

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MHAMED BOUGARA BOUMERDES



FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE DE DOCTORAT

Présenté Par

SIDI MOHAMED MESSABIH

EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLOME DE **DOCTORAT**
EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie de l'Environnement

TITRE

**TRAITEMENT DES POLLUANTS ORGANIQUES EN MILIEUX
AQUEUX PAR ADSORPTION SUR LE CHARBON ACTIF
DE LA FERULA**

Devant le jury composé de :

Mr CHEKNANE Benamar	Professeur (USDB1)	Président
Mr BENRACHEDI Khaled	Professeur (UMBB)	Directeur de thèse
Mr AOUJ Salaheddine	MCA (USDB1)	Examineur
Mr MOUFFOK Benali	Professeur (UDLSBA)	Examineur
Mr AKSAS Hammouche	MCA (UMBB)	Examineur
Mr MESSAOUD-BOUREGHDA Mohamed Zine	MCA (UMBB)	Examineur
Mr LOUHAB Krim	Professeur (UMBB)	Invité

Remerciement

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la santé, la volonté et la force pour survivre, ainsi que le courage pour dépasser toutes les difficultés et pour parvenir à réaliser ce modeste travail.

*Je voudrais remercier tout particulièrement mon directeur de thèse le professeur **KHALED BENRACHEDI** pour la confiance qu'il m'a fait en acceptant la direction de ce travail, puis pour m'avoir dirigé, sans jamais cesser de m'encourager, en partageant ses connaissances. Je le remercie pour tout l'aide qu'il m'a apporté durant toutes les étapes de ce travail et de m'avoir tant appris au cours de ma thèse. J'exprime ma gratitude au docteur **M. MESSAOUD-BOUREGHDA**, directeur du laboratoire de technologie alimentaire de l'université M'hamed Bougara de Boumerdes, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour les conseils stimulants que j'ai pu recevoir de sa part. Je remercie infiniment le professeur **B. CHEKNANE**, de l'université Saad Dahlab de Blida pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de juger et de présider le jury de cette thèse de doctorat. J'adresse mes sincères remerciements au docteur **S. AOUDJ**, de l'université Saad Dahlab de Blida, de me faire l'honneur de participer à mon jury de thèse. J'adresse mes remerciements respectueux au professeur **B. MOUFFOK**, de l'université djillali liabès de sidi bel abbès, de me faire l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je remercie vivement le docteur **H. AKSAS**, chef de département de génie des procédés à l'université M'hamed Bougara de Boumerdès, d'avoir accepté d'être membre de jury. J'exprime aussi ma gratitude au professeur **K. LOUHAB** d'avoir accepté l'invitation à ce jury. Je dédie mon modeste travail à : mon très cher père, ma très chère mère, qui m'ont permis de faire des études et qui m'ont donné grâce à leur éducation et leur amour, mon agréable épouse, mes enfants, mes frères, mes sœurs et mes amis. Mes infiniment remerciements et tous mes meilleurs vœux à mes très chers parents et l'ensemble de ma famille.*

ملخص

هذه الدراسة مخصصة لتحضير مسحوق الفحم المنشط من نبات فيرولا شائعة المحصودة في سفوح التلال في ولاية تيبازة في شمال الجزائر. تم تشريب المادة النباتية باستخدام حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) بنسبتي تنشيط للحصول على فحمين نشطين من الفيرولا (CAF1, CAF2). ثم تم التفحيم في فرن عند 550 درجة مئوية. أظهرت النتائج المتحصل عليها عن طريق التحاليل للميزات السطحية للفحمين النشطين وجود مسامية عالية ومساحة تساوي $593 \text{ m}^2/\text{g}$ و $1403 \text{ m}^2/\text{g}$. كشفت تطبيقات امتزاز الأصباغ الأزرق الميتلان والأحمر المحايد على الفحمين النشطين، في وسط مائي، قدرة امتزاز مهمة وأظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتصاص تلقائية وممتصة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: فيرولا; الفحم المنشط; الأصباغ; الامتزاز،

RESUME

Cette étude est consacrée à la préparation d'un charbon actif en poudre à partir des tiges broyées de la Ferula communis récoltées dans les coteaux de la wilaya de Tipaza au nord de l'Algérie. La matière végétale a été imprégnée à l'acide phosphorique (H_3PO_4) en utilisant deux rapports d'activation pour obtenir deux charbons actifs de la Ferula (CAF1 , CAF2), puis carbonisée à 550°C dans un four à moufle. Les résultats obtenus par caractérisation des matériaux adsorbants ont montré une importante porosité et une surface spécifique de $593 \text{ m}^2/\text{g}$ et $1403 \text{ m}^2/\text{g}$. Les applications de l'adsorption des colorants cationiques du bleu de méthylène et du rouge neutre sur les charbons actifs élaborés, dans un milieu aqueux, ont révélé une capacité d'élimination de l'adsorbat assez importante. L'étude thermodynamique a montré que le processus de l'adsorption est spontané et endothermique.

Mots-clés : Ferula Communis; Charbon Actif; Colorants; Adsorption.

ABSTRACT

This study is devoted to the preparation of activated charcoal powder from the crushed stems of Ferula communis harvested in the hillsides of the Tipaza province in northern Algeria. The plant material was impregnated with phosphoric acid (H_3PO_4) using two activation ratios to obtain two activated charcoal of the Ferula (CAF1, CAF2), and then carbonized at 550°C in a muffle furnace. The results obtained by characterization of the adsorbent materials showed a high porosity and a specific surface of $593 \text{ m}^2/\text{g}$ and $1403 \text{ m}^2/\text{g}$. The applications of the adsorption of the cationic dyes of methylene blue and neutral red on the prepared activated carbons, in an aqueous medium, revealed a high adsorbate removal capacity. The thermodynamic study has shown that the adsorption process is spontaneous and endothermic.

Keywords: Ferula Communis; Activated Coal; Dyes; Adsorption.

Sommaire

Avant-propos

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I Les colorants	7
I.1 Généralités	7
I.2 Classification des colorants	8
I.3 Les colorants cationiques	10
I.4 Classification des colorants cationiques	12
I.4.1 Colorants avec une charge positive délocalisée (formes de résonance).....	12
I.4.2 Colorants avec une charge positive localisée	12
I.5 Propriétés physico – chimiques des colorants étudiés	13
I.6 Les adsorbants carbonés	15
I.6.1 Les matériaux à base de carbone	15
I.6.2 Le charbon actif	16
I.6.3 Préparation et origine	17
I.6.4 Ferula communis	18
I.6.5 Activation physique	18
I.6.6 Activation chimique	19

I.6.6.1 Activation chimique par le chlorure de zinc ($ZnCl_2$)	19
I.6.6.2 Activation chimique par l'hydroxyde de potassium (KOH)	20
I.6.6.3 Activation chimique par l'acide phosphorique (H_3PO_4)	21
I.7 Phénomène d'adsorption	23
I.7.1 Historique	23
I.7.2 Définition	23
I.7.3 Paramètres affectant l'adsorption	25
I.7.4 Types d'adsorption	25
I.8 Cinétiques d'adsorption	26
I.8.1 Introduction	26
I.8.2 Calcul de la capacité d'adsorption	27
I.8.3 Modèles cinétiques	28
I.8.4 Isothermes d'adsorption	29
I.9 Classification des isothermes d'adsorption	31
I.9.1 Classification de Giles	31
I.9.2 Classification de l'IUPAC	32
I.9.3 Théorie de l'adsorption de Langmuir	33
I.9.4 Théorie de l'adsorption de BET (Brunauer, Emmett et Teller)	34
I.9.5 Calcul de la surface spécifique	35
I.10 Paramètres thermodynamiques	35
Références bibliographiques du chapitre I	37

Chapitre II : matériel et méthodes

II Introduction	48
II.1 Précurseur végétal	48
II.1.1 Préparation de la matière végétale	48
II.1.2 Activation avec l'acide phosphorique	49
II.2 Caractérisation de l'adsorbant	50
II.2.1 La teneur en humidité	51
II.2.2 Le taux de cendre	51
II.2.3 Indice d'iode	51
II.2.4 Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC})	52
II.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)	53
II.2.6 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	53
II.2.7 Analyse de surface des matériaux adsorbants	54
II.2.7.1 Méthode de caractérisation	54
II.2.7.2 Analyse texturales par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie des rayonnements X à dispersion d'énergie (EDS).....	54
II.3 Méthodologie des essais d'élimination des colorants	54
II.3.1 Effet de la masse initiale d'adsorbant sur l'adsorption du BM et du RN	55
II.3.2 Effet du pH de la solution colorée sur l'adsorption du BM et du RN	55
II.3.3 Cinétique d'adsorption du BM et du RN	55
II.3.4 Isothermes d'adsorption du BM et du RN	55
II.3.5 Effet de la température sur l'adsorption du BM et du RN	56
Références bibliographiques du chapitre II	57

Chapitre III : Résultats et discussion

III Introduction	59
III.1 Caractérisations des colorants	59
III.1.1 Spectre d'absorption des colorants en UV-Visible	60
III.1.2 Courbes d'étalonnage	61
III.2 Caractérisation des charbons actifs (CAF1 et CAF2)	61
III.2.1 Détermination de l'indice d'iode, la teneur en cendres et d'humidité	61
III.2.2 Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC})	62
III.2.3 Caractérisation par analyse thermogravimétrique ATG	63
III.2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge	65
III.2.5 Analyse de surface des charbons actifs CAF1 et CAF2	67
III.2.5.1 Détermination de la surface spécifique	67
III.2.5.2 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS)	69
III.3 Etude de l'élimination des colorants (BM) et (RN)	75
III.3.1 Influence de la masse de l'adsorbant	75
III.3.2 Influence du pH de la solution colorée	76
III.3.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants	78
III.3.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption	80
III.3.4.1 Le modèle de pseudo premier ordre	80
III.3.4.2 Le modèle pseudo-second-ordre	81
III.3.4.3 Le modèle de diffusion intra-particule	82
III.3.5 Isothermes d'adsorptions	85
III.3.6 Modélisation d'isotherme d'adsorption	87
III.3.6.1 Modèle de Langmuir	88

III.3.6.2 Modèle de Freundlich	89
III.3.7 Influence de la température	91
III.4 Conclusion	93
Références bibliographiques du chapitre III	95
Conclusion générale	98
Annexes	101

Liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique

AWWA : Association américaine des ouvrages hydrauliques (American Water Works Association)

B.E.T. : Théorie de Brunauer, Emmett et Teller

BM : Bleu de méthylène

C.A.S. : Société américaine de chimie

C.I. : Index des couleurs

CAF : Charbon actif de la Ferula

C₀ : Concentration initiale

C_e : Concentration à l'équilibre

CFSA : Charbon de la Ferula sans activation

CAF : Charbon actif de la Ferula

cal : Calculé

DO : Densité optique

exp : Expérimentale

EDX : Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

g : Gramme

h : Heure

IUPAC : Union International de chimie pure et appliquée

K_L : Constante de Langmuir

K_F : Constante de Freundlich

L : litre

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

min : Minute

N_A : Nombre d'Avogadro

PZC : Point de charge zéro

P : pression

Q ou **q** : Quantité adsorbée

Q_e ou **q_e** : Quantité adsorbée à l'équilibre

Q_{max} ou **q_{max}** : Quantité maximale adsorbée

RN : Rouge neutre

S : Surface

Tr/min : Tour par minute

théo : Théorique

UV-Visible : Spectroscopie ultra violette et visible

λ_{max} : Longueur d'onde d'absorption maximale

λ : Longueur d'onde d'absorption

Liste des figures

Figure I.1 : Exemple de chromophore et d'auxochrome dans une structure colorante	8
Figure I.2 : Les premiers colorants basiques synthétiques	10
Figure I.3 : Les différents anions des colorants cationiques	11
Figure I.4 : Exemple de colorants avec une charge positive délocalisée	12
Figure I.5 : Exemple de colorants avec une charge positive localisée	13
Figure I.6 : Structure chimique du colorant rouge basique 5	13
Figure I.7 : Structure chimique du colorant bleu basique 9	14
Figure I.8 : Variétés allotropiques du carbone	16
Figure I.9 : Une représentation schématique de la structure du charbon actif modèle de feuille de papier froissé	17
Figure I.10 : Les différentes formes de charbon actif	17
Figure I.11 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	24
Figure I.12 : Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant	24
Figure I.13 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain	27
Figure I.14 : Classification des types d'isothermes d'adsorption d'après Giles	31
Figure I.15 : Classification des isothermes selon Brunauer	32
Figure I.16 : Adsorption de molécules selon l'approche de Langmuir	34
Figure I.17 : Adsorption de molécules selon l'approche de BET	35
Figure II.1 : La plante Ferula	49
Figure II.2 : Les tiges séchées	49
Figure II.3 : Les tiges broyées	49

Figure II.4 : Lavage à l'eau distillée	49
Figure II.5 : Les parcelles séchées	49
Figure II.6 : Activation à l'acide Phosphorique	49
Figure II.7 : Les parcelles séchées après activation, four de carbonisation et le charbon actif	50
Figure II.8 : Lavage du charbon	50
Figure II.9 : Tamiseuse	50
Figure III.1 : Spectres d'absorption en UV-visible du bleu de méthylène et rouge neutre ...	60
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du BM au maximum d'absorption à pH = 6	61
Figure III.3 : Courbes d'étalonnage du RN au maximum d'absorption à pH = 3, 5, 6.3 et 6.7	61
Figure III.4 : Le point de charge zéro (pH _{PZC}) des adsorbants	63
Figure III.5 : Analyse thermique (ATG/DTG) sous air pour les charbons actifs CAF1 et CAF2	64
Figure III.6 : Spectres FTIR des charbons actifs de la Ferula CAF1 et CAF2 et du charbon de la Ferula sans activation (CFSA)	66
Figure III.7 : L'isotherme d'adsorption et désorption de l'azote N ₂ sur les charbons actifs de la CAF1 et CAF2	67
Figure III.8 : Application du modèle d'isotherme de BET de l'adsorption de l'azote N ₂ sur le charbons actifs de la Ferula CAF1 et CAF2	68
Figure III.9 : Application du modèle d'isotherme de Langmuir de l'adsorption de l'azote N ₂ sur le charbons actifs de la Ferula CAF1 et CAF2	68
Figure III.10 : Observation du charbon actif CAF1 au microscope électronique à balayage (M.E.B)	70
Figure III.11 : Observation du charbon actif CAF2 au microscope électronique à balayage (M.E.B)	72
Figure III.12 : Composition d'éléments chimiques du charbon actif CAF1 examiné par L'EDS	74
Figure III.13 : Composition d'éléments chimiques du charbon actif CAF2 examiné par L'EDS	74
Figure III.14 : Effet de masse des charbons actifs CAF1 et CAF2 sur l'adsorption du BM...	75
Figure III.15 : Effet de masse des charbons actifs CAF1 et CAF2 sur l'adsorption du RN..	76
Figure III.16 : Effet du pH sur l'adsorption du BM par le CAF1 et CAF2	77
Figure III.17 : Effet du pH sur l'adsorption du RN par le CAF1 et CAF2	77

Figure III.18 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM en solution aqueuse par le CAF1 et CAF2	79
Figure III.19 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du RN en solution aqueuse par le CAF1 et CAF2	79
Figure III.20 : Représentation graphique des applications du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour l'adsorption du BM sur le CAF1 et le CAF2	80
Figure III.21 : Représentation graphique des applications du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour l'adsorption du RN sur le CAF1 et le CAF2	81
Figure III.22 : Représentation graphique des applications du modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM sur le CAF1 et le CAF2	81
Figure III.23 : Représentation graphique des applications du modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption du RN sur le CAF1 et le CAF2	82
Figure III.24 : Représentation graphique des applications du modèle cinétique diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BM et RN sur le CAF1 et le CAF2	83
Figure III.25 : Isotherme de l'adsorption du BM en solution aqueuse par le CAF1 et le CAF2	86
Figure III.26 : Isotherme de l'adsorption du RN en solution aqueuse par le CAF1 et le CAF2	86
Figure III.27 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM par le CAF1 et CAF2	90
Figure III.28 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du RN par le CAF1 et le CAF2	90
Figure III.29 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM par le CAF1 et le CAF2	90
Figure III.30 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du RN par le CAF1 et le CAF2	91
Figure III.31 : Effet de la température sur l'adsorption du BM en solution aqueuse par le CAF1 et CAF2	91
Figure III.32 : Effet de la température sur l'adsorption du RN en solution aqueuse par le CAF1 et CAF2	92

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Groupes chromophores et auxochromes	7
Tableau I.2 : Classification des colorants textiles selon le groupe chromophore	9
Tableau I.3 : Propriétés physico chimiques des colorants étudiés	14
Tableau III.1 : Le taux d'humidité, le taux de cendre et l'indice d'iode des deux matériaux adsorbants étudiés	62
Tableau III.2 : Les principales bandes d'absorption des spectres d'analyses FTIR des différents matériaux élaborés (CFSA, CAF1 et CAF2)	65
Tableau III.3 : Propriétés texturales des charbons actifs CAF1 et CAF2	69
Tableau III.4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des colorants RN et BM	84
Tableau III.5 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des colorants RN et BM	85
Tableau III.6 : Paramètres des isothermes de l'adsorption du RN et du BM sur les CAF ...	87
Tableau III.7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RN et du BM sur les CAF	92

***INTRODUCTION
GÉNÉRALE***

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est une ressource naturelle la plus importante sur notre terre. Les principales sources de contamination de l'eau comprennent les rejets d'eaux usées provenant des industries [1], des activités agricoles [2], des eaux usées municipales [3], la dégradation de l'environnement et les changements climatiques [4]. La présence des contaminants comme les métaux lourds [5], les colorants [6] et les micro-organismes, même à l'état de traces, est très dangereuse pour la santé humaine, les systèmes aquatiques et l'environnement [7].

L'origine des eaux résiduaires colorées est pratiquement industrielle principalement celle du textile, du cuir [8, 9], des entreprises cosmétique, pharmaceutique [10, 11], et agroalimentaire [12]. Les colorants sont principalement des composés aromatiques et hétérocycliques, leur structure complexe et stable comprend des chromophores et des groupements fonctionnels polaires qui sont difficilement dégradables.

Les eaux usées colorées sont habituellement traitées par des procédés physiques ou chimiques. Ceux-ci comprennent la floculation, la flottation [13-15], l'électrocoagulation seule ou combinée à la flottation [16, 17], la précipitation, les techniques d'oxydation telle que l'oxydation photo-catalytique [18, 19] et l'ozonation, la filtration membranaire [20, 21], les échanges d'ions et l'adsorption [22, 23].

Le procédé de l'adsorption est la technique la plus efficace pour l'élimination des colorants en raison de son faible coût, de sa capacité d'adsorption élevée et de son innocuité pour l'environnement [24]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux tels que les charbons actifs [25], les argiles, les zéolites [26, 27].

Les charbons actifs sont les plus utilisés, fabriqués à partir d'une variété de précurseurs à teneur élevée en carbone, comme le bois, les algues filamenteuses [28, 29], les noyaux du jujubier sauvage, les noyaux des fruits jaunes du prunier mombin [30, 31], les bois des noix et de peuplier [32]. L'avantage est que ces matériaux sont renouvelables et potentiellement moins chers à fabriquer.

Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, utilisant des matériaux de déchets naturels d'origine biologique qui sont souvent peu ou mal valorisés. La présente étude a pour but d'élaborer des charbons actifs en poudre à partir des tiges broyées de la plante *Ferula communis* récoltées dans les coteaux de la wilaya de Tipaza au nord de l'Algérie. Le matériau adsorbant préparé pourrait être utilisé dans le traitement des eaux polluées par des substances organiques de différente nature telle que les colorants des effluents rejetés de l'industrie textile. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche.

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique sur les colorants, le processus d'adsorption et le charbon actif, puis sur quelques travaux concernant les charbons actifs préparés à partir des déchets végétaux et leurs applications dans le domaine de l'adsorption des colorants.

Dans le deuxième chapitre de ce travail, nous présenterons en premier lieu la description de la méthode d'élaboration des charbons actifs par la méthode d'activation chimique avec l'acide phosphorique de notre choix puis les méthodes de caractérisation physico-chimique, structurale, spectroscopique et texturale des deux échantillons d'adsorbant et la méthodologie des essais d'élimination des colorants.

