-York, 1966, p.179-274.

[18] Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, Chemosphere, 2005, 58, p .1049-1070.

[19] Bansal R.C, Donnet J.B, Stoecki F., Active Carbon, 2nd edition, Marcel Dekker, NewYork, 1988, p.8.

[20] .Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla., Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances, Vol 27, Marcel Dekker, Inc New Yok, Basel, 2000, p.227-405.

[21] Villacanas F, Pereira M.F.R, Orfao J.J.M, Figueiredo J.L., Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, J.Colloid and Interface Science, 2006, 293, p. 128-136.

[22] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, Carbon, 2004, 42, p. 83-94.

[23] Nimali T,1996. Rôle des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène : application à l'oxydation de divers acides carboxiliques, Thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie, Paris VI (France).

[24] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M., Textural and chemical characterization of microporous carbons, Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 76, p. 271-294.

[25] Dabrowski, A,Podkoscielny, P.,Hubicki, Barczak, M,"Adsorption of phenolic compounds by activated carbon",a critical review, chemosphere,58,1049- 1070.,2005.

[26] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M., Textural and chemical characterization of microporous carbons, Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 76, p. 271-294.

[27] Ioannidou O, Zabaniotou A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production- A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11, p.1966-2005.

[38] Daifullah A. A. M, Girgis B. S, Gad H. M. H., A study of the factors affecting the removal of humic acid, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 235, p. 1-10.

[29] Liu M.Y, Tsang D.C.W, Hu J., Adsorption of Methylene Blue and Phenol by Wood Waste Derived Activated Carbon, J.Environmental Engineering-Asce, 2008, 134, p.338-345.

[30] Haimour N.M, Emeish S., Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, Waste Management, 2006,26, p.251-660.

[31] Elena Fernandez I, 2002. Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thése de doctorat, université de neuchatel, (2002).

[32] Wigmans T. Industrial aspects of production and use of activated carbons, Carbon, 1989,27, p.13-22.

[33] Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. Chemosphere, 2004. **56**(5): p. 493-501.

[34] A. Ahmadpour, D.D. Do, The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation.Carbon. 1996,vol.35, n° 12, 1997, p 34, 471.

[35] Byrne C, Nagle D.C., Carbonized wood monoliths-characterization, Carbon, 1997, 35, p.267–273.

[36] FERNANDEZ, E.2002. Etude de la Carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux dures et mous thèse université NEUCHATEL.

[37] Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, 1978, p. 241-279.

[38] Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre.

[39] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron.1980. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. Annales Agronomiques, 31 (4), p 385-427.

[40] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS « Water treatment principals and designs», Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.

[41] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron.1980. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. Annales Agronomiques, 31,p 33-62.

[42] Matson J.S, Mark H.B., Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution, Vol 7, Marcel Dekker, Inc. New york, 1971, p.64 - 68.

[43] Ho Y.S, Ng I.Y, McKay G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents, Purif. Methods, 2000, 29, p. 189-232.

[44] Cook D, Newcombe G, Sztajnbok P., The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, Water Research, 2001, 35, p.1325-1333.

[45] C.E.Chitour, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979).

[46] A. Talidi, «Etude de l'élimination de chrom et de bleu de méthylene en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée «thèse».

[47] **I**. Salam,T.J.Bandoz, «Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon»,jornal of colloid and interface Science 264,37-312.(2005).

[48] M.Begane, «Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption», Annal de chimie paris (2000).

[49] M.A.Slasli, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », thèse doctorat Université de Neuchâte (2002).

[50] **A**. Dabrowski, p.podkoscielny, Z.Hubicki, M.Barczak, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon –a critical review», Chemosphere 58, 1049-1070.(2005).

[51] Slejko F. L, Dekker M., Adsorption technologie: a step by step approach to process evaluation and application, first edition, M.Dekker, New York, 1985, p.37.

[52] 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.