La discussion des résultats obtenus des méthodes de caractérisation et les applications de l'adsorption des colorants cationiques (bleu de méthylène et rouge basique) sur les charbons actifs préparés à partir de la matière végétale de notre choix sera l'objet du troisième chapitre. Nous avons étudié l'influence des paramètres suivants sur l'adsorption en milieu aqueux des colorants : le pH de la solution colorée, la concentration de la solution en colorant, le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, la masse de l'adsorbant, les isothermes d'adsorption, la température du milieu réactionnel et nous terminons par une conclusion générale.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Adenuga AA, Amos OD, Oyekunle JAO, Umukoro EH: Adsorption performance and mechanism of a low-cost biosorbent from spent seedcake of *Calophyllum inophyllum* in simultaneous cleanup of potentially toxic metals from industrial wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019, 7(5):103317.
2. Ure D, Awada A, Frowley N, Munk N, Stanger A, Mutus B: Greenhouse tomato plant roots/carboxymethyl cellulose method for the efficient removal and recovery of inorganic phosphate from agricultural wastewater. *Journal of environmental management* 2019, 233:258-263.
3. Zhang X, Wang T, Xu Z, Zhang L, Dai Y, Tang X, Tao R, Li R, Yang Y, Tai Y: Effect of heavy metals in mixed domestic-industrial wastewater on performance of recirculating standing hybrid constructed wetlands (RSHCWs) and their removal. *Chemical Engineering Journal* 2020, 379:122363.
4. Cui X, Guo X, Wang Y, Wang X, Zhu W, Shi J, Lin C, Gao X: Application of remote sensing to water environmental processes under a changing climate. *Journal of Hydrology* 2019, 574:892-902.
5. Fang L, Li L, Qu Z, Xu H, Xu J, Yan N: A novel method for the sequential removal and separation of multiple heavy metals from wastewater. *Journal of hazardous materials* 2018, 342:617-624.
6. Wang J, Yao J, Wang L, Xue Q, Hu Z, Pan B: Multivariate optimization of the pulse electrochemical oxidation for treating recalcitrant dye wastewater. *Separation and Purification Technology* 2020, 230:115851.
7. Singh N, Nagpal G, Agrawal S: Water purification by using adsorbents: a review. *Environmental technology & innovation* 2018, 11:187-240.
8. Dutta M, Bhattacharjee S, De S: Separation of reactive dyes from textile effluent by hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber ultrafiltration quantifying the transport of multicomponent species through charged membrane pores. *Separation and Purification Technology* 2020, 234:116063.
9. Piccin JS, Gomes CS, Mella B, Gutterres M: Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2016, 4(1):1061-1067.

10. Sharma M, Halder A, Vaish R: Effect of Ce on piezo/photocatalytic effects of BaO. 9CaO. 1CexTi1-xO₃ ceramics for dye/pharmaceutical waste water treatment. *Materials Research Bulletin* 2020, 122:110647.
11. Shokrollahi A, Kashkoli FD: Determination of Violet Covasol as a cosmetic dye in water samples by a CPE-Scanometry method. *Chinese Chemical Letters* 2016, 27(5):659-665.
12. Júnior WDN, Aquino R, Barbosa A, Rocha O: Development of a new PET flow reactor applied to food dyes removal with advanced oxidative processes. *Journal of Water Process Engineering* 2019, 31:100823.
13. Guo K, Gao B, Tian X, Yue Q, Zhang P, Shen X, Xu X: Synthesis of polyaluminium chloride/papermaking sludge-based organic polymer composites for removal of disperse yellow and reactive blue by flocculation. *Chemosphere* 2019, 231:337-348.
14. Rangabhashiyam S, Anu N, Selvaraju N: Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2013, 1(4):629-641.
15. Shakir K, Elkafrawy AF, Ghoneimy HF, Beheir SGE, Refaat M: Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation. *Water research* 2010, 44(5):1449-1461.
16. Nippatla N, Philip L: Electrocoagulation-floatation assisted pulsed power plasma technology for the complete mineralization of potentially toxic dyes and real textile wastewater. *Process Safety and Environmental Protection* 2019, 125:143-156.
17. Núñez J, Yeber M, Cisternas N, Thibaut R, Medina P, Carrasco C: Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. *Journal of hazardous materials* 2019, 371:705-711.
18. Kshirsagar AS, Gautam A, Khanna PK: Efficient photo-catalytic oxidative degradation of organic dyes using CuInSe₂/TiO₂ hybrid hetero-nanostructures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2017, 349:73-90.
19. Sane PK, Tambat S, Sontakke S, Nemade P: Visible light removal of reactive dyes using CeO₂ synthesized by precipitation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2018, 6(4):4476-4489.
20. Khumalo NP, Vilakati GD, Mhlanga SD, Kuvarega AT, Mamba BB, Li J, Dlamini DS: Dual-functional ultrafiltration nano-enabled PSf/PVA membrane for the removal of Congo red dye. *Journal of Water Process Engineering* 2019, 31:100878.

21. Venkatesh S, Venkatesh K, Quaff AR: Dye decomposition by combined ozonation and anaerobic treatment: Cost effective technology. *Journal of applied research and technology* 2017, 15(4):340-345.
22. Katheresan V, Kansedo J, Lau SY: Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. *Journal of environmental chemical engineering* 2018, 6(4):4676-4697.
23. Kaur K, Jindal R: Comparative study on the behaviour of Chitosan-Gelatin based Hydrogel and nanocomposite ion exchanger synthesized under microwave conditions towards photocatalytic removal of cationic dyes. *Carbohydrate polymers* 2019, 207:398-410.
24. Liao P, Ismael ZM, Zhang W, Yuan S, Tong M, Wang K, Bao J: Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal. *Chemical Engineering Journal* 2012, 195:339-346.
25. Belaid KD, Kacha S, Kameche M, Derriche Z: Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2013, 1(3):496-503.
26. Brião GV, Jahn SL, Foletto EL, Dotto GL: Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthesized from a biopolymer for cationic dyes adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2018, 556:43-50.
27. Gamoudi S, Srasra E: Adsorption of organic dyes by HDPy⁺-modified clay: effect of molecular structure on the adsorption. *Journal of Molecular Structure* 2019, 1193:522-531.
28. Afshin S, Mokhtari SA, Vosoughi M, Sadeghi H, Rashtbari Y: Data of adsorption of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from filamentous algae. *Data in brief* 2018, 21:1008-1013.
29. Wu F-C, Tseng R-L, Juang R-S: Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. *Separation and Purification Technology* 2005, 47(1-2):10-19.
30. Boudechiche N, Fares M, Ouyahia S, Yazid H, Trari M, Sadaoui Z: Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones. *Microchemical Journal* 2019, 146:1010-1018.
31. Brito MJP, Veloso CM, Santos LS, Bonomo RCF, Fontan RdCI: Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit

- stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. Powder technology 2018, 339:334-343.
32. Heibati B, Rodriguez-Couto S, Al-Ghouti MA, Asif M, Tyagi I, Agarwal S, Gupta VK: Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. Journal of Molecular Liquids 2015, 208:99-105.

***ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE***

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I LES COLORANTS

I.1 GÉNÉRALITÉS

La couleur est due à des phénomènes physiques visuels impliquant une énergie rayonnante visible d'intensités variables sur la plage de longueurs d'onde de 380 (violet) à 750 (rouge) nanomètres (nm) [1].

Un colorant est une molécule organique qui contient des doubles liaisons insaturées avec une conjugaison suffisante qui permet une absorption partielle de la lumière dans la gamme de longueurs d'onde visible [2]. La couleur est donnée par la fraction de la lumière non absorbée par le colorant mais réfléchi.

En général, les colorants sont des composés aromatiques contenant des chromophores et des auxochromes (*tableau I.1*), tous les deux responsables de la couleur (*figure I.1*), mais ils contiennent également des groupes qui assureront leur solubilité dans un milieu de teinture [3].

Tableau I.1 : Groupes chromophores et auxochromes [4].

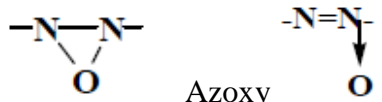
Groupes chromophores	
-N=N- : Azo	C=O : Carbonyle
-CH= ou -CR= : Méthine	C=S : Thiocarbonyle
-CH=NH : Azométhine	-NO ₂ : Nitro
-CH=N- : Azométhine (N substitué)	
-N=O : Nitroso	
Groupes auxochromes	
-NR ₂ : Amine tertiaire	-OCH ₃ : Méthoxyl ou -OR : Alkoxy
-NHR : Amine secondaire	-I : Iodo
-NH ₂ : Amine primaire	-Br : Bromo
-OH : hydroxyle	-Cl : Chloro



Figure I.1 : Exemple de *chromophore* et d'*auxochrome* dans une structure colorante.

I.2 CLASSIFICATION DES COLORANTS

Les colorants peuvent être classés en fonction de nombreux paramètres, tels que la nature chimique, la couleur, la base d'application, la solidité, le fabricant, la voie de synthèse, la date d'invention, pour n'en citer que quelques-uns. Les classifications les plus largement utilisées sont la nature chimique et la base d'application [5].

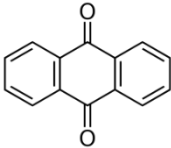
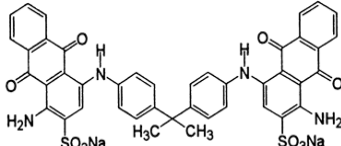
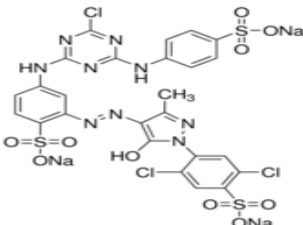
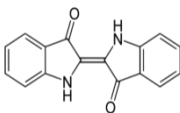
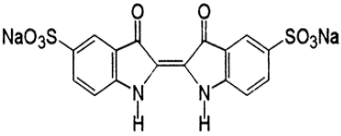
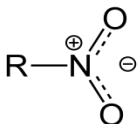
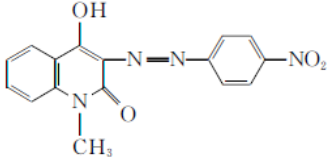
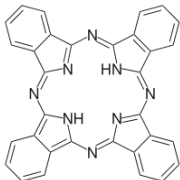
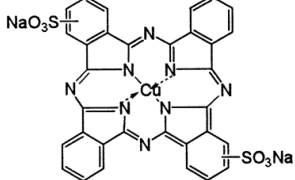
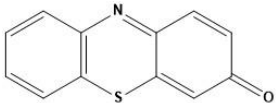
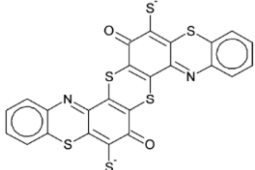
La nature chimique indique les principaux chromophores présents dans le colorant, les colorants sont ainsi divisés en sous-classes telles que les colorants nitro et nitroso, azo, anthraquinonoïde, indigoïde, phtalocyanine et soufre [6]. Le tableau I.2 montre les sous-classes selon le groupe chromophore.

La molécule qui contient des chromophores devient chromogène. La molécule chromogène n'a de possibilités de teinture que par l'ajout d'autres groupes d'atomes appelés « auxochrome ». Ces groupes auxochromiques sont responsables du décalage de la longueur d'onde et du contrôle de la solubilité du colorant [7]. Ils peuvent être acides (COOH, SO₃ et OH) ou basiques (NH₂, NHR et NR₂) [8].

La classification selon leurs domaines d'application ou classification tinctoriale, est beaucoup plus simple, elle est définie par les auxochromes, dans ce système selon le processus d'application on distingue les processus directs et indirects. Pour les processus directs, la matière à teindre est plongée directement dans le bain de teinture. Cette classe de colorants se subdivise en trois groupes, anionique, cationique et spéciale.

Les colorants anioniques, exemple les colorants acides [9], les colorants réactifs [10], les colorants cationiques comme les colorant basique [11] et une classe de colorant spécial tel que les colorants direct contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement [12].

Tableau I.2 : Classification des colorants textiles selon le groupe chromophore.

Colorant	Groupe chromophore	Exemple de colorant	Référence
Anthraquinone		 Bleu acide 127	[13]
Azo	$R-N=N-R'$	 Jaune réactif 2	[14]
Indigoïde		 Bleu acide 74	[15]
Nitro		 Dispersion jaune 79	[16]
Phtalocyanine		 Bleu direct 86	[17]
Soufre		 Noir de soufre 1	[18]

Dans les processus indirects, les colorants à mordants, les colorants dispersés et les colorants de cuve sont employés [19]. Il convient également de noter que certains types chimiques (chromophores), tels que les dérivés azo, peuvent être trouvés dans de nombreuses catégories d'application de colorants.

I.3 LES COLORANTS CATIONIQUES

Les premiers colorants synthétiques, tel que la mauveine découverte par William Henry Perkin en 1856, la fuchsine préparé pour la première fois par August Wilhelm Von Hofmann en 1858, le bleu de méthylène préparé par Heinrich Caro en 1876 et le vert malachite préparé par Hermann Fischer en 1877, étaient des colorants basiques [20], désignés aujourd'hui sous le nom de colorants cationiques (*figure I.2*).

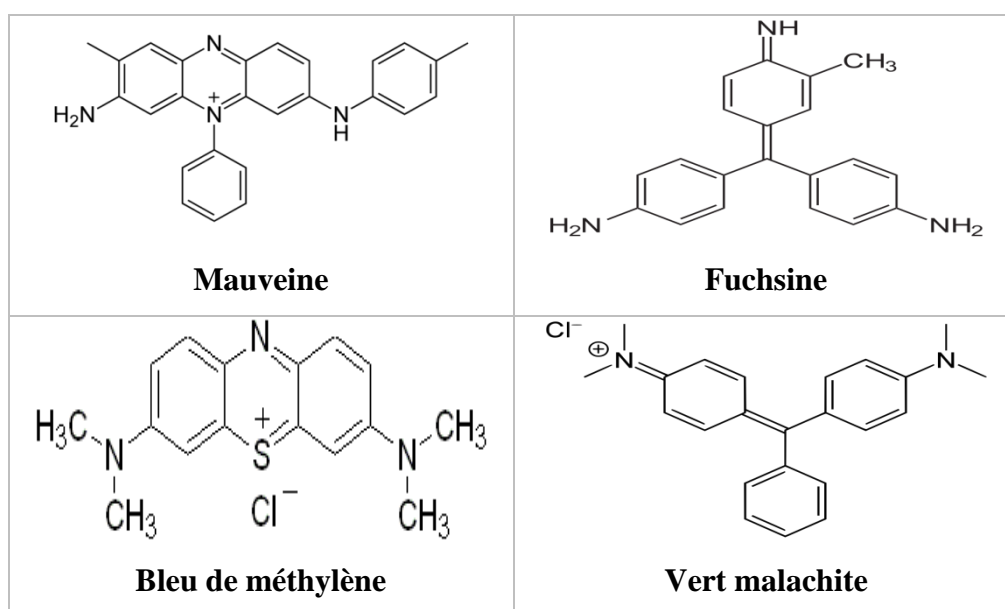


Figure I.2 : Les premiers colorants basiques synthétiques.

Les colorants cationiques portent une charge positive associée à la partie chromophore de la molécule. Il y a toujours un anion d'accompagnement qui a normalement peu d'effet sur les propriétés de teinture. Il peut cependant jouer un rôle important dans les caractéristiques de solubilité d'un colorant [21]. L'anion incolore est un acide inorganique ou organique de faible masse moléculaire, dans la plupart des cas c'est un ion chlorure (*figure I.3*).

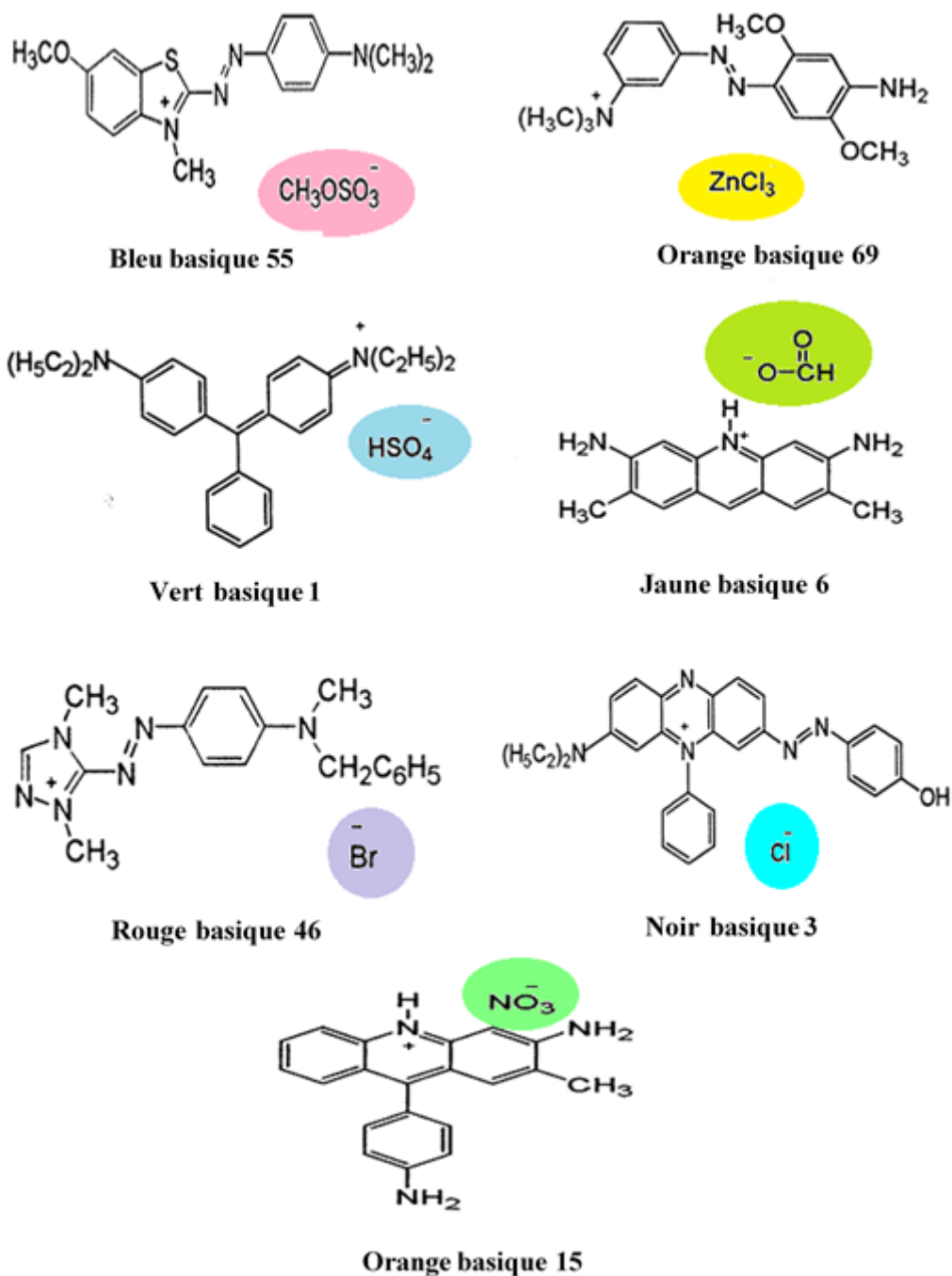


Figure I.3: Les différents anions des colorants cationiques.

I.4 CLASSIFICATION DES COLORANTS CATIONIQUES

Les colorants cationiques actuels peuvent être divisés en deux groupes distincts :

I.4.1 Colorants avec une charge positive délocalisée (formes de résonance)

Les colorants de ce groupe ont une charge positive délocalisée à travers le cation du colorant (le système chromophorique dépend de la résonance). L'atome porteur de charge est généralement de l'azote, mais dans certains colorants, cette fonction est adoptée par un atome d'oxygène, de soufre ou de phosphore [22].

Ces colorants sont en général les plus brillants et ont un rendement tinctorial le plus élevé, mais la résistance à la lumière et à la vapeur est la plus faible. Les exemples incluent les types azines, oxazines, thiazines et triphénylméthane (*figure I.4*).

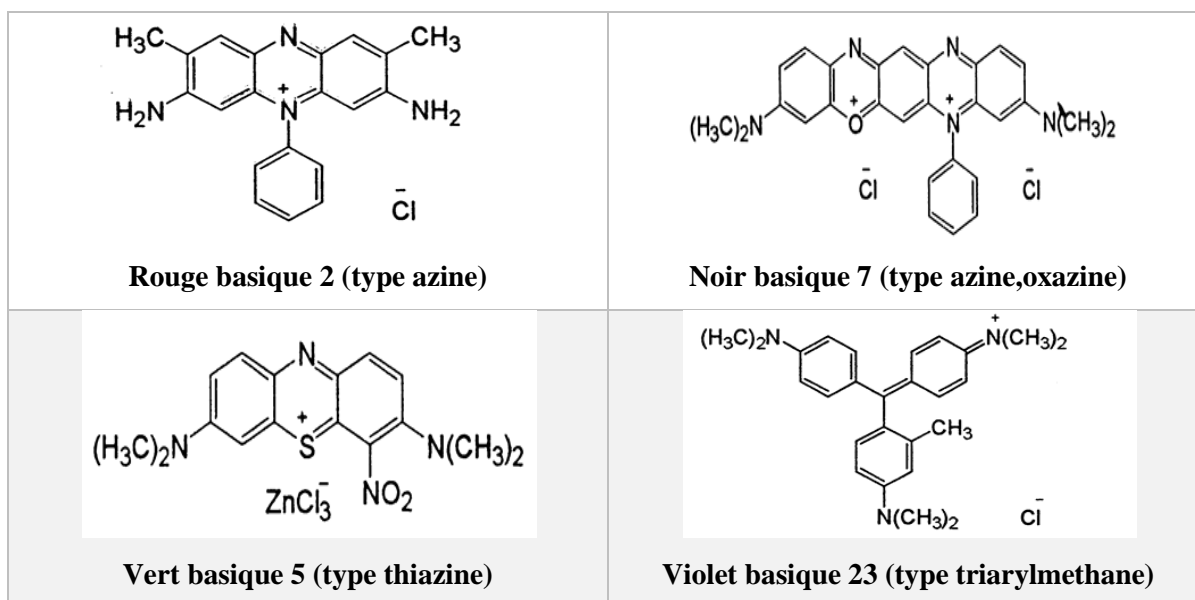


Figure I.4 : Exemple de colorants avec une charge positive délocalisée.

I.4.2 Colorants avec une charge positive localisée

Ces colorants ont une structure similaire que les colorants disperser sauf qu'une charge cationique a été ajoutée, isolée du chromophore. Leur basicité est conférée par des groupes substituants non conjugués avec le chromogène, et ils ont une bonne résistance à la lumière et une bonne stabilité à pH élevé [23]. Exemple : les colorants Brun basique 18 et Bleu basique 44 (*figure I.5*).

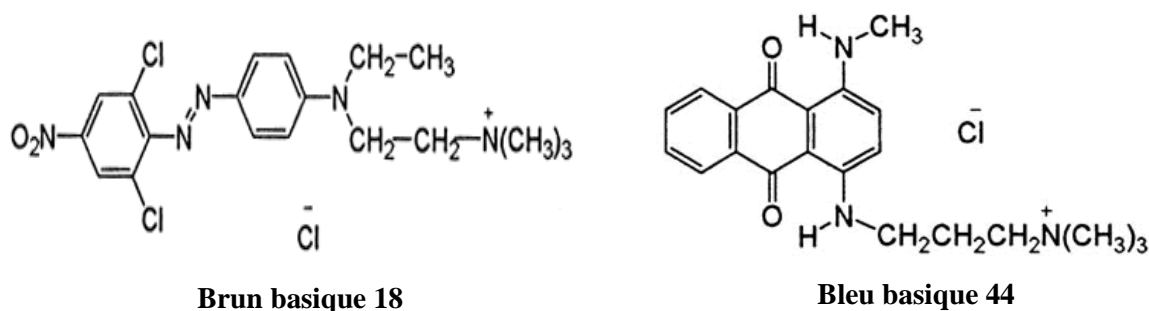


Figure I.5 : Exemple de colorants avec une charge positive localisée.

I.5 PROPRIETES PHYSICO – CHIMIQUES DES COLORANTS ETUDIÉS

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux colorants appartenant à la famille des colorants cationique le Rouge Basique 5 et le Bleu Basique 9. Le tableau **I.3** résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces deux colorants.

Le Rouge basique 5, dont la structure chimique est représentée sur la figure **I.6**, a longtemps été utilisée comme colorant, indicateur de pH intracellulaire, marqueur écologique, colorant textile, colorant histologique dans les tests de cytotoxicité, et récemment comme navette d'électrons dans les piles à combustible microbiennes (MFC) pour production d'électricité [24].

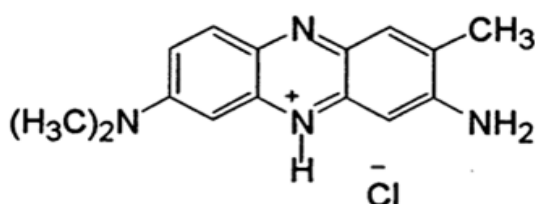


Figure I.6 : Structure chimique du colorant rouge basique 5.

Le Bleu basique 9, dont la structure chimique est représentée sur la figure **I.7**, a été utilisé comme un colorant pour les cheveux, le cuir et les fibres cellulosiques, un indicateur redox, un polluant de test ISO dans la photocatalyse des semi-conducteurs, un photosensibilisateur pour la génération d'oxygène singulet, un antioxydant et un antiseptique, un colorant pour tissus fixes et vivants, un agent de diagnostic de la fonction rénale tests, antidote à l'empoisonnement au cyanure et aux nitrates et comme traitement du paludisme.

Il a récemment été rapporté pour être efficace pour arrêter la progression de la maladie d'Alzheimer et d'autres maladies neurodégénératives [25].

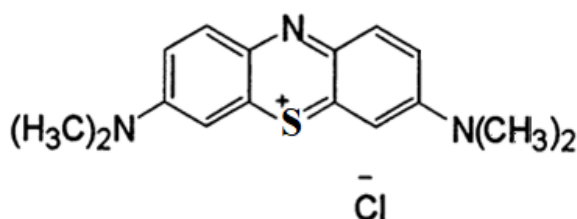


Figure I.7 : Structure chimique du colorant bleu basique 9.

Tableau I.3 : Propriétés physico chimiques des colorants étudiés.

Famille du colorant	Colorant Basique	Colorant Basique
Symboles	BB9	BR5
Nom générique	BLEU BASIQUE 9	ROUGE BASIQUE 5
Structure moléculaire	Classe Thiazine	Classe azine
Nomenclature selon IUPAC	chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénouthiazin-5-ium	Chlorure de 3-amino-7- diméthylamino-2- méthylphénazine
Numéro C.I.	52015	50040
Numéro C.A.S.	61-73-4	553-24-2
Degré de pureté	100%	98%
Formule linéaire	C₁₆H₁₈ClN₃S	C₁₅H₁₇ClN₄
Masse moléculaire (g/mol)	319.85	288,78
λ_{\max}	664 nm	528 nm
Synonyme	Bleu de méthylène Bleu Urelene	Rouge neutre Rouge Toluylène

I.6 LES ADSORBANTS CARBONES

I.6.1 Les matériaux à base de carbone

La capacité unique des atomes de carbone à participer à des liaisons covalentes avec d'autres atomes de carbone dans divers états d'hybridation (sp , sp^2 , sp^3), sont à l'origine de deux états de matériaux naturels à base de carbone, le carbone amorphe et cristallin (le diamant, le graphite et les carbynes). Bien que constitués exclusivement d'atomes de carbone, leurs propriétés sont très différentes. Ces différences proviennent de la manière dont les atomes de carbone sont connectés dans chaque cas.

Le diamant est constitué d'atome de carbone hybridé sp^3 , qui est associé d'une façon tétraédrique avec quatre autres tétraèdres formant une structure cristalline fortement liée, uniforme, tridimensionnelle, entièrement covalente [26, 27].

Le graphite est composé de monocouches de graphène empilées qui sont maintenues ensemble par une liaison de type métallique très faible (de résistance similaire aux forces de van der Waals). Ces monocouches de graphène sont constituées d'atomes de carbone hybridé sp^2 empilées dans un réseau hexagonal bidimensionnel [28, 29].

Les carbynes dans ce type de structure, les atomes de carbone présentent une géométrie linéaire avec une hybridation sp [30, 31].

Enfin, le carbone amorphe est un matériau dans la structure est essentiellement composée d'un mélange d'atome de carbone hybridé sp^2 et sp^3 .

En réalité il existe huit variétés allotropiques de carbone (*figure I.8*), les quatre naturelles précédemment citées et quatre formes artificielles à savoir 3 types de fullerènes et les nanotubes de carbone [32].

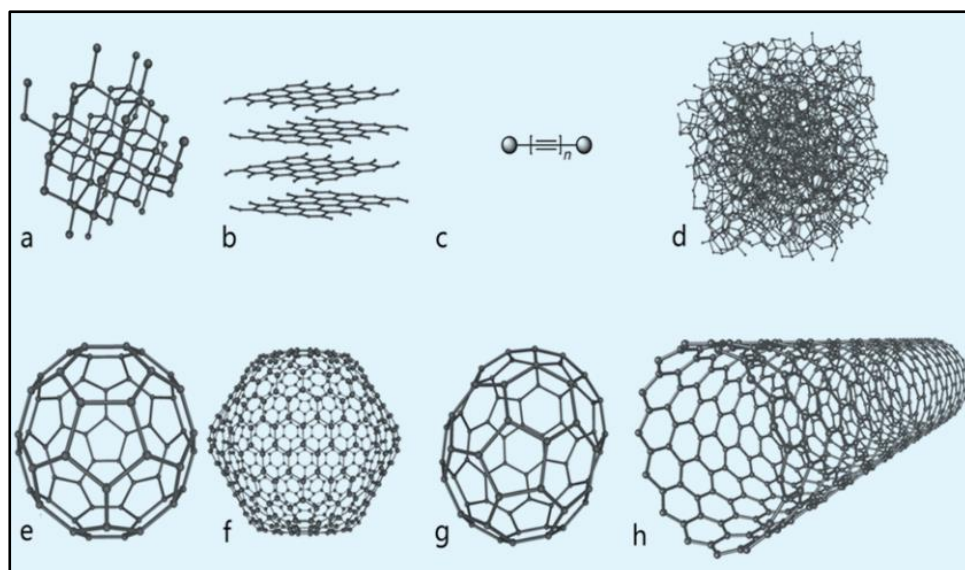


Figure 1.8 : Variétés allotropiques du carbone : a) Diamant, b) Graphite, c) carbyne, d) Carbone amorphe, e) Fullerène C60, f) Fullerène C540, g) Fullerène C70, h) Nanotube de carbone.

I.6.2 Le charbon actif

Le charbon actif est un solide majoritairement constitué d'atomes de carbone hybridé sp^2 . Il a une structure désordonnée mais pas amorphe, de type graphite avec une orientation aléatoire des plans des couches (turbostratique) [33], dans une forme enchevêtrée et irrégulière représentée sur la figure **I.9**, suivant le modèle de feuille de papier froissé utilisé pour décrire la nanotexture des carbones poreux [34].

Le charbon actif est un produit solide carboné caractérisé par une grande surface spécifique et un degré élevé de porosité. Les charbons actifs, sous forme granulaire ou sous forme de poudre, sont largement utilisés comme absorbants industriels pour éliminer les polluants des liquides et des gaz [35]. Mais ils peuvent également être utilisés sous beaucoup d'autres formes (**figure I.10**), en petit bâtonnet cylindrique (pellet) ou sous forme de fibre...etc.

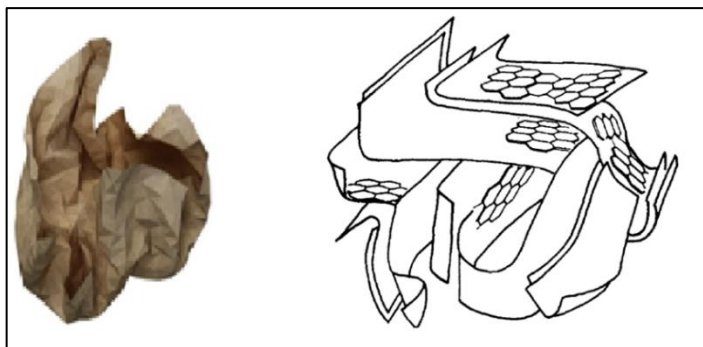


Figure I.9 : Une représentation schématique de la structure du charbon actif modèle de feuille de papier froissé.

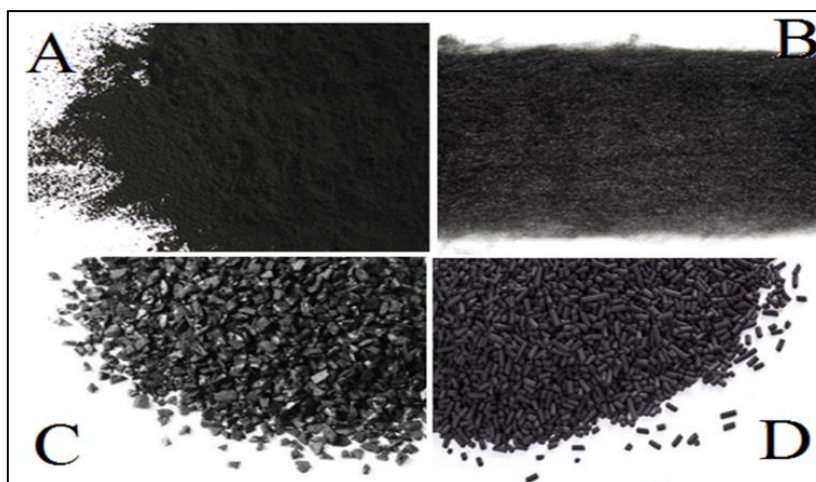


Figure I.10 : Les différentes formes de charbon actif : poudre (A), fibre (B), granule (C) et bâtonnet (D).

À ce jour, le charbon actif est toujours le principal produit commercial utilisé pour améliorer la qualité de l'eau. On estime que la demande mondiale de charbon actif en 2018 est d'environ 2,1 millions de tonnes métriques pour une valeur marchande de 3 milliards de dollar (USD) où le traitement de l'eau représente environ 45% de sa consommation [36].

I.6.3 Préparation et origine

Le charbon actif peut être produit à partir de nombreux matériaux d'origine végétale ou minérale riches en carbone. Les sources de précurseurs les plus courantes de charbon actif utilisées pour des raisons économiques à l'échelle commerciale sont le bois [37], la noix de coco [38], l'antracite [39] et le lignite [40].

Des sources alternatives telles que les résidus agricoles/industriels [41, 42] et forestiers sont également utilisées [43].

Il existe deux procédés différents pour la préparation du charbon actif; traitement chimique et physique, les deux traitements sont responsables de la variation des formes et des tailles [44].

I.6.4 Ferula communis

La *Ferula communis* est un genre d'herbes vivaces appartenant à la famille des Apiacées (Ombellifères), avec 180 à 185 espèces, réparties géographiquement de l'Asie centrale vers l'ouest dans toute la région méditerranéenne jusqu'à l'Afrique du Nord [45].

Le *Ferula communis* ou Férule commune (en français) est une plante vivace, glabre, dont la tige épaisse et creuse atteint 3 à 4 m de haut. Elles portent à leur extrémité terminale une fleur jaune citron foncé. Connue en Algérie sous le nom de **kelkha** et aussi par l'utilisation de sa gomme résine, une sécrétion laiteuse et gluante connue sous le nom de **Alk kelakh** ou **Fassoukh** [46].

C'est une plante qui pousse au printemps, elle fleurit à partir de mars, et elle devient sèche en été [47].

I.6.5 Activation physique

L'activation physique ou thermique est un processus effectué en deux étapes, comprenant comme première étape la carbonisation du matériau de départ suivie par l'activation avec un agent oxydant. La carbonisation est effectuée à une température située généralement entre 400 et 850°C et la température d'activation se situe généralement entre 600 et 900°C [48].

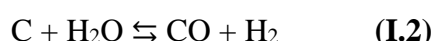
La carbonisation est un processus d'obtention de charbon de bois, c'est une réaction chimique de décomposition du matériau de départ sous l'action de la chaleur dit aussi décomposition pyrolytique. Elle se manifeste par la rupture des liaisons les moins stables suivi de la volatilisation subséquente des éléments non carbonés, en particulier l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, sous forme de gaz et de goudrons qui permet de produire un squelette de carbone formé de feuilles et de bandes aromatiques et ressemblant à un mélange de copeaux de bois et de papier froissé, ayant une faible surface spécifique et une structure poreuse rudimentaire qui pourra être développée par la suite par gazéification ou processus d'activation [49, 50].

Pour accroître la surface spécifique et développer la structure poreuse du charbon de bois on procède à une gazéification contrôlée à une température dépassant les 600 °C.

La gazéification ou l'activation est la deuxième étape de l'activation physique.

A l'échelle industrielle les gaz les plus couramment utilisés sont le dioxyde de carbone CO₂ et la vapeur d'eau, seuls ou ensemble ou avec un gaz vecteur inerte [51].

La gazéification du charbon de bois avec le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau, selon les équations (I.1) et (I.2), est une réaction endothermique. Elle permet d'éliminer les atomes de carbone de la structure poreuse sous forme de monoxyde de carbone [52].



La gazéification au CO₂ développe une large structure poreuse. Au début une augmentation du volume des micropores peut être observée. À des degrés d'activation élevés, la structure mésoporeuse se développe. Pour des degrés d'activation très élevés, la structure poreuse est détruite par coalescence des pores [53].

Le gaz d'activation influe considérablement sur la porosité du produit. La plupart des études indiquent un développement plus élevé de la microporosité avec le CO₂ et une tendance plus prononcée à l'élargissement de la porosité avec la vapeur d'eau [52].

I.6.6 Activation chimique

I.6.6.1 Activation chimique par le chlorure de zinc (ZnCl₂)

Le ZnCl₂ est un agent d'activation sûr et non dangereux qui produit des charbons actifs de grande surface, avec une texture et des structures de pores améliorées [54].

Avant tout une préparation de la matière riche en carbone est préférable, impliquant un lavage avec de l'eau pour éliminer les impuretés et les autres contaminants [55], puis l'élimination de l'eau de lavage par un séchage à une température un peu supérieure à 100°C et par la suite un broyage pour obtenir une taille de particules appropriée. La préparation du charbon actif est réalisée par une imprégnation du matériau préparé par l'agent d'activation le chlorure de zinc à 70°C et une carbonisation à une température supérieure à 450°C, sous un gaz inerte pour éviter l'oxydation (combustion) du charbon chauffé pendant la carbonisation [56]. Enfin un lavage du produit de la carbonisation pour éliminer les matières organiques et minérales résiduelles et nécessaire par successivement de l'acide chlorhydrique dilué, de l'eau chaude et finalement de l'eau distillée froide [57].

Lorsque la carbonisation est terminée on constate une légère perte de poids accompagnée d'une légère contraction des particules à des températures inférieures à 500°C [58, 59], avec une grande surface spécifique et une structure de pores bien développée et uniforme [60]. Les surfaces et les volumes de pores des charbons actifs préparés sont fortement affectés par la température de carbonisation et la concentration du réactif d'activation. L'effet du taux d'imprégnation sur la surface, les pores totaux et le volume des micropores du charbon actif est plus fort que l'élévation de la température de carbonisation. À des températures élevées on constate une diminution de la microporosité [61].

I.6.6.2 Activation chimique par l'hydroxyde de potassium (KOH)

L'hydroxyde de potassium (KOH) comme agent d'activation est l'un des hydroxydes alcalins le plus utilisé, car il présente certains avantages tels que la fusion sans décomposition et la réaction avec des produits chimiques inertes tels que les matériaux carbonés [62], avec un bon développement poreux et un rendement d'activation plus élevés [63].

La préparation du charbon actif par activation chimique en utilisant l'hydroxyde de potassium, peut être réalisée par deux méthodes. La première méthode est l'activation chimique directe du précurseur riche en carbone avec une seule étape pyrolytique [64]. La deuxième consiste en une voie à deux étapes, une carbonisation à une température spécifiée sous un gaz inerte, suivie d'une activation chimiquement et une pyrolyse du charbon de bois obtenu à des températures élevées [65].

Avant toute préparation un prétraitement du précurseur est nécessaire, cela consiste en générale à un lavage avec de l'eau pour éliminer les impuretés, un séchage et une réduction de la taille du matériau traité.

Un lavage du produit activé obtenu à température ambiante est indispensable avec de l'acide chlorhydrique et ensuite avec de l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH neutre [66].

L'efficacité du charbon activé préparé par activation chimique au KOH, dépend surtout de la température et du rapport entre l'agent activant et le matériau précurseur. La température du traitement thermique s'est avérée importante pour le développement de la porosité. A une température optimale la surface spécifique est au maximum et le volume des pores est le plus grand.

Au-dessous de cette température les micropores ne sont pas complètement développés et la surface spécifique et le volume des pores sont petits. Mais supérieure à cette température, certains micropores et mésopores sont immergés dans les macropores avec l'ablation de certains macropores, ce qui réduit considérablement la surface spécifique et le volume des pores [67].

La proportion de KOH dans le système d'activation contrôle le développement des pores et leurs dimensions. A de faibles rapports d'imprégnation, le volume de micropores est relativement faible typique d'une microporosité étroite et uniforme, similaire au charbon de bois. Pour des rapports d'imprégnation élevés, une microporosité plus large aux dépens de la microporosité étroite est formée [59].

Aussi l'activation avec l'hydroxyde de potassium influe sur la surface spécifique du charbon activé produit, au fur et à mesure que le rapport entre l'agent activant et le matériau précurseur augmente, la surface spécifique augmente [68].

Enfin le charbon activé obtenu par un procédé en deux étapes a un rendement plus élevé et une porosité beaucoup plus riche que celui en une seule étape [66].

Le développement des charbons activés par l'agent KOH est plus au moins indépendant du précurseur utilisé, par contre ce dernier suggère la plage de température critique d'activation du matériau précurseur [69].

I.6.6.3 Activation chimique par l'acide phosphorique (H_3PO_4)

L'acide phosphorique de formule H_3PO_4 est un agent d'imprégnation approprié pour les précurseurs lignocellulosiques, et un excellent retardateur de flamme, utilisé dans la préparation de matériaux carbonés et appliquée industriellement [70], de nature non polluante du charbon actif résultant [71].

La synthèse de charbon actif via la voie chimique peut être divisée en une activation en une ou deux étapes. Mais au préalable le matériau riche en carbone doit être lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés (poussière et substances solubles dans l'eau), séché et enfin broyé pour obtenir une taille de particules appropriée avant leur activation.

Dans l'activation en une étape, traitement chimique combiné à un traitement thermique, le précurseur est imprégné avec des solutions d'acide phosphorique de différentes concentrations

et le précurseur imprégné est activé, par une carbonisation sous atmosphère neutre pour produire le charbon actif [72].