[53] C. Cavalier, M. Gibert, Vivien et P.Lamblin, «Détermination des phénols dans les effluents aqueux» Revue des Sciences de l'Eau, 3 ,19-28. (1984).

[54] G.Limousin, J.-P. Gaudet, L.Charlet, S.Szenknet, V.Barthése, M. Krimissa, «Sorption isotherms: a review on physical bases modelling and measurement », Applied Geochemistry 22 (2007) p 249-275.

[55] F.Rouesac .A. Rouesac, « Analyse chimique, méthodes et technique instrumentales modernes », édition Dunod, Paris (2000).

[56] P. Ribereau –gavon, « les composés phénoliques des végétaux » édition Dunod, Paris (1968).

[57] w.Rudzinski, A. william. Steele, G.Zgrablich, «Equilibria and Dynamic of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces », Publisher: Elsevier Science et Technology Books (1997).

[58] Volesky B., Biosorption process simulation tools, Hydrometallurgy, 2003, 71, p. 179-190.

[59] 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.

[60] Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E., Sorption phenomena in effects on contaminant transport, Water. Research, 1991, 25, p.499-528.

[61] Calvet R, Terce M, Arvieu J.C., Adsorption des pesticides par les sols, Ann. Argon, 1980, 31, p.239-257.

[62] Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, K Svenska Vetenskapsakad Handl, 1898, 24, p. 1.

[63] Ho Y.S, Mckay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, J. Chem. Eng, 1998, 70, p.115-124.

[64] Rodriguez-reinoso F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis ,Carbon, 1998, 36, p.159-175.

[65] Aizppuru A., Biofiltration of a miscture of volatile organic compounds on granular activated carbon, Biotechnology and bioengineering, 2003, 83, p.479-488.

[66] Cui H.S.Q.T, Reese M .A., Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons ,Catalysis Today, 2009, 139,p.274-279.

[67] Demirbas, A., Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. Journal of Hazardous Materials, 2009. **167**(1–3): p. 1-9.

[68] Dégremont., Memento technique de l'eau, 9ème Edition, Lavoisier,Paris, 1989, p.592.

[69] Park G, Lee J, Ryu J, Hyung J., Effect of two-step surface modifications of activated carbon on the adsorption characteristics of metal ions in wastewater I. Equilibrium and batch adsorption, Carbon Science, 2002, 3, p. 219-225.

[70] Gu Z, Fang J, Deng., Preparation and Evaluation of GAC-Based Iron Containing Adsorbents forA rsenic Removal, Environ. Sci. Technol, 2005, 39, p. 3833-3843.

[71] Dégremont., Memento technique de l'eau, 9ème Edition, La voisier, Paris, 1989, p.592.

[72] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: «Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. Chemical Engineering Journal» 162 , 250–256.(2010).

[73] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials» 164, 53–60. (2009)

[74] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: «Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue». Journal of Quantum Information Science 1, 69-72.(2011).

[75]: P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimic Acta Part» A 64, 693–697.(2006).

[76] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: «Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite laponite b, and barasym in aqueous suspension » Clays and Clay Minerals 36,214- 224.(1988)

[77] P. Barriot,V. Danel : «Intoxications aigues en réanimation; Groupe liaisons S.A» 2ème édition (1999).

[78] J.J. Lefrère; Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext (2000).

[79] P. Barriot,V. Danel : «Intoxications aigues en réanimation; Groupe liaisons S.A» 2ème édition (1999).

[80] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: «Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies.» Chemical Engineering Journal 171,1246-1252. (2011)

[81] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials» 164, 53–60. (2009).

[82] Giles C.H, Smith D, Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, J.Colloid Interface Science, 1974, 47, p .755–765.

[84] H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R.Mosrati.«Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement». Journal of Water Science 24,209-238. (2011).

[85] Sophi**e** De Reguardati et William Barthe. «Les colorants organiques utilisés en teinturerie». Museum National d'Histoire Naturelle (2012).