Alors que l'activation en deux étapes implique en premier lieu, une conversion thermique du précurseur sous un courant de gaz inerte en charbon de bois et une imprégnation ultérieure du précurseur carbonisé, suivie d'une activation thermique [73].

Le matériau résultant à la fin, quel que soit le chemin choisi est refroidi et rincé avec de l'eau distillée pour éliminer et recycler les restes du réactif chimique.

La condition d'imprégnation ainsi que le type de matière première riche en carbone et la condition d'activation peuvent être modifiés pour ajuster les propriétés des charbons activés par l'acide phosphorique [74].

L'acide phosphorique agit à des températures très basses conduisant à des charbons hautement activés. Un seuil existe pour la température d'activation, en dessous duquel le développement de la porosité ne se produit plus [75].

Le rapport d'imprégnation entre H_3PO_4 et précurseur a un impact significatif sur le développement de la porosité et la surface [76].

Il y a un développement rapide de la microporosité à partir de faibles taux d'imprégnation conduisant à des carbones microporeux avec presque pas de mésopores et de faibles surfaces [77].

À mesure que la concentration de l'agent activant augmente, la nature hautement microporeuse du charbon actif passe à une autre forme, le développement des mésopores prend le dessus sur celui des micropores dans la distribution globale de la taille des pores, après une certaine concentration de H_3PO_4 pour une condition d'activation donnée [78].

Les rendements en charbons actifs diminuent avec l'augmentation du taux d'imprégnation et de la température de carbonisation [79]. Le développement de la microporosité est couplé à un rendement élevé, ce dernier diminuant lorsque la mésoporosité est développée. L'attaque chimique de l'acide phosphorique hautement concentré produit le développement de la méso et de la macroporosité [59].

I.7 PHENOMENE D'ADSORPTION

I.7.1 Historique

Les revues traitant la compréhension physique de l'adsorption à l'interface solide liquide est le sujet de différent livres et monographie [80-88].

Si certain phénomène associé avec l'adsorption était connu depuis toujours les premières observations qualitatives ont été mené par SCHEELE en 1773 et FONTANA en 1777, où ils apportent le piégeage des gaz par le charbon et les argiles. L'application moderne de l'adsorption est liée avec l'observation de LOIWITZ'S, 1786 et 1788, où il utilise le charbon pour la décoloration des solutions de l'acide tartrique par élimination des impuretés organique [89].

La première application à l'échelle industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux [90].

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface d'un solide, et une adsorption de gaz processus dans lequel les molécules de gaz s'adsorbent à la surface du solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par McBain qui désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [91].

I.7.2 Définition

L'adsorption liquide/solide est un phénomène physico-chimique de séparation par lequel des substances chimique (molécules ou ions) présentes dans le liquide se fixent préférentiellement à la surface d'un matériau solide [92], selon divers processus plus ou moins intenses (*figure I.11*) [93].

L'adsorption est considérée comme un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec la molécule. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant. Le composé dans l'eau qui subit l'adsorption est appelé adsorbat, le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [87].

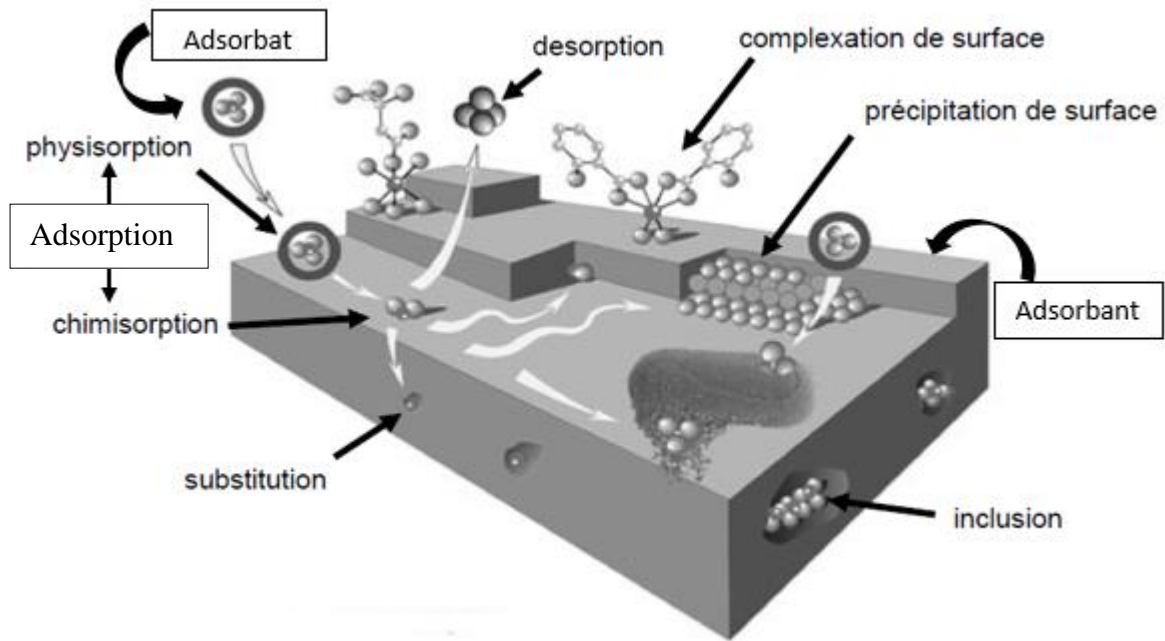


Figure I.11 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [93, 94].

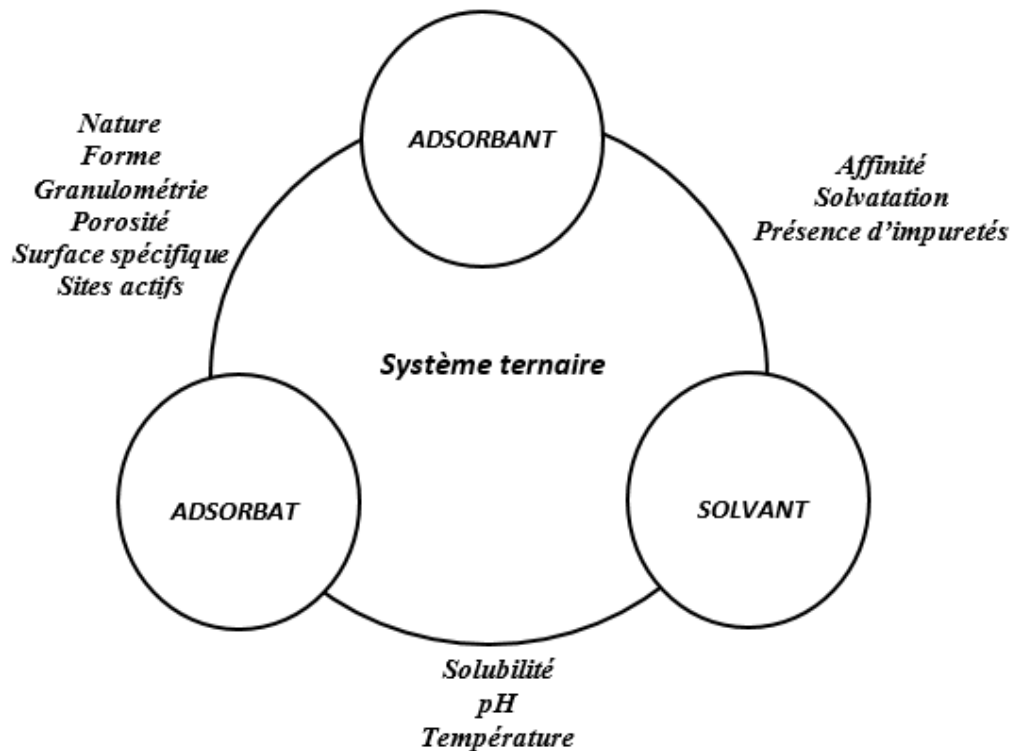


Figure I.12 : Caractéristiques et interactions à prendre en compte dans un système ternaire adsorbant/adsorbat/solvant [95].

I.7.3 Paramètres affectant l'adsorption

Les nombreuses données expérimentales de la littérature montrent que le phénomène d'adsorption liquide/solide dépend principalement des caractéristiques du matériau solide, de l'espèce chimique polluante, et aussi des caractéristiques du liquide (solution), et également des interactions pouvant exister entre ces trois paramètres (*figure I.12*) [96].

Les caractéristiques du matériau solide (adsorbant) sont la surface de contact (surface géométrique et surface interne) et la distribution des pores, qui dépend de la nature des matériaux adsorbant et du mode de préparation, pour les caractéristiques de l'espèce chimique (adsorbat) nous avons la taille de la molécule adsorbée sa disposition lors de son adsorption sur la surface, la forme sous laquelle elle se trouve (ionisée ou neutre) et sa solubilités, on ce qui concerne les caractéristiques du milieu liquide le pH, l'agitation, la température et la présence d'autre espèce sont les plus importants [97].

I.7.4 Types d'adsorption

L'adsorption est provoquée par les interactions entre le solide adsorbant et les molécules en phase fluide. Deux types de forces sont impliqués, qui donnent lieu soit à une adsorption physique (physisorption), soit à une adsorption chimique (chimisorption). Les forces de physisorption sont les mêmes que celles responsables de la condensation des vapeurs et des écarts par rapport au comportement des gaz parfaits, tandis que les interactions de chimisorption sont essentiellement celles responsables de la formation de composés chimiques. Les caractéristiques distinctives les plus importantes peuvent être résumées comme suit [98] :

- La physisorption est un phénomène général, elle met en jeu des interactions faibles, peu spécifiques et réversibles.
- Les molécules chimisorbées sont liées aux parties réactives de la surface de l'adsorbant et l'adsorption est nécessairement confinée à une monocouche. Pour la physisorption la surface adsorbante peut être recouverte d'une ou de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé.
- Une molécule physisorbée garde son identité et lors de la désorption revient à la phase fluide dans sa forme d'origine. Si une molécule chimisorbée subit une réaction ou une dissociation, elle perd son identité et ne peut pas être récupérée par désorption.

- L'énergie de chimisorption est du même ordre de grandeur que le changement d'énergie dans une réaction chimique comparable. La physisorption est toujours exothermique, mais l'énergie mise en jeu n'est généralement pas beaucoup plus grande que l'énergie de condensation de l'adsorbant. Cependant, il est sensiblement amélioré lorsque la physisorption a lieu dans des pores très étroits.
- Une énergie d'activation est souvent impliquée dans la chimisorption et à basse température, le système peut ne pas avoir suffisamment d'énergie thermique pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Les systèmes de physisorption atteignent généralement l'équilibre assez rapidement, mais l'équilibre peut être lent si le processus de transport détermine la vitesse.

I.8 CINÉTIQUES D'ADSORPTION

I.8.1 Introduction

Toutes les études sur des systèmes particuliers (adsorbant-adsorbat) considèrent que l'adsorption à l'interface liquide-solide de molécule de soluté initialement présent en solution sur des adsorbants solides poreux, comprend cinétiquement quatre étapes importantes [99] :

1. Le transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant;
2. Le transport des solutés à travers la couche limite, appelée également (**diffusion externe**), jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant ;
3. La diffusion des solutés à l'intérieur des pores de l'adsorbant, dite (**diffusion intraparticulaire**) ;
4. Et la réaction d'adsorption et de désorption (qu'elle soit physique ou chimique) des solutés sur la surface interne de l'adsorbant, dite (**réaction de surface**).

Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes de résistance en série au transfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant (*figure I.13*).

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (limitante). Le transport du soluté au sein de la solution peut être négligé si le système est parfaitement agité.

La réaction de surface est une étape rapide. Seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption. La désorption, quand elle a lieu significativement présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse.

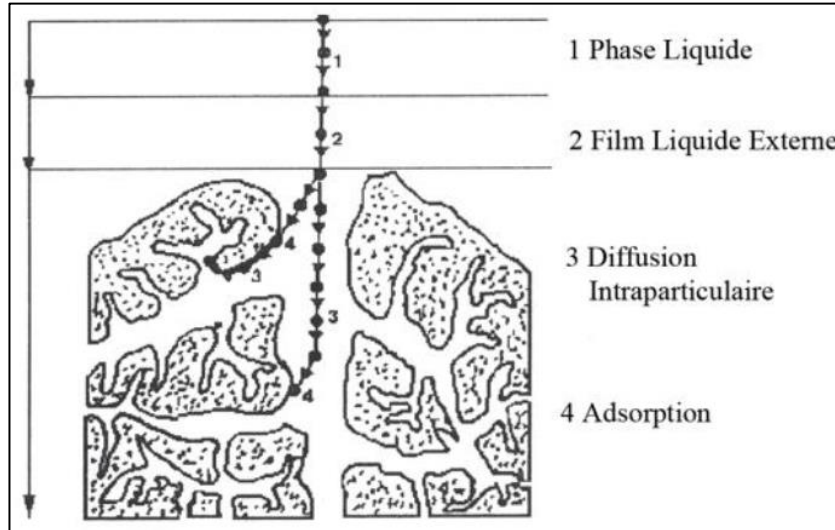


Figure I.13 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [99-101].

I.8.2 Calcul de la capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un polluant exprimée en quantité adsorbée q_e (en mg.g^{-1}) à l'équilibre et le pourcentage d'élimination d'un adsorbat R (%) ont été calculés par les formules I.3 et I.4 [102] :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{I.3})$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (\text{I.4})$$

Avec

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg.L^{-1}).

C_e : Concentrations du polluant à l'équilibre (mg.L^{-1}).

V : volume de la solution du polluant en Litre (L).

m : masse de l'adsorbant utilisée en gramme (g).

I.8.3 Modèles cinétiques

Les modèles cinétiques utilisés pour simuler le phénomène d'adsorption au cours du temps permet d'en différencier deux types importants [103].

- Les modèles de réaction de surface.
- Les modèles de diffusion.

a. Modèles de réaction de surface

Les deux modèles les plus cités et appliqués pour décrire la cinétique d'adsorption des colorants sur différents adsorbants sont le modèle de pseudo premier ordre décrit par l'équation **I.5** [104], et le modèle de pseudo second ordre décrit par l'équation **I.6** [105].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I. 5})$$

Où :

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

q_t : capacité d'adsorption à un temps t (mg.g^{-1}).

k_1 : Constante de vitesse de pseudo premier ordre (min^{-1}).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I. 6})$$

Où :

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

q_t : capacité d'adsorption à un temps t (mg.g^{-1}).

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

b. Modèles de diffusion

L'approche cinétique de la diffusion des molécules de la phase liquide jusqu'à la surface du solide adsorbant les plus courants utilisés sont les modèles dits de diffusion externe décrit par l'équation **I.7** [106] et de diffusion intra-particulaire décrit par l'équation **I.8** [107, 108].

$$- \ln \frac{C_t}{C_0} = \frac{A}{V} \times k_s \times t \quad (\text{I.7})$$

Où :

C_t : concentration du soluté en solution (mg. L⁻¹).

C_0 : concentration initiale du soluté en solution (mg. L⁻¹).

k_s : coefficient de transfert de masse initiale.

A : (aire de l'interface solide/liquide) l'aire de la surface spécifique pour le transfert de masse.

V : volume de solution.

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{I.8})$$

Où :

q_t : capacité d'adsorption à un temps t (mg.g⁻¹)

k_{id} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg.g⁻¹.min^{-1/2}).

C : Constante liée l'épaisseur de la couche limite (mg.g⁻¹).

Bien qu'il soit convenu que pendant la phase initiale d'adsorption (premières minutes), la résistance intra-particulaire est négligeable, et le transport de la espèce aqueuses vers la phase solide est principalement assurée par le mécanisme de diffusion externe, cette étape n'est pas déterminante et dépend de plusieurs paramètres, tels que la vitesse d'agitation, la géométrie et la taille de l'adsorbant [109], et beaucoup d'auteurs estiment que l'étape de diffusion externe peut être négligée si une bonne agitation est assurée, car la vitesse d'agitation affecte de manière significative le film limite externe dans les systèmes d'adsorption discontinue [110].

I.8.4 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption aident à prédire le mécanisme d'adsorption et les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant pendant le processus d'adsorption, à une température constante et à un pH de solution spécifique.

Plusieurs modèles d'adsorption ont été développés pour ajuster les données expérimentales afin de prédire le mécanisme d'adsorption (monocouche / multicouche ou homogène / hétérogène) [111].

Les modèles d'isothermes d'adsorption les plus couramment utilisés pour l'élimination des colorants des eaux usées sont le modèle de Langmuir Equation **I.9** [112], le modèle théorique

de Freundlich Equation **I.10** [113], qui aident à calculer la capacité d'adsorption maximale (q_m) des adsorbants, ou encore par le modèle de Redlich-Peterson Equation **I.11** [114].

Le premier modèle suppose que chaque centre ou site d'adsorption peut complexer seulement une molécule de colorant, formation d'une monocouche d'adsorbat de manière homogène et que les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, alors que le deuxième modèle il assume une adsorption hétérogène due à la diversité des emplacements de l'adsorption et une interaction probable des molécules adsorbées.

Le modèle de Redlich-Peterson est le modèle mono-soluté à trois paramètres le plus cité [115]. C'est un modèle empirique utilisée pour représenter l'équilibre d'adsorption sur une large gamme de concentration en combinant les paramètres des équations de Langmuir et Freundlich [116].

Le mécanisme d'adsorption est hybride, il peut être appliqué à la fois au système homogène ou hétérogène [117] et ne peut suivre une adsorption monocouche idéale [118].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{I.9})$$

Où :

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

C_e : concentration restante en solution à l'équilibre (mg.l^{-1}).

q_m : capacité d'adsorption de saturation (mg.g^{-1}).

K_L : constante de Langmuir (l.mg^{-1}).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.10})$$

Où :

K_F : constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-n} \cdot \text{l}^n \cdot \text{g}^{-1}$)

n : Exposant de Freundlich

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

C_e : concentration restante en solution à l'équilibre (mg.l^{-1})

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^n} \quad (\text{I.11})$$

I.9 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations graphiques de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre, pour une température et à un pH de solution constant. La forme de ces isothermes suggère, mais ne confirment pas le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

I.9.1 Classification de Giles

Les isothermes ont été classifiées en quatre types [119] : type – C (partition constante), type – L (saturation progressive du solide), type – H (saturation progressive du solide avec une interaction forte entre adsorbat et adsorbant), type – S (adsorption coopérative) (*figure I.14*). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérés comme des isothermes hybrides des quatre types précédents.

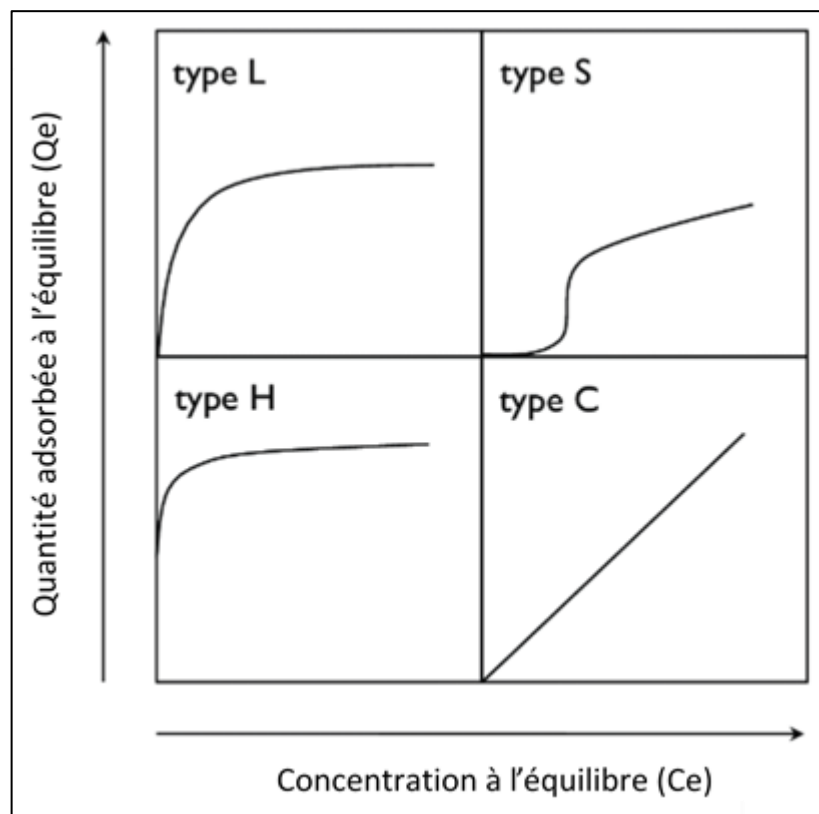


Figure I.14 : Classification des types d'isothermes d'adsorption d'après Giles [120, 121].

I.9.2 Classification de L'IUPAC

Les isotherme d'adsorption –désorption d'après la classification de l'UPAC sont groupés dans six classes (*figure I.15*). La courbe de l'isotherme d'adsorption de l'adsorbat et de l'adsorbant étudiés peut être de différente allures dont chacune révèle des informations qualitatives et la nature d'interactions entre le matériau analysé et l'adsorbat [122].

L'analyse de l'adsorption d'un gaz tel que l'azote N₂ par un matériau poreux est principalement destinée à donner une idée sur la texture poreuse et la surface spécifique du matériau étudié. Les paramètres importants qui influent sur la quantité du gaz adsorbé sont la température T, la pression de vapeur P du gaz. Le tracé de l'isotherme d'adsorption est obtenu suivant l'expression **I.12** de la quantité d'azote N₂ adsorbée Q_{ads} en fonction de la pression.

$$Q_{ads} = f(P, T) \quad (\text{I.12})$$

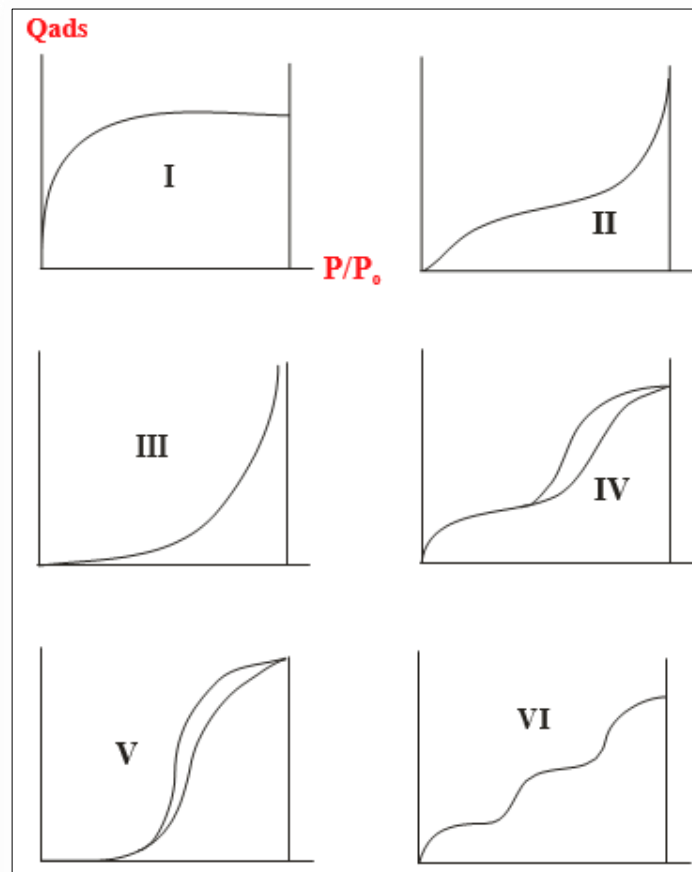


Figure I.15 : Classification des isothermes selon **Brunauer** [122-124].

La courbe d'isothermes de type **I** correspond à une adsorption en monocouche sur des matériaux microporeux tel que les charbons actifs et les zéolithes.

L'isothermes de type **II** correspond à une adsorption en multicouche et parfois à une combinaison d'adsorption de remplissage des micropores en monocouche et en multicouche sur des surfaces externes.

L'isothermes de type **III** désigne une faible affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et révèle la présence d'une interaction entre adsorbat-adsorbat plus au moins fortes. C'est l'exemple de l'adsorption d'eau sur une surface de caractère hydrophobe comme le charbon actif ou le graphite ayant un faible taux d'oxygène.

L'isothermes de type **IV** peuvent être une combinaison d'une isotherme d'adsorption assez forte et limitée de type **I** et de type **V**.

L'isotherme de type **V** indique la présence d'une forte interaction entre adsorbat-adsorbat ainsi que la présence d'une hystérèse formée pendant la désorption de l'adsorbat et qui révèle l'existence des micropores favorisant l'accumulation de la vapeur d'adsorbat représentée sous forme d'un ménisque d'importante courbure.

L'isothermes de type **VI** sous forme de marches d'escalier représente une adsorption en multicouche qui se fait sur une surface d'adsorbant non poreux et homogène.

I.9.3 Théorie de l'adsorption de Langmuir

La théorie de Langmuir décrivant une adsorption monocouche (*figure I.16*) est initialement employée à des phénomènes d'adsorption de nature chimisorption mais on peut l'appliquer pour évoquer une adsorption physique où les molécules de l'adsorbat se fixe à la surface de l'adsorbant grâce aux forces d'interactions électrostatiques intervenants de la polarisation ainsi que les forces de Van der Waals.

Le modèle de Langmuir régit le nombre de moles ou la masse de la molécule adsorbée en fonction de la pression relative du gaz de l'adsorbat dans l'atmosphère environnante [125]:

La relation de Langmuir s'écrit sous la forme ci-dessous :

$$\frac{(P/P_0)}{Q_{ads}} = \frac{1}{KQ_m} + \frac{(P/P_0)}{Q_m} \quad (\text{I. 13})$$

Où P est la pression d'adsorption et P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience ; Q_{ads} (g/g) est la quantité (masse) en gramme du gaz adsorbé par unité de masse d'échantillon à la pression d'équilibre P ; Q_m (g/g) est la quantité (masse) maximale en gramme en gramme de l'azote adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.

Le tracé de la droite de l'isotherme de Langmuir (I.13) correspond à $[(P/P_0) / Q_{ads}]$ en fonction de $[(P/P_0)]$: on peut alors déterminer de la pente ($1/Q_m$) et de l'ordonnée à l'origine ($1/KQ_m$) les valeurs des constantes K et Q_m .

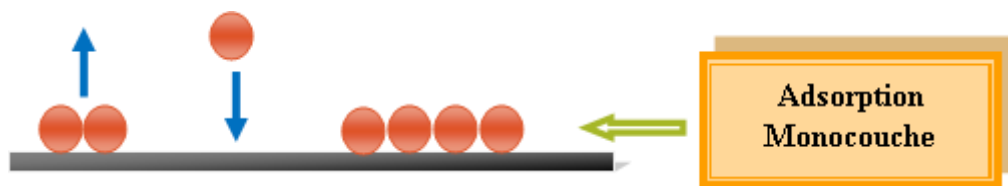


Figure I.16 : Adsorption de molécules selon l'approche de Langmuir

I.9.4 Théorie de l'adsorption de BET (Brunauer, Emmett et Teller)

Nommée d'après ses auteurs, Brunauer, Emmett et Teller, cette relation, qui date d'environ 1938, est une suite de la théorie de Langmuir attribuée à l'adsorption multicouche (figure I.17).

L'avantage de la théorie BET est qu'elle permet de prédire le nombre de molécules nécessaires pour former une seule couche sans la remplir réellement. En fait, c'est le cas lorsque les multicouches commencent à se former avant que la monocouche ne soit terminée.

La théorie BET est basée sur la théorie de Langmuir, qui est ensuite appliquée à plusieurs couches. La relation suivante est alors obtenue en additionnant la quantité de molécules d'azote adsorbées dans chaque couche et en supposant que ce nombre de couche est important. La relation de BET s'écrit sous la forme ci-dessous [126] :

$$\frac{1}{q_{ads}[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{C \cdot q_{max}} + \frac{C - 1}{q_{max} \cdot C} (P/P_0) \quad (\text{I. 14})$$

Où P est la pression d'adsorption et P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience ; q_{ads} (g/g) est la quantité du gaz adsorbé à la pression d'équilibre P ;

q_{\max} (g/g) est la quantité maximale en gramme de l'azote adsorbée par unité de masse de l'adsorbant. La représentation graphique du modèle d'isotherme BET (I.14) permet de déterminer les constantes q_{\max} et C à partir des valeurs de la pente ($C-1/q_{\max} \times C$) et de l'ordonnée à l'origine ($1/q_{\max} \times C$).

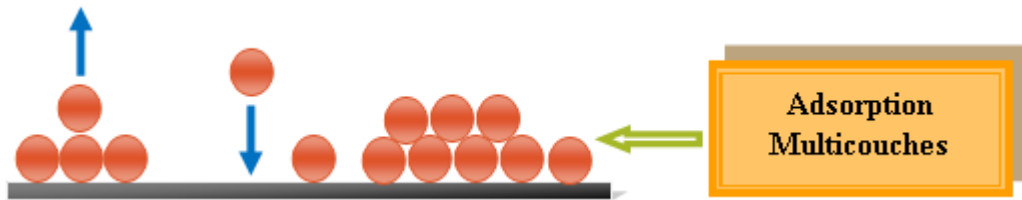


Figure I.17 : Adsorption de molécules selon l'approche de BET

I.9.5 Calcule de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques S_{BET} (m^2/g) des charbons actifs peuvent être obtenues en déterminant la quantité adsorbée sur la monocouche par unité de masse de l'adsorbant [q_{\max} (g/g)], convertit en moles par gramme, selon l'équation ci-dessous [126]:

$$S_{\text{BET}} = \sigma \times q_{\max} \times N_{\text{A}} \quad (\text{I.15})$$

Avec σ : Surface occupée par une molécule d'azote ($16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) ; N_{A} : Nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

I.10 PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [127]. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [128]. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation (I.16) de Gibbs-Helmholtz [129] :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{I. 16})$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{R} \right) \times \frac{1}{T} \quad (\text{I. 17})$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I. 18})$$

ΔG^0 : Energie libre de Gibbs (KJ.mol^{-1});

ΔH^0 : Enthalpie standard d'adsorption (KJ.mol^{-1});

ΔS^0 : Entropie standard d'adsorption (J.mol^{-1});

K_d : Constante d'équilibre thermodynamique ;

T : Température absolue (K) ;

R : Constante des gaz ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

1. Bertalmío M: Colour representation and colour gamuts. In: Vision Models for High Dynamic Range and Wide Colour Gamut Imaging. 2020: 131-155.
2. Camuffo D: Photometric Aspects of Visible Light and Colours. In: Microclimate for Cultural Heritage. 2019: 273-299.
3. Bessegato GG, Brugnera MF, Zaroni MVB: Electroanalytical sensing of dyes and colorants. *Current Opinion in Electrochemistry* 2019, 16:134-142.
4. Reffàs A: Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. 2010.
5. Clark M: Fundamental principles of dyeing. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*; Woodhead Publishing: Cambridge, UK 2011, 1:1-27.
6. Benkhaya S, M'rabet S, El Harfi A: A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications* 2020, 115:107891.
7. Nambela L, Haule LV, Mgani Q: A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants. *Journal of Cleaner Production* 2020, 246:119036.
8. Gürses A, Güneş K, Şahin E: Removal of dyes and pigments from industrial effluents. In: *Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications*. Elsevier; 2021: 135-187.
9. Rehan M, Mahmoud SA, Mashaly HM, Youssef BM: β -Cyclodextrin assisted simultaneous preparation and dyeing acid dyes onto cotton fabric. *Reactive and Functional Polymers* 2020, 151:104573.
10. Hassan MM, Carr CM: A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere* 2018, 209:201-219.
11. Ngulube T, Gumbo JR, Masindi V, Maity A: An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: a state-of-art review. *Journal of environmental management* 2017, 191:35-57.
12. Mansour H, Boughzala O, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R: Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 2011, 24(3):209-238.

13. Atun G, Ayar N, Kurtoğlu AE, Ortabay S: A comparison of sorptive removal of anthraquinone and azo dyes using fly ash from single and binary solutions. *Journal of hazardous materials* 2019, 371:94-107.
14. Muedas-Taípe G, Mejía IMM, Santillán FA, Velásquez CJ, Asencios YJ: Removal of azo dyes in aqueous solutions using magnetized and chemically modified chitosan beads. *Materials Chemistry and Physics* 2020, 256:123595.
15. Chowdhury MF, Khandaker S, Sarker F, Islam A, Rahman MT, Awual MR: Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: A review. *Journal of Molecular Liquids* 2020:114061.
16. Hu B, Wang G, You W, Huang W, You X-Z: Azo-hydrazone tautomerism by in situ CuII ion catalysis and complexation with the H₂O₂ oxidant of CI Disperse Yellow 79. *Dyes and Pigments* 2011, 91(2):105-111.
17. Garg D, Majumder C, Kumar S, Sarkar B: Removal of Direct Blue-86 dye from aqueous solution using alginate encapsulated activated carbon (PnsAC-alginate) prepared from waste peanut shell. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019, 7(5):103365.
18. Zucca P, Cocco G, Sollai F, Sanjust E: Fungal laccases as tools for biodegradation of industrial dyes. *Biocatalysis* 2016, 1(open-issue):82-108.
19. Singha NR, Chattopadhyay PK, Dutta A, Mahapatra M, Deb M: Review on additives-based structure-property alterations in dyeing of collagenic matrices. *Journal of Molecular Liquids* 2019, 293:111470.
20. Welham R: The Early History of the Synthetic Dye Industry. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 1963, 79(3):98-105.
21. Baer DR: Cationic dyes for synthetic fibers. In: *The chemistry of synthetic dyes*. Elsevier; 1971: 161-210.
22. Berneth H: Cationic dyes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2000.
23. Cegarra J: Physical chemistry of the dyeing of acrylic fibres with basic dyes. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 1971, 87(5):149-155.
24. Cheema S, Zhang M, Labine-Romain M, Lal B, Lavania M, Lee M, Li X, Lauro F, Beckmann S, Manefield M: Neutral Red: The Synthetic Phenazine Full of Electrochemical Surprises. 2018.
25. Mills A, Hazafy D, Parkinson J, Tuttle T, Hutchings MG: Effect of alkali on methylene blue (CI Basic Blue 9) and other thiazine dyes. *Dyes and Pigments* 2011, 88(2):149-155.

26. Liu H, Dandy DS: 2 - Atomic and Crystal Structures of Diamond. In: Diamond Chemical Vapor Deposition. Edited by Liu H, Dandy DS. Park Ridge, NJ: William Andrew Publishing; 1995: 8-13.
27. Yang X, Dong J, Yao M, Hu K, Sun H, Liu R, Shan C-X, Liu B: Diamond-graphite nanocomposite synthesized from multi-walled carbon nanotubes fibers. Carbon 2021, 172:138-143.
28. De Silva KKH, Huang H-H, Joshi R, Yoshimura M: Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide. Carbon 2020.
29. Katsnelson MI: Graphene: carbon in two dimensions. Materials today 2007, 10(1-2):20-27.
30. Wang Y, Yang P, Zheng L, Shi X, Zheng H: Carbon nanomaterials with sp² or/and sp hybridization in energy conversion and storage applications: A review. Energy Storage Materials 2020, 26:349-370.
31. McEnaney B: Structure and bonding in carbon materials. Carbon Materials for advanced technologies 1999:1-34.
32. Chauveau R: Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption: détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz. Université de Lorraine; 2014.
33. Xia C, Shi SQ: Self-activation for activated carbon from biomass: theory and parameters. Green Chemistry 2016, 18(7):2063-2071.
34. Stoeckli HF: Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. Carbon 1990, 28(1):1-6.
35. Ronsse F, Nachenius RW, Prins W: Carbonization of biomass. In: Recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. Elsevier; 2015: 293-324.
36. Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Dotto GL, Duran-Valle CJ: Adsorption in water treatment. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering 2019.
37. Tamburini D, Cartwright CR, Gasson P, Łucejko JJ, Leme CLD: Using analytical pyrolysis and scanning electron microscopy to evaluate charcoal formation of four wood taxa from the caatinga of north-east Brazil. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2020, 151:104909.
38. Bello OS, Moshood MA, Ewetumo BA, Afolabi IC: Ibuprofen removal using coconut husk activated Biomass. Chemical Data Collections 2020, 29:100533.

39. De Mattos NR, De Oliveira CR, Camargo LGB, da Silva RSR, Lavall RL: Azo dye adsorption on anthracite: A view of thermodynamics, kinetics and cosmotropic effects. *Separation and Purification Technology* 2019, 209:806-814.
40. Sriramoju SK, Dash PS, Majumdar S: Meso-porous activated carbon from lignite waste and its application in methylene Blue adsorption and coke plant effluent treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021, 9(1):104784.
41. El Naga AOA, El Saied M, Shaban SA, El Kady FY: Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon. *Journal of Molecular Liquids* 2019, 285:9-19.
42. Yu J, Li X, Cui Z, Chen D, Pang X, Zhang Q, Shao F, Dong H, Yu L, Dong L: Tailoring in-situ N, O, P, S-doped soybean-derived porous carbon with ultrahigh capacitance in both acidic and alkaline media. *Renewable Energy* 2021, 163:375-385.
43. Han Q, Wang J, Goodman BA, Xie J, Liu Z: High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technology* 2020, 366:239-248.
44. Yahya MA, Al-Qodah Z, Ngah CZ: Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, 46:218-235.
45. Salehi M, Naghavi MR, Bahmankar M: A review of *Ferula* species: Biochemical characteristics, pharmaceutical and industrial applications, and suggestions for biotechnologists. *Industrial Crops and Products* 2019, 139:111511.
46. Hammiche V, Merad R, Azzouz M: *Férule commune*. In: *Plantes toxiques à usage médicinal du pourtour méditerranéen*. Springer; 2013: 123-127.
47. Seki Y, Sarikanat M, Sever K, Durmuşkahya C: Extraction and properties of *Ferula communis* (chakshir) fibers as novel reinforcement for composites materials. *Composites Part B: Engineering* 2013, 44(1):517-523.
48. Li W, Yang K, Peng J, Zhang L, Guo S, Xia H: Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Industrial crops and products* 2008, 28(2):190-198.
49. Pallarés J, González-Cencerrado A, Arauzo I: Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy* 2018, 115:64-73.

50. Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M: Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon* 1992, 30(7):1111-1118.
51. Matos J, Nahas C, Rojas L, Rosales M: Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. 1. Physical activation and pyrolysis. *Journal of hazardous materials* 2011, 196:360-369.
52. Yue Z, Economy J: Carbonization and activation for production of activated carbon fibers. *Activated Carbon Fiber and Textiles* 2017:61-139.
53. Bedia J, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T: Water vapour adsorption on lignin-based activated carbons. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* 2007, 82(6):548-557.
54. Nassar H, Zyoud A, El-Hamouz A, Tanbour R, Halayqa N, Hilal HS: Aqueous nitrate ion adsorption/desorption by olive solid waste-based carbon activated using ZnCl₂. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 2020, 18:100335.
55. Uğurlu M, Gürses A, Doğar Ç: Adsorption studies on the treatment of textile dyeing effluent by activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Coloration Technology* 2007, 123(2):106-114.
56. Zyoud A, Nassar HN, El-Hamouz A, Hilal HS: Solid olive waste in environmental cleanup: Enhanced nitrite ion removal by ZnCl₂-activated carbon. *Journal of environmental management* 2015, 152:27-35.
57. Uğurlu M, Gürses A, Açıkyıldız M: Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 111(1-3):228-235.
58. Hong D, Zhou J, Hu C, Zhou Q, Mao J, Qin Q: Mercury removal mechanism of AC prepared by one-step activation with ZnCl₂. *Fuel* 2019, 235:326-335.
59. Marsh H, Reinoso FR: Activation Processes (Chemical). *Activated Carbon*: 10.1016/b978-008044463-5/50020-0 Elsevier; 2006.
60. Kumar A, Jena HM: Adsorption of Cr (VI) from aqueous phase by high surface area activated carbon prepared by chemical activation with ZnCl₂. *Process Safety and Environmental Protection* 2017, 109:63-71.
61. Kumar A, Jena HM: High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation. *Applied Surface Science* 2015, 356:753-761.

62. Rashid RA, Jawad AH, Ishak MAM, Kasim NN: KOH-activated carbon developed from biomass waste: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene blue uptake. *Desalination and Water Treatment* 2016, 57(56):27226-27236.
63. Mamaní A, Ramírez N, Deiana C, Giménez M, Sardella F: Highly microporous sorbents from lignocellulosic biomass: Different activation routes and their application to dyes adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019, 7(5):103148.
64. Yang B, Liu Y, Liang Q, Chen M, Ma L, Li L, Liu Q, Tu W, Lan D, Chen Y: Evaluation of activated carbon synthesized by one-stage and two-stage co-pyrolysis from sludge and coconut shell. *Ecotoxicology and environmental safety* 2019, 170:722-731.
65. Singh J, Bhunia H, Basu S: Adsorption of CO₂ on KOH activated carbon adsorbents: Effect of different mass ratios. *Journal of environmental management* 2019, 250:109457.
66. Zubrik A, Matik M, Hredzák S, Lovás M, Danková Z, Kováčová M, Briančin J: Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. *Journal of cleaner production* 2017, 143:643-653.
67. Lv S, Li C, Mi J, Meng H: A functional activated carbon for efficient adsorption of phenol derived from pyrolysis of rice husk, KOH-activation and EDTA-4Na-modification. *Applied Surface Science* 2020, 510:145425.
68. Wang J, Lei S, Liang L: Preparation of porous activated carbon from semi-coke by high temperature activation with KOH for the high-efficiency adsorption of aqueous tetracycline. *Applied Surface Science* 2020, 530:147187.
69. Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F: Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, 241(1-3):15-25.
70. Silva MC, Spessato L, Silva TL, Lopes GK, Zanella HG, Yokoyama JT, Cazetta AL, Almeida VC: H₃PO₄-activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: Adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems. *Journal of Molecular Liquids* 2021, 324:114771.
71. Kumar A, Jena HM: Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Physics* 2016, 6:651-658.

72. Kwiatkowski M, Kalderis D, Diamadopoulos E: Numerical analysis of the influence of the impregnation ratio on the microporous structure formation of activated carbons, prepared by chemical activation of waste biomass with phosphoric (V) acid. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2017, 105:81-85.
73. Oginni O, Singh K, Oporto G, Dawson-Andoh B, McDonald L, Sabolsky E: Effect of one-step and two-step H₃PO₄ activation on activated carbon characteristics. *Bioresource Technology Reports* 2019, 8:100307.
74. Zhang Z-b, Liu X-y, Li D-w, Gao T-t, Lei Y-q, Wu B-g, Zhao J-w, Wang Y-k, Wei L: Effects of the ultrasound-assisted H₃PO₄ impregnation of sawdust on the properties of activated carbons produced from it. *New Carbon Materials* 2018, 33(5):409-416.
75. Xu J, Chen L, Qu H, Jiao Y, Xie J, Xing G: Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄. *Applied Surface Science* 2014, 320:674-680.
76. Guo Y, Rockstraw DA: Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. *Carbon* 2006, 44(8):1464-1475.
77. Reffas A, Bernardet V, David B, Reinert L, Lehocine MB, Dubois M, Batisse N, Duclaux L: Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of hazardous materials* 2010, 175(1-3):779-788.
78. Yavuz R, Akyildiz H, Karatepe N, Çetinkaya E: Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H₃PO₄. *Fuel Processing Technology* 2010, 91(1):80-87.
79. Yorgun S, Yıldız D: Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2015, 53:122-131.
80. KIPLING JJ: Adsorption at the Liquid–Solid Interface. . *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes* 1965:23–31.
81. Somasundaran P, Hanna H: PHYSICO–CHEMICAL ASPECTS OF ADSORPTION AT SOLID/LIQUID INTERFACES: I. Basic Principles. In: *Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding*. Elsevier; 1977: 205-251.
82. Yang RT: *Adsorbents and Adsorption Isotherms. Gas Separation by Adsorption Processes*. 1987:9–48.

83. Thomas WJ, & Crittenden, B. : The literature of adsorption. . Adsorption Technology & Design 1998:240–252.
84. Do DD, Ustinov E, Do HD: Porous texture characterization from gas-solid adsorption. Adsorption by Carbons. 2008:239–271.
85. Rouquerol F, Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. : Thermodynamics of Adsorption at the Gas/Solid Interface. Adsorption by Powders and Porous Solids 2014:25–56.
86. Nordholm S, Forsman, J., Woodward, C., Freasier, B., & Abbas, Z. : Adsorption at Solid Surfaces. Generalized Van Der Waals Theory of Molecular Fluids in Bulk and At Surfaces, . 2019:171–199.
87. Sahoo TR, & Prelot, B. : Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater. . Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants, 2020:161–222.
88. Aktar J: Batch adsorption process in water treatment. Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management, 2021:1–24.
89. BELAID KD: Etude des cinétiques et des isothermes d'adsorption, des colorants de l'industrie textile, sur différents supports adsorbants. Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie-Mohamed Boudiaf
90. Daoud T: Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus». Ecole nationale polytechnique, ENP 2007, 10.
91. Chitour CE: Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide: Office des publications universitaires; 2004.
92. Berk Z: Adsorption and ion exchange. Food Process Engineering and Technology 2018:311–327.
93. Manceau A, Marcus MA, Tamura N: Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 2002, 49(1):341-428.
94. Deschamps T, Benzaazoua M, Bussière B, Belem T, Mbonimpa M: Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement 2006, 7(2).
95. Limousin G, Gaudet J-P, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M: Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied geochemistry 2007, 22(2):249-275.

96. Unuabonah EI, Omorogie MO, Oladoja NA: Modeling in adsorption: fundamentals and applications. In: Composite Nanoadsorbents. Elsevier; 2019: 85-118.
97. Iftekhhar S, Ramasamy DL, Srivastava V, Asif MB, Sillanpää M: Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: a critical review. *Chemosphere* 2018, 204:413-430.
98. Rouquerol F, Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Maurin, G., & Llewellyn, P. : Introduction. *Adsorption by Powders and Porous Solids* 2014:1–24.
99. Belaid KD, Kacha S, Kameche M, Derriche Z: Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2013, 1(3):496-503.
100. Barka N: L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc 2008.
101. Fouad MB: Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants. 2019.
102. Belaid K, Kacha S: Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 2011, 24(2):131-144.
103. Wang J, Guo X: Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of hazardous materials* 2020, 390:122156.
104. Lagergren S: About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *The Royal Swedish Academy of Sciences* 1898, 24:1-39.
105. Thi HT, Le Hoang, A., Huu, T. P., Dinh, T. N., Chang, S. W., Chung, W. J., & Nguyen, D. D. : Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Science of The Total Environment* 2020, 725:138325.
106. Leyva-Ramos R, Ocampo-Perez R, Mendoza-Barron J: External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chemical Engineering Journal* 2012, 183:141-151.
107. Weber Jr WJ, Morris JC: Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division* 1963, 89(2):31-59.
108. Osman AM, Hendi A, Saleh TA: Simultaneous adsorption of dye and toxic metal ions using an interfacially polymerized silica/polyamide nanocomposite: Kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids* 2020, 314:113640.

109. Pauletto P, Dotto G, Salau N: Diffusion mechanisms and effect of adsorbent geometry on heavy metal adsorption. *Chemical Engineering Research and Design* 2020, 157:182-194.
110. Wang H, Xie R, Zhang J, Zhao J: Preparation and characterization of distillers' grain based activated carbon as low cost methylene blue adsorbent: Mass transfer and equilibrium modeling. *Advanced Powder Technology* 2018, 29(1):27-35.
111. Ray SS, Gusain, R., & Kumar, N. : Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification* 2020:101–118.
112. Langmuir I: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society* 1918, 40(9):1361-1403.
113. Freundlich H: Over the adsorption in solution. *J Phys Chem* 1906, 57(385471):1100-1107.
114. Redlich O, Peterson DL: A useful adsorption isotherm. *Journal of physical chemistry* 1959, 63(6):1024-1024.
115. Dixit C, Ncibi MC, Bernard M-L, Sanjuan B, Gaspard S: The valorization of raw and chemically-modified silica residues from Bouillante geothermal power plant (Guadeloupe, FWI) for the removal of methylene blue and lead from aqueous media. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020, 8(5):104285.
116. Chen T, Da T, Ma Y: Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. *Journal of Molecular Liquids* 2020:114980.
117. Foo KY, Hameed BH: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal* 2010, 156(1):2-10.
118. Hamdaoui O, Naffrechoux E: Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters. *Journal of hazardous materials* 2007, 147(1-2):401-411.
119. Al-Ghouti MA, Da'ana DA: Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials* 2020, 393:122383.
120. Giles C, MacEwan T, Nakhwa S, Smith D: 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1960:3973-3993.

121. Giles CH, D'Silva AP, Easton IA: A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of colloid and interface science* 1974, 47(3):766-778.
122. Slassi MA: Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale. Université de Neuchâtel; 2002.
123. Sing K, Everett D, Haul R, Moscou L, Pierotti R, Rouquerol J, Siemieniewska T: International Union of Pure and Applied Chemistry: reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem* 1985, 57(603):e619.
124. Brunauer S, Copeland L: Physical adsorption of gases and vapors on solids. In: *Symposium on Properties of Surfaces*: 1963. ASTM International.
125. Hennion B: Application des ondes de Rayleigh à l'étude de la physisorption de gaz rares sur quartz. Doctorat 3^{ème} cycle. Université des Sciences et Techniques de Lille; 1984.
126. Bamba D, Dongui B, Trokourey A, Zoro GE, Athéba GP, Robert D, Wéber JV: Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *J soc Ouest-Afr chim* 2009, 28:41-52.
127. El Khomri M, El Messaoudi N, Dbik A, Bentahar S, Lacherai A: Efficient adsorbent derived from *Argania Spinosa* for the adsorption of cationic dye: Kinetics, mechanism, isotherm and thermodynamic study. *Surfaces and Interfaces* 2020, 20:100601.
128. Hassan W, Noureen S, Mustaqeem M, Saleh TA, Zafar S: Efficient adsorbent derived from *Haloxylon recurvum* plant for the adsorption of acid brown dye: Kinetics, isotherm and thermodynamic optimization. *Surfaces and Interfaces* 2020, 20:100510.
129. Değermenci GD, Değermenci N, Ayvaoğlu V, Durmaz E, Çakır D, Akan E: Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Cleaner Production* 2019, 225:1220-1229.

MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

II INTRODUCTION

Dans cette partie de notre travail, nous allons présenter la méthode de préparation du matériau adsorbant à partir d'un précurseur organique d'origine végétale lignocellulosique, ainsi que quelques analyses importantes de caractérisation effectuées sur le charbon actif synthétisé qui nous ont aidés à mieux décrire notre charbon actif en s'appuyant sur les résultats obtenus de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la mesure de la surface spécifique (BET), l'imagerie de la morphologie externe du matériau ainsi que la composition chimique de la surface examinée au moyen de la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au microscope électronique à balayage (MEB). Par ailleurs, les paramètres de surface préliminaire ont été aussi déterminés à savoir le taux d'humidité, le taux de cendre, l'indice d'iode et le pH de point de charge zéro.

II.1 PRECURSEUR VEGETAL

La matière première utilisée pour la préparation de notre matériau adsorbant est une plante méditerranéenne appelée Ferule commune ou *Ferula communis* (*figure II.1*), récoltée localement dans les coteaux de la wilaya de Tipaza au nord de l'Algérie donc un grand avantage pour la valorisation de cette plante pour la préparation d'un charbon actif en poudre employé dans le domaine environnemental qui est le traitement des eaux polluées par des colorants. Cette espèce végétale se ressème et se multiplie spontanément. Elle est très abondante dans les régions littorales exposées aux vents humides, se présentant sous forme d'un arbrisseau à croissance rapide et qui peut atteindre deux à trois mètres de haut.

II.1.1 Préparation de la matière végétale

Les tiges de la plante *Ferula communis* séchées (*figure II.2*) ont été découpées en tranches et broyées pour obtenir des écorces d'environ 3 mm (*figure II.3*) et qui sont ensuite lavées une seule fois à l'eau distillée bouillante pour enlever les composants de l'huile essentielle qu'elle contient (*figure II.4*), puis séchées à l'étuve à 105°C pendant 12 heures. Le produit de la purification (*figure II.5*) a été pesé pour être activé à l'acide phosphorique (*figure II.6*).



Figure II.1: La plante Féruła.



Figure II.2: Les tiges séchées.



Figure II.3: Les tiges broyées.



Figure II.4: Lavage à l'eau distillée.



Figure II.5: Les parcelles séchées.



Figure II.6: Activation à l'acide Phosphorique.

II.1.2 Activation avec l'acide phosphorique

L'acide phosphorique (H_3PO_4) a été largement employé pour l'activation des charbons [1-3]. L'activation chimique a été réalisée sur de deux échantillons de la matière végétale par une imprégnation à froid et sous agitation pendant 24 heures dans une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4) à 85 % dans un rapport massique (matière végétale et agent activant) égal à 1/1 et 1/2. À savoir, une masse de 50 grammes de chaque échantillon a été pesée et mélangée avec deux solutions d'agent activant qui contiennent séparément 50 g et 100 g de H_3PO_4 . Après séchage à l'étuve durant 12 heures à 110 °C, les deux échantillons activés de la Féruła communis sont mis dans des creusets à couvercle en céramique (*figure II.7*) puis introduits dans un four à moufle (*figure II.7*) pour subir une carbonisation avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et maintenue à la température de 550 °C durant une heure. Le produit

obtenu est lavé une fois avec une solution diluée de l'acide chlorhydrique (HCl) puis avec de l'eau distillée sous agitation pendant une heure (1h) plusieurs fois jusqu'à ce que le pH du surnageant devient égale à environ 6 (*figure II.8*). Le charbon actif de la Férula (CAF) est séché à l'étuve à 110°C pendant 24 heures, puis tamisé à 224 Mic (*figure II.9*) et conservé à l'abri de l'air.



Figure II.7: Les parcelles séchées après activation, four de carbonisation et le charbon actif.

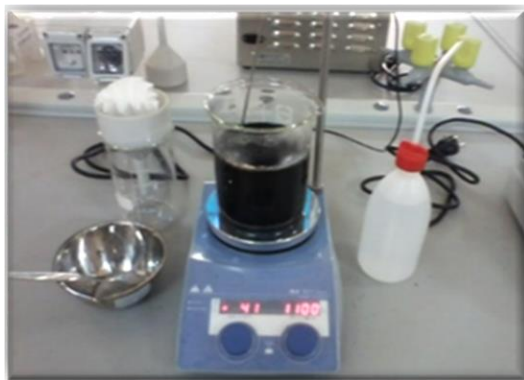


Figure II.8: Lavage du charbon.

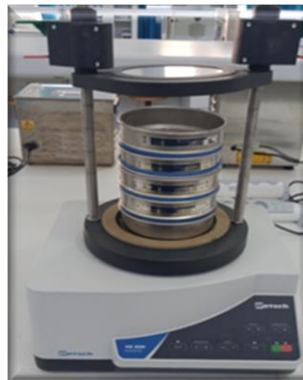


Figure II.9 : Tamiseuse.

II.2 CARACTERISATION DE L'ADSORBANT

Les propriétés physiques et chimiques du matériau adsorbant obtenu grâce aux moyens de la technique d'analyses pour la caractérisation sont très importantes à connaître avant de juger utile d'employer le charbon actif (CAF) synthétisé dans le secteur du traitement des eaux usées en particulier celles chargées par des colorants rejetés par les industries textiles.

II.2.1 La teneur en humidité

La teneur en humidité exprimée en pourcentage a été déterminée par le séchage du charbon actif à l'étuve [4]. Une masse de 0,5 g de l'adsorbant en poudre a été placée dans un creuset en céramique pesé préalablement. Les deux échantillons étudiés sont séchés dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures ou jusqu'à ce que la masse de chaque échantillon demeure constante. Puis, on les laisse refroidir à température ambiante avant d'être pesé une nouvelle fois. Le rapport du taux d'humidité (H %) a été calculé par l'équation suivante :

$$\% H = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} \times 100 \quad (\text{II. 1})$$

Où :

M_1 : La masse initiale du CAF étudié en (g).

M_2 : La masse du creuset rempli après séchage en (g).

M_3 : La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

II.2.2 Le taux de cendre

La teneur en cendres est la fraction inorganique contenu dans le charbon actif, le pourcentage de cendre a été déterminée par une méthode évoquer en littérature [4]. Une masse d'échantillon de 0,5 g a été séchée à l'étuve à 80 °C pendant 24 h et placé dans un creuset en céramique pesés. Les échantillons ont été chauffés dans un four électrique à 650 °C pendant 3 h. Puis, les creusets ont été refroidis à température ambiante et pesés. Le taux de cendres (% C) a été calculé comme suit:

$$\% C = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} \times 100 \quad (\text{II. 2})$$

Où :

M_1 : la masse initiale du CAF utilisée en (g).

M_2 : La masse du creuset avant carbonisation en (g).

M_3 : La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

II.2.3 Indice d'iode

L'indice d'iode est une mesure de la teneur en micropores de charbon actif, Il estime la capacité d'adsorption des molécules de taille très petite par le charbon actif. C'est la quantité en milligramme d'iode adsorbé par gramme de charbon actif (Q_{I_2}) dans une solution de 0,1N

d'iode. La méthode appliquée a été effectuée selon la norme AWWA B 600-78 [4-6]. Une masse de 0,05 g de charbon actif préalablement séché à l'étuve pendant 12 h à 105 °C est déposé dans un bécher de 100 ml contenant un volume de 20 ml de la solution d'iode à 0.1N. Le mélange est agité durant 5 min avant d'être filtré. Un volume de 10 ml du filtrat est introduit dans un erlenmeyer pour être dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1N. On se sert de l'amidon comme indicateur coloré au point de l'équivalence. Le volume de la solution du réactif titrant ajouté jusqu'à la décoloration permet de calculer l'indice d'iode par la formule suivante [5]:

$$Q_{I_2} (mg. g^{-1}) = \frac{\left[C_0 - \frac{C_{thio} V_{thio}}{2V_{I_2}} \right] \times M_{I_2} \times V_{ads}}{M_{CAF}} \quad (II. 3)$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de la solution d'iode (mol/l).

C_{thio} : Concentration de la solution de thiosulfate de sodium (mol/l).

V_{thio} : Volume de thiosulfate versé à l'équivalence (ml).

V_{I_2} : Volume d'iode dosé (ml).

M_{I_2} : Masse molaire d'iode (g/mol).

V_{ads} : Volume d'adsorption (ml).

M_{CAF} : Masse de charbon (g).

II.2.4 Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC})

La détermination du point de charge zéro permet de prédire si la réaction de l'adsorption est favorable dans un intervalle de pH de la solution. Si le pH de la solution colorée est inférieur au pH_{PZC}, la surface du charbon actif (CAF) sera protonée par des charges positives de H⁺ et dans ce cas les charges négatives de l'adsorbat seront attirées vers l'adsorbant. Dans le cas contraire, le pH du milieu réactionnel est supérieur au pH_{PZC}, ce qui rend la surface chargée négativement par des ions HO⁻ et devient attractrice d'adsorbat ayant des charges positives.

La valeur du pH_{pzc} renseigne sur les propriétés chimique et électronique des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant. D'après les valeurs du pH_{PZC}, on peut connaître la nature de la surface du charbon actif qui peut être neutre, basique ou acide, ceci dépend de la source du précurseur ainsi que la manière d'activation qui peut être chimique ou physique.

La méthode de la détermination du pH de point de charge nulle ou le point isoélectrique pour les deux échantillons de charbon actif a été réalisée en préparant une solution de chlorure de sodium NaCl de 0,01 mol/l [7]. On prépare dans des béchers des volumes de 50 ml d'eau distillée pour ajuster leur pH initial dans un intervalle de 2 jusqu'à 12 en utilisant des gouttes de solutions d'hydroxyde de sodium NaOH et de chlorure d'hydrogène HCl à 0,1 mol/l. Pour chaque volume de 50 ml de solution préparée, on ajoute une masse de 0,1 g de charbon actif élaboré (CAF1 et CAF2) en agitant pendant 24 heures à température ambiante. Les échantillons ont été centrifugés avant de mesurer leur pH final. On trace sur un graphe la variation de $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$ en fonction du pH_i initial. L'intersection de la courbe avec l'axe des valeurs du pH initiale (pH_i) correspond au pH_{PZC} .

II.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie (ATG/DTG) est une méthode d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de la masse du matériau adsorbant (CAF) en fonction de l'élévation de la température et en fonction du temps [8, 9]. Cette technique de caractérisation permet de mieux comprendre l'influence de la température au cours du temps sur la masse des deux charbons actifs élaborés. L'analyse de la thermogravimétrie a été réalisée en utilisant un thermo balance (**TGA Instrument Q600**). L'augmentation de la température de la masse de du charbon actif a été effectuée de la température ambiante jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffe de 20°C par minute.

II.2.6 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse structurale par la spectroscopie à absorption infrarouge (IR) est une technique de caractérisation de la surface de l'adsorbant très importante qui permet d'identifier les principaux groupements fonctionnels ou les fonctions chimiques qui sont présentes à la surface du charbon actif étudié et qui jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption [10]. Un appareil d'analyse infrarouge de type (**FTIR-470 Shimadzu**) a été utilisé pour mesurer l'absorbance dans un intervalle de longueur d'ondes variant de 400 à 4000 cm^{-1} .

II.2.7 Analyse de surface des matériaux adsorbants

II.2.7.1 Méthode de caractérisation

Les résultats d'analyses des isothermes d'adsorption et désorption du gaz des molécules d'azote N_2 sur le matériau adsorbant à 77 K ont été obtenus par un appareil de type Quanta chrome Nova Instruments.

Les courbes des isothermes d'adsorption et désorption ont été tracé en mesurant les volumes d'azote N_2 adsorbés (V_{ads}) en fonction des pressions relatives P/P_0 .

P et P_0 sont respectivement la pression d'équilibre et la pression de saturation du gaz d'azote.

Cette analyse a permis aussi de déterminer la surface spécifique S_{BET} des charbons actifs (CAF₁ et CAF₂) en appliquant le modèle de BET (Brunauer, Emmett et Teller) [11] et le modèle de Langmuir.

II.2.7.2 Analyse texturales par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie des rayonnements X à dispersion d'énergie (EDS)

Les échantillons préparées CAF1 et CAF2 ont été analysés par un microscope électronique à balayage (MEB) de type **QANTA 650** pour voir la nature des pores à la surface du matériau adsorbant étudié.

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 20 kV. L'impact provoque l'émission de rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon.

II.3 METHODOLOGIE DES ESSAIS D'ELIMINATION DES COLORANTS

Afin d'obtenir une excellente élimination des deux colorants (BM et RN) étudiés par les deux charbons actifs élaborés (CAF1 et CAF2), nous avons procédé à une étude de quelques paramètres physico-chimiques sur les interactions colorant/charbon actif ou adsorbat/adsorbant (la masse d'adsorbant additionnée, le pH de la solution colorée, le temps de contact et la température du milieu réactionnel). Pour chaque expériences d'adsorption, une masse connue de l'adsorbant est déposée dans des solutions colorées de 50 mL et de concentration initiale C_0 . Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique durant un certain temps sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute (tr/min). À la fin de chaque expérience, le mélange est introduit dans une centrifugeuse pour séparer l'adsorbant de la solution. Un spectrophotomètre UV-Visible de marque **JASCO V-770** est utilisé pour déterminer la concentration résiduelle du colorant étudié.

II.3.1 Effet de la masse initiale d'adsorbant sur l'adsorption du BM et du RN

Afin de connaître l'influence de la quantité du matériau adsorbant ajoutée pour l'adsorption des colorants étudiés, et pour déterminer la masse nécessaire qui donne un meilleur taux d'élimination de l'adsorbat, plusieurs masses différentes de chaque adsorbant ont été immergées dans des volumes de 50 mL de solutions colorées de concentration de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en BM et RN. Le mélange est agité durant une heure à une température de 25°C .

II.3.2 Effet du pH de la solution colorée sur l'adsorption du BM et du RN

Le pH de la solution colorée a un effet important dans toute application d'adsorption, car il peut modifier la charge superficielle du matériau adsorbant ainsi que la structure de la molécule de colorant [12]. C'est pour cette raison qu'il est important de déterminer le point de la charge nulle (pH_{PZC}) de l'adsorbant pour optimiser son pouvoir d'adsorption en fonction du pH de la solution. Les essais de l'influence du pH sur l'adsorption des colorants BM et RN ont été réalisés pour une concentration initiale en colorant de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et une masse d'adsorbant de 0,05 g pour les deux charbons actifs préparés. La valeur initiale du pH des solutions colorées a été ajusté en ajoutant des gouttes de HCl (0,1 N) et de NaOH (1 N).

II.3.3 Cinétique d'adsorption du BM et du RN

Afin de déterminer le meilleur temps de contact entre l'adsorbant et le colorant, en ajoute, au temps zéro, une masse de charbon actif (CAF1 et CAF2) de 0,05 g à un volume de 50 mL d'une solution colorée dont la concentration initiale égale à 50, 100 et $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Au cours du temps et sous une agitation de 200 tours par minute (tr/min), la quantité éliminée du colorant par l'adsorbant augmente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre d'adsorption.

II.3.4 Isothermes d'adsorption du BM et du RN

Les isothermes d'adsorptions sont importantes pour comprendre mieux le mécanisme d'adsorption [13]. Ces applications donnent des informations sur la qualité de l'adsorbant et ça capacité à éliminer les molécules ou les ions de l'adsorbat, ainsi que la probabilité de l'existence des interactions latérales au milieu des molécules [14]. Elles indiquent également la nature du mode d'adsorption des molécules si elle se fait en mono couche ou en multi couches. Toutes ces renseignements sont obtenus à partir des modèles d'équilibre utilisés pour décrire le processus d'adsorption étudié.

Les applications des isothermes d'adsorption des colorants sur les deux charbons actifs (CAF1 et CAF2) ont été réalisées à 25°C et à pH optimal, avec des volumes de 50 mL des solutions colorées de concentrations initiales allant de 150 à 550 mg·L⁻¹ pour le BM et de 150 à 700 mg·L⁻¹ pour le RN. À l'équilibre, la quantité des colorants BM et RN adsorbés (q_e) par les deux charbons actifs est donnée par la relation **I.4**.

II.3.5 Effet de la température sur l'adsorption du BM et du RN

La température a une influence considérable sur l'adsorption des colorants car son augmentation favorise la mobilité des espèces ioniques du colorant ainsi que la pénétration des molécules de l'adsorbat dans les pores internes du matériau adsorbant [15]. Cette élévation de température serait aussi favorable pour augmenter la capacité d'adsorption.

Les essais de l'effet de la température sur l'adsorption des deux colorants ont été appliqués entre 25 et 52 °C en utilisant des béchers contenant 50 mL des solutions de bleu de méthylène et de rouge neutre (BM et RN) à 100 mg·L⁻¹ et 0,05 g de charbon actif (CAF1 et CAF2). Les mélanges sont agités à 200 tr/min durant un temps d'équilibre.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

1. Silva MC, Spessato L, Silva TL, Lopes GK, Zanella HG, Yokoyama JT, Cazetta AL, Almeida VC: H₃PO₄-activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: Adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems. *Journal of Molecular Liquids* 2021, 324:114771.
2. Kumar A, Jena HM: Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Physics* 2016, 6:651-658.
3. Sun Y, Yue Q, Gao B, Huang L, Xu X, Li Q: Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chemical Engineering Journal* 2012, 181:790-797.
4. Ahmed MJ, Dhedan SK: Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid phase equilibria* 2012, 317:9-14.
5. Maazou SD, Hima HI, Alma MMM, Adamou Z, Natatou I: Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de *Balanites aegyptiaca*. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 2017, 11(6):3050-3065.
6. Nko'o Abuiboto M, Avom J, Mpon R: Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de Moabi (*Baillonella toxisperma* Pierre) par adsorption d'iode en solution aqueuse. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 2016, 29(1):51-60.
7. Belaid K, Kacha S: Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 2011, 24(2):131-144.
8. Djilani C, Zaghdoudi R, Modarressi A, Rogalski M, Djazi F, Lallam A: Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal* 2012, 189:203-212.
9. Boonamnuyvitaya V, Sae-ung S, Tanthapanichakoon W: Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and purification technology* 2005, 42(2):159-168.

10. Kushwaha AK, Gupta N, Chattopadhyaya M: Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society* 2014, 18(3):200-207.
11. Bamba D, Dongui B, Trokourey A, Zoro GE, Athéba GP, Robert D, Wéber JV: Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *J soc Ouest-Afr chim* 2009, 28:41-52.
12. Bazrafshan E, Mostafapour FK, Hosseini AR, Raksh Khorshid A, Mahvi AH: Decolorisation of reactive red 120 dye by using single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions. *Journal of chemistry* 2013, 2013.
13. Luo P, Zhao Y, Zhang B, Liu J, Yang Y, Liu J: Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water research* 2010, 44(5):1489-1497.
14. Hu Q, Xu Z, Qiao S, Haghseresht F, Wilson M, Lu GQ: A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays. *Journal of colloid and interface science* 2007, 308(1):191-199.
15. Gamal A, Farha SA, Sallam H, Mahmoud G, Ismail L: Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of reactive dyes adsorption onto cotton fiber. *Nature and Science* 2010, 8(11):95-110.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

III INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus de la caractérisation des matériaux adsorbants préparés et des applications de l'adsorption des deux colorants sur les charbons actifs (CAF1 et CAF2). Ces expériences montrent l'efficacité des adsorbants élaborés à l'élimination des colorants considérés (rouge neutre RN et bleu de méthylène BM). Pour estimer la capacité d'adsorption des charbons actifs et l'affinité des colorants vis-à-vis l'adsorbant, nous avons déterminé les paramètres de l'influence de la masse de l'adsorbant, le pH de la solution colorée, le temps de contact, la concentration de l'adsorbat et la température du milieu réactionnel.

Pour avoir une idée sur le modèle cinétique qui convient aux applications d'adsorptions effectuées sur les deux charbons actifs, nous avons choisi les modèles du pseudo premier ordre, du pseudo second ordre et de la diffusion intra-particule.

Enfin, nous avons appliqué les modèles théoriques des isothermes d'adsorptions de Langmuir et de Freundlich couramment utilisés pour interpréter l'affinité des colorants étudiés (RN et BM) à la surface des charbons actifs (CAF1 et CAF2).

III.1 CARACTERISATIONS DES COLORANTS

a) Bleu de méthylène

Le colorant cationique bleu de méthylène (BM) ou chlorure de méthylthioninium est utilisé dans de nombreuses applications d'adsorptions sur différents matériaux adsorbants en raison de son affinité vis à vis les adsorbants notamment les charbons actifs. Le bleu de méthylène (BM) est considéré comme un polluant organique qui n'est pas très toxique contrairement à plusieurs colorants utilisés dans les activités industrielles telles que l'industrie du textile. De multiples recherches ont été réalisées dans le but d'éliminer ce colorant par des matériaux adsorbants [1-7].

b) Rouge neutre

Le rouge neutre (RN) appelé aussi rouge basique 5 ou rouge de toluylène est un colorant cationique toxique utilisé dans plusieurs domaines telle que l'industrie du textile. Des études ont été faites sur la dépollution de ce colorant dans les milieux aqueux par adsorption sur de différents adsorbants [8-10]. Les formules chimiques des colorants étudiés sont présentées sur les figures **I.6** et **I.7** et leurs principales caractéristiques sont reportées dans le tableau **I.3**.

III.1.1 Spectre d'absorption des colorants en UV-Visible

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) grâce à un spectrophotomètre est une étape importante afin de connaître λ_{max} à différents pH de la solution du colorant considéré et d'établir les courbes d'étalonnage qui vont servir par la suite de calculer les concentrations résiduelles par l'équation **III.1** de **Beer – Lambert** à la fin de chaque expérience d'adsorption du colorant sur le charbon actif. Les deux colorants en solution aqueuse sont caractérisés par une longueur d'onde d'absorption du BM égale à 664 nm et 528 nm pour le RN mesurée à différents pH pour des concentrations de 15 mg/l.

$$DO = \varepsilon . l . C \quad (\text{III. 1})$$

Avec:

- DO : Densité optique ou Absorbance de la molécule absorbante du colorant ;
- ε : Le coefficient d'absorption molaire (L/mg.cm ou L/mole.cm) ;
- l : La largeur de la cuve contenant l'échantillon à analyser (cm) ;
- C : La concentration de la solution colorée (mg/L ou mol/L).

La figure **III.1** représente les spectres d'absorbances des colorants bleu de méthylène (**BM**) et rouge neutre (**RN**) à différents pH.

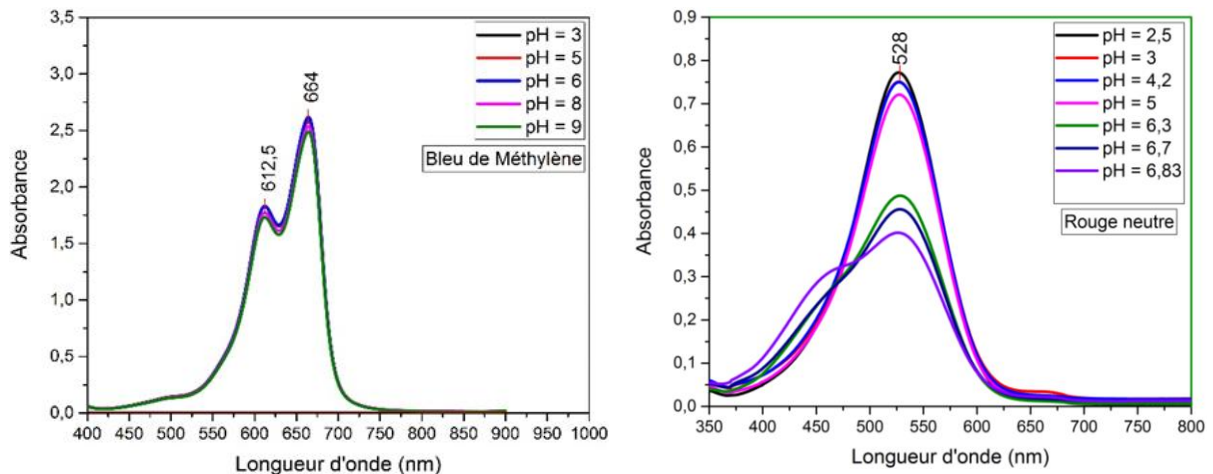


Figure III.1: Spectres d'absorption en UV-visible du bleu de méthylène et rouge neutre:

$C = 15 \text{ mg/l}$ à différents pH.

III.1.2 Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage des colorants bleu de méthylène et le rouge neutre (*figure III.2* et *figure III.3*) ont été réalisées à partir d'une gamme de solutions variant de 5 mg/l à 25 mg/l à pH égal à 6 pour le bleu de méthylène et à un pH égal à 3, 5, 6.3 et 6.7 pour le rouge neutre qui change de couleur de la forme acide du rouge au rose à partir de pH égal à environ 6.8 puis sa couleur devient jaune orangé de la forme basique au-delà de pH égal à environ 8.

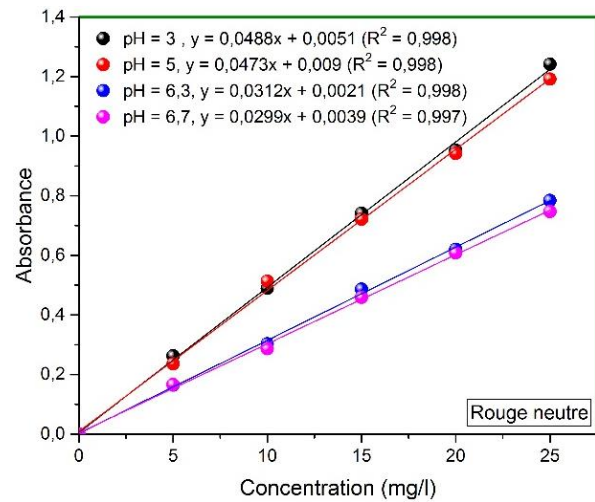
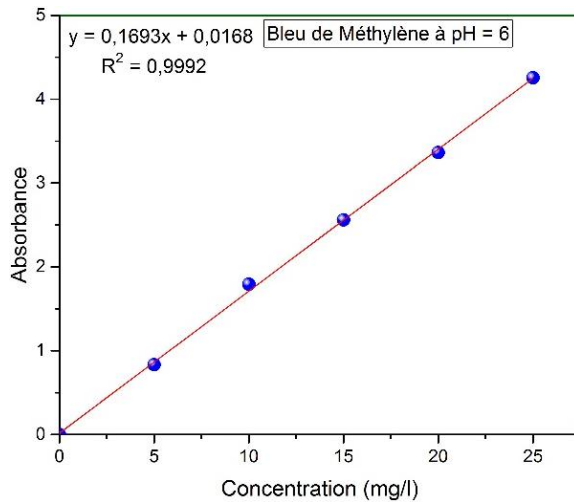


Figure III.2: Courbe d'étalonnage du BM au maximum d'absorption à pH = 6.

Figure III.3: Courbes d'étalonnage du RN au maximum d'absorption à pH = 3, 5, 6.3 et 6.7.

III.2 CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS (CAF1 ET CAF2)

III.2.1 Détermination de l'indice d'iode, la teneur en cendres et d'humidité

D'après les résultats d'analyses du tableau III.1, on constate que le pourcentage d'humidité des deux matériaux adsorbant est assez élevé ce qui fait diminuer sa qualité d'adsorption. Les taux de cendre des charbons actifs étudiés (CAF1 et CAF2) révèlent un faible pourcentage en sels minéraux (cendre). La teneur en cendre trop élevée fait diminué l'activité du charbon actif.

Les valeurs déterminées des indices d'iode montrent que les deux charbons actifs possèdent une porosité assez considérable.

Tableau III.1 : Le taux d'humidité, le taux de cendre et l'indice d'iode des deux matériaux adsorbants étudiés.

Echantillon	Humidité %	Taux de cendre %	L'indice d'iode mg/g
CAF1	13,31	2,72	559,88
CAF2	16,84	1,94	712,16

III.2.2 Détermination du pH du point de charge zéro (pH_{PZC})

Le pH du point de charge zéro ou le point de charge nulle est une propriété très importante à déterminer car sa valeur est largement utilisée en science des surfaces pour représenter l'interaction des surfaces des matériaux adsorbants introduits dans une solution aqueuse avec l'adsorbat. C'est la valeur de pH à laquelle la densité de charge électrique nette sur la surface de l'adsorbant est égale à zéro.

La détermination du pH_{PZC} des deux charbons actifs a été effectuée à la température ambiante et d'après la méthode présentée dans le chapitre II.

Pour le charbon actif de la Ferula (CAF1), la valeur du pH_{PZC} est égale à 4,8 et pour le charbon actif (CAF2), la valeur est égale à 5,24. Selon les valeurs du pH_{PZC} obtenus, on peut dire que les deux charbons actifs de la Ferula qui ont été préparés possèdent un caractère acide. Les résultats des deux charbons actifs sont illustrés par la figure III.4 qui représente le graphe de la variation de $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$ en fonction du pH_i initial.

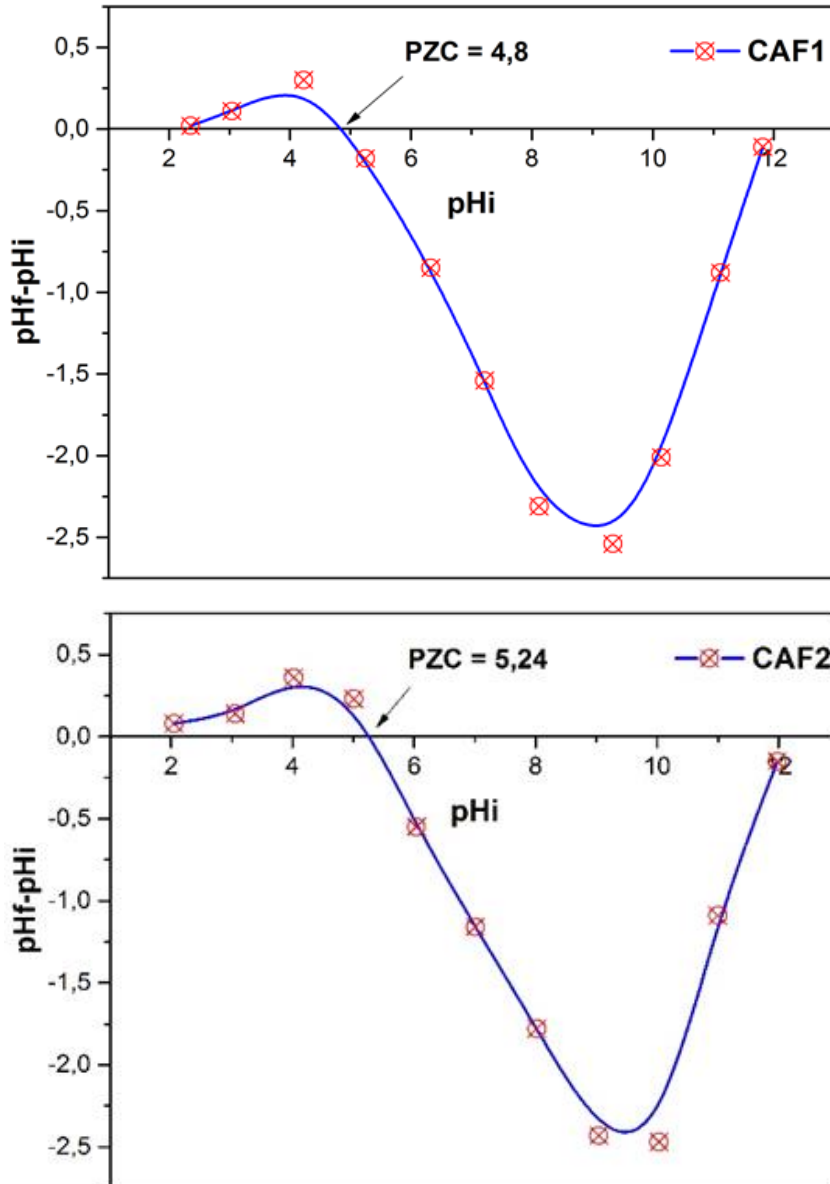


Figure III.4 : Le point de charge zéro (pH_{PZC}) des adsorbants ($m = 0,05 \text{ g}$; $V = 50 \text{ ml}$; agitation = 200 tr/min ; temps = 24 h).

III.2.3 Caractérisation par analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse ou la dégradation thermique des échantillons de charbons actifs en fonction de l'augmentation de la température et en fonction du temps [11, 12].

D'après les diagrammes obtenus de l'analyse thermogravimétrique (*figure III.5*) pour les deux échantillons de charbons actifs (CAF1 et CAF2), on constate que la première perte de masse est de 17,64% à 76,4°C pour le CAF1 et 19,44% à 92,8°C pour le CAF2 représentée

par un pic qui correspond à la désorption de l'eau. La deuxième perte de masse correspond à la décomposition du CAF1 de 24,12% ; 6% à partir de 745,5°C et de 7,89% ; 2,6% ; 5,2% à partir de 677,5°C pour le CAF2.

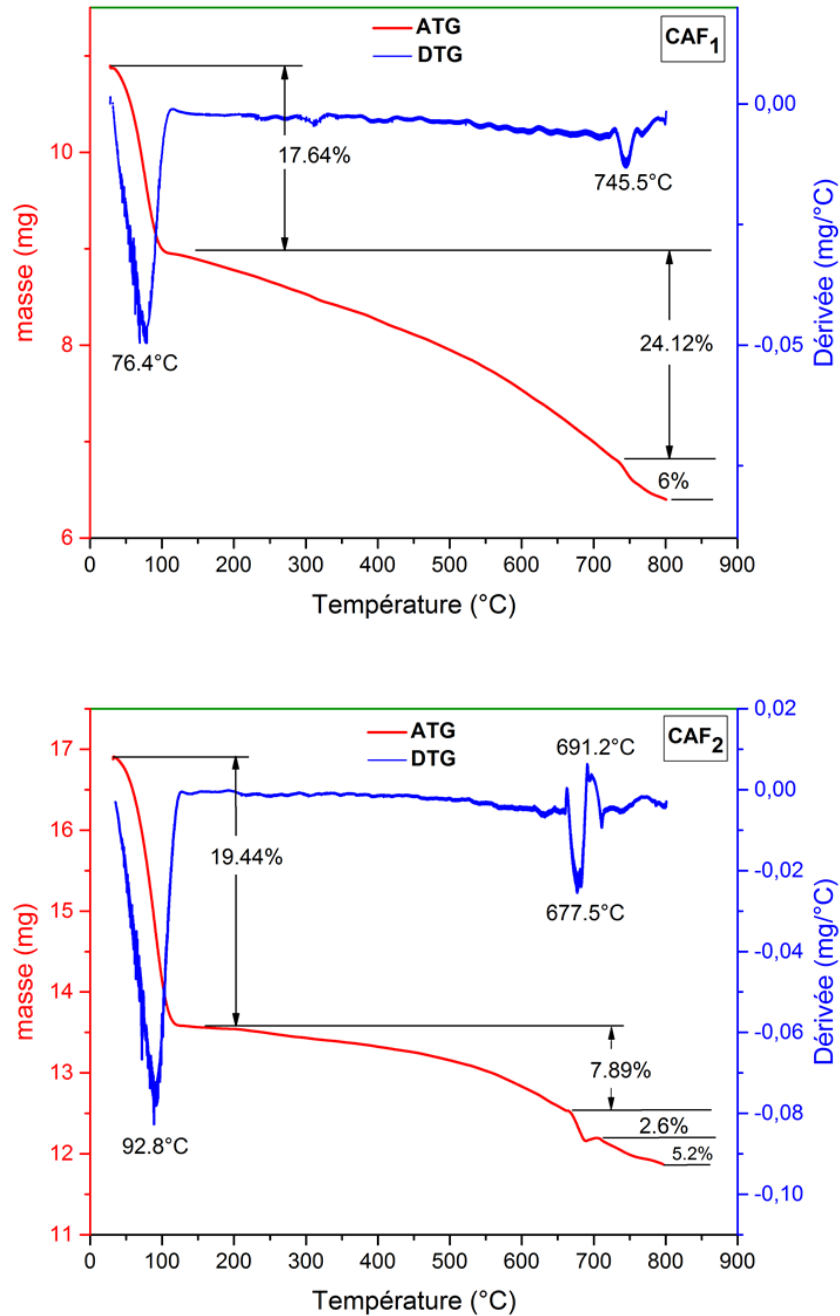


Figure III.5 : Analyse thermique (ATG/DTG) sous air pour les charbons actifs CAF1 et CAF2.

III.2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge

Selon l'analyse FTIR (*figure III.6*), les spectres obtenus des deux charbons actifs de la Ferula (CAF1, CAF2) et du charbon de la Ferula sans activation (CFSA) présentent des bandes larges vers 3420, 3412, 3394 et 3248 cm^{-1} qui probablement sont due à la vibration d'élongation (stretching) de groupes d'atomes d'hydroxyles O-H qui pourrait être attachés aux composés alcooliques, phénoliques et carboxylique.

Les pics d'absorptions à 2930, 2918 et 2850 cm^{-1} correspondent généralement aux vibrations d'élongation des groupements alkyle C-H aliphatiques.

Le pic d'adsorptions du charbon CFSA à 1708 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupement carbonyle C=O, alors que ceux à 1618, 1578 et 1576 cm^{-1} pourraient être liés au vibrations d'élongation des groupements alcène C=C. Le pic d'adsorption à 1384 cm^{-1} est attribué à la vibration de déformation des groupements C-H. Les pics d'absorptions à 1250, 1176 et 1170 cm^{-1} pourraient être attribués à la vibration d'élongation du groupement C-O ou attribués au groupement C-O d'alcool primaire. Le pic d'absorption 1074 cm^{-1} pour le spectre de CAF2 pourrait correspondre à la vibration d'élongation du groupement P-O-P.

On a remarqué que les bandes d'absorptions du CAF1 et CAF2, dans l'intervalle de 1750 et 3500 cm^{-1} , sont devenues plus larges par rapport à celle du charbon sans activation.

Les valeurs qui correspondent aux groupement fonctionnels sont regroupées dans le tableau **III.2**.

Tableau III.2 : Les principales bandes d'absorption des spectres d'analyses FTIR des différents matériaux élaborés (CFSA, CAF1 et CAF2).

Matériaux	Nombres d'ondes (cm^{-1}) et groupements fonctionnels				
	O-H	C-H	C=O	C=C	C-O
CFSA	3420	2930	1708	1618	1384
					1250
CAF1	3394	2930		1576	1384
		2850			1170
CAF2	3412	2918		1578	1384
	3248				1176

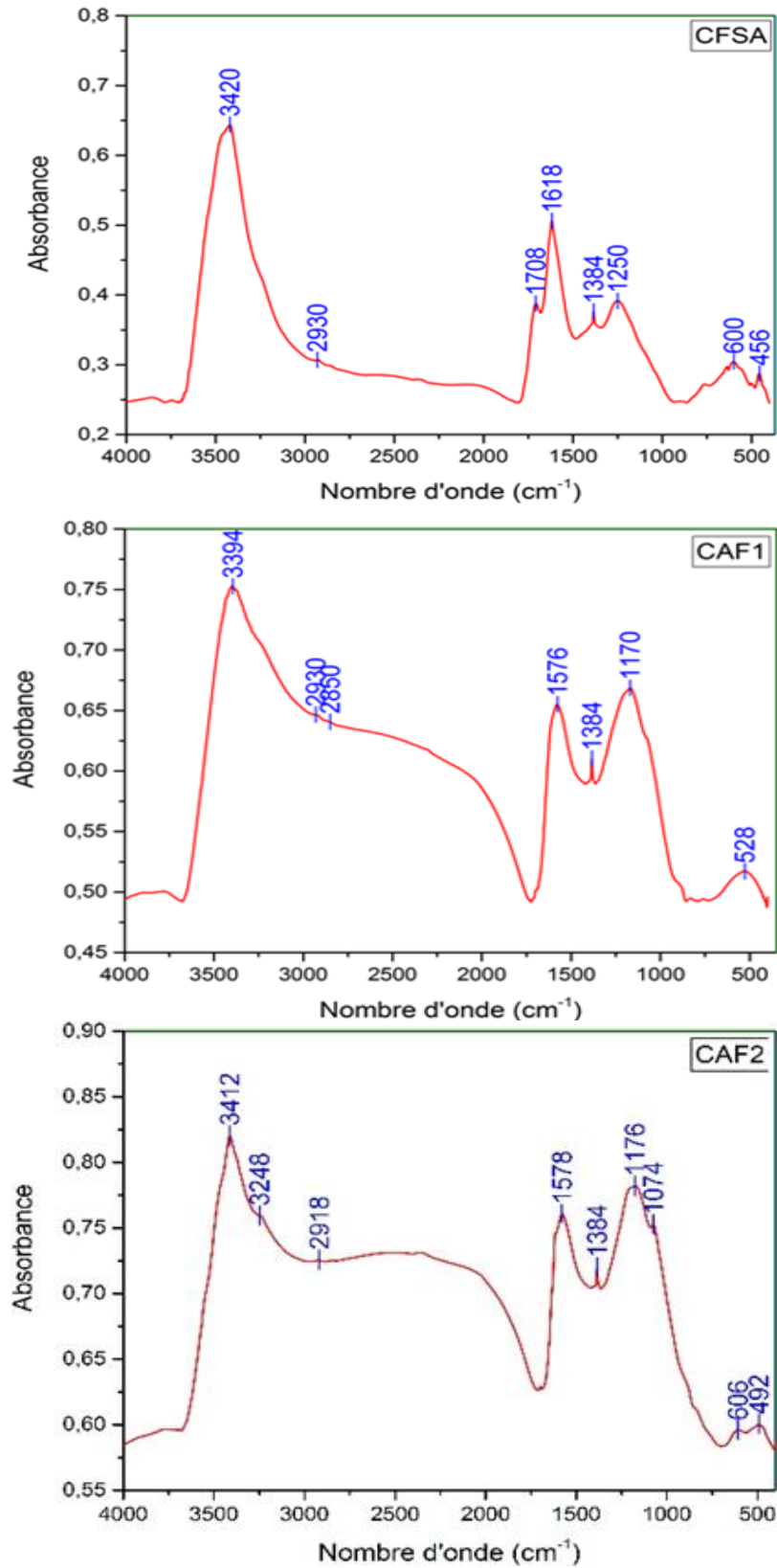


Figure III.6 : Spectres FTIR des charbons actifs de la Ferula (CAF1 et CAF2) et du charbon de la Ferula sans activation (CFSA).

III.2.5 Analyse de surface des charbons actifs CAF1 et CAF2

III.2.5.1 Détermination de la surface spécifique

Les courbes des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote N_2 sur les charbons actifs sont de type IV (*figure III.7*). La boucle d'hystérésis signifie la présence des micropores et des méso pores simultanément.

L'analyse de la surface spécifique S_{BET} (m^2/g) des charbons actifs (CAF1 et CAF2) a permis de déterminer la surface spécifique des deux matériaux adsorbants préparés. Les valeurs obtenues indiquent une importante surface spécifique égale à $593 m^2/g$ pour le CAF1 et $1403 m^2/g$ pour le CAF2. Les résultats de l'analyse de surface des deux charbons actifs sont reportés dans le tableau **III.3**.

L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote N_2 sur les matériaux adsorbants (CAF1 et CAF2) à 77 K ($-196^\circ C$) permet de calculer les surfaces spécifiques des charbons actifs en appliquant le modèle de **Langmuir** et le modèle de **BET** (Brunauer, Emmett et Teller) [13] (équations **I.13** et **I.14**) qui sont représentés sur les graphiques des figures **III.8** et **III.9**.

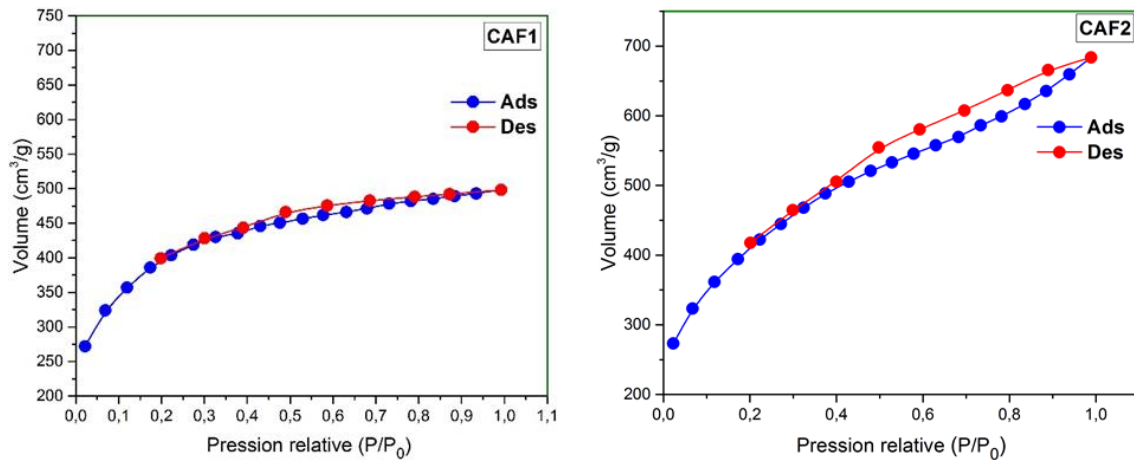


Figure III.7 : L'isotherme d'adsorption et désorption de l'azote N_2 sur les charbons actifs de la Ferula (CAF1 et CAF2).

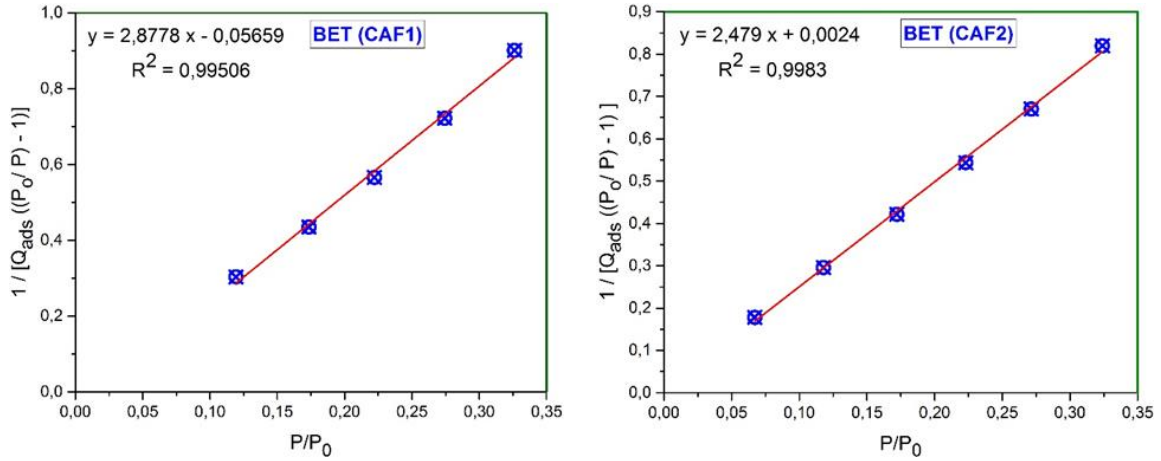


Figure III.8 : Application du modèle d'isotherme de BET de l'adsorption de l'azote N₂ sur les charbons actifs de la Ferula CAF1 et CAF2.

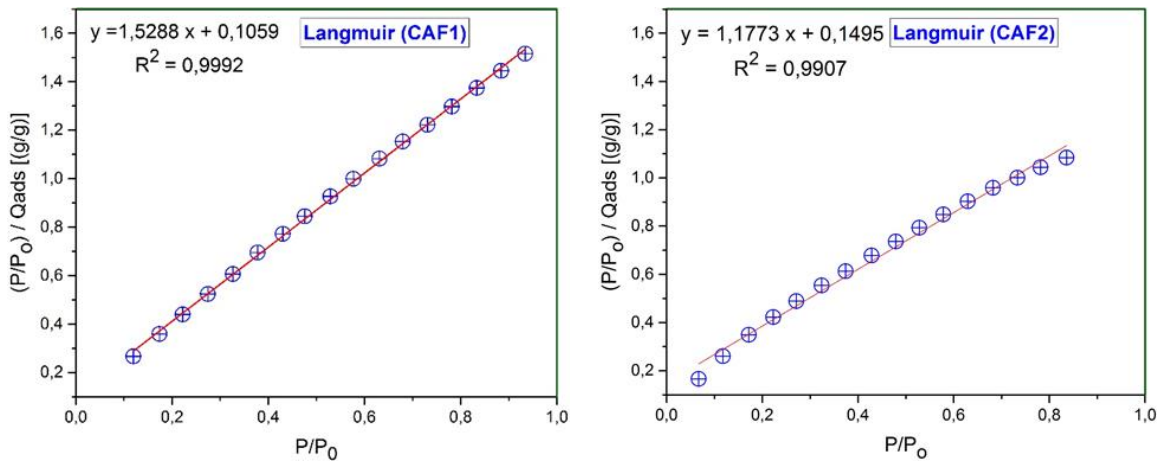


Figure III.9 : Application du modèle d'isotherme de Langmuir de l'adsorption de l'azote N₂ sur les charbons actifs de la Ferula CAF1 et CAF2.

Les figures III.8 et III.9 représentent les tracés des isothermes d'adsorption de l'azote N₂ selon le modèle de BET ($1/Q_{ads} [(P_0/P) - 1]$) en fonction de (P/P_0) et le modèle de Langmuir $[(P/P_0) / Q_{ads}]$ en fonction de (P/P_0) . On peut ainsi déterminer des droites les constantes q_{max} et C de l'équation de BET (I.14) à partir des valeurs de la pente ($C - 1/q_{max} \times C$) et de l'ordonnée à l'origine ($1/q_{max} \times C$). On obtient aussi de la droite de l'isotherme selon le modèle de Langmuir (I.13) les valeurs des constantes K et Q_m de la pente ($1/Q_m$) et de l'ordonnée à l'origine ($1/KQ_m$). On remarque que les coefficients de corrélation des droites sont voisins de l'unité. Par conséquent, l'isotherme d'adsorption de l'azote sur les charbons actifs est bien représenté par les modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir et de BET.

Tableau III.3 : Propriétés texturales des charbons actifs CAF1 et CAF2.

Charbon CAF1	
<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	
Point unique	1261
Multi point. BET	593
Surface spécifique. Langmuir	2273
<i>Volume total de pores à rayon (cc/g)</i>	
Méthode HK .Volume cumulé des pores	0,6965
Méthode SF. Volume cumulé des pores	0,6972
<i>Taille de pores (Å)</i>	
Rayon moyen de pore	25.99
Méthode HK. Rayon de pore	2,158
Méthode SF. Rayon de pore	2,261
Charbon CAF2	
<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	
Point unique	1377
Multi point. BET	1403
Surface spécifique. Langmuir	2958
<i>Volume total de pores à rayon (cc/g)</i>	
Méthode HK .Volume cumulé des pores	0,8024
Méthode SF. Volume cumulé des pores	0,8047
<i>Taille de pores (Å)</i>	
Rayon moyen de pore	15,07
Méthode HK. Rayon de pore	2,158
Méthode SF. Rayon de pore	2,261

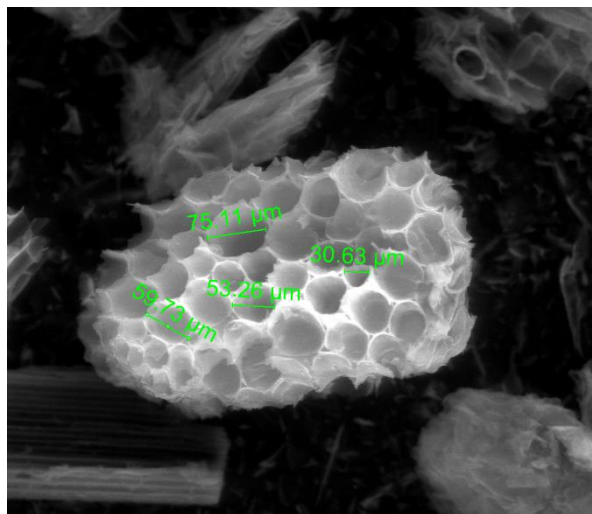
III.2.5.2 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS)

Les images obtenues présentent une porosité importante de tailles différentes. La présence de plusieurs diamètres de particules du matériau a été visualisée à différents agrandissement (*figure III.10* et *figure III.11*).

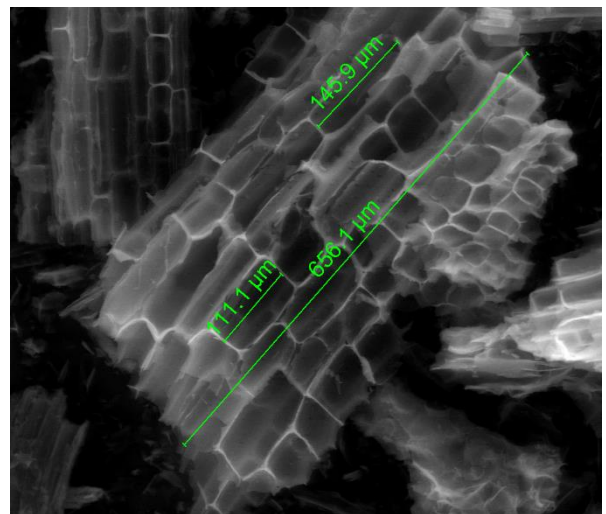
L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 20 kV. L'impact provoque l'émission de rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures **III.12** et **III.13**.

Le spectre EDS (*figure III.12* et *figure III.13*) indique que le charbon actif CAF1 est composé essentiellement de carbone (93.70 %), d'oxygène (3.79 %), de phosphore (1.63%) et de chlore (0.88%). De même, le spectre EDS indique que le charbon actif CAF2 est constitué essentiellement de carbone (86.13%), d'oxygène (11.30%), de phosphore (1.62%) et de chlore (0.5%). Le pic d'aluminium provient de la capsule d'échantillon en aluminium et les pics des

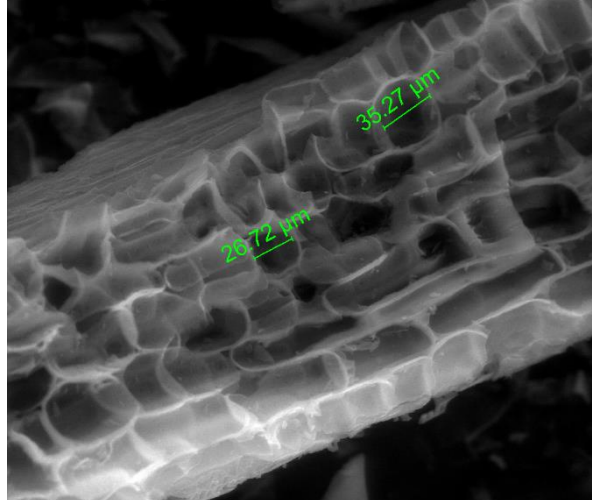
éléments du chlore et du phosphore proviennent des solutions acides H_3PO_4 et HCl utilisées dans la préparation des deux charbons actifs.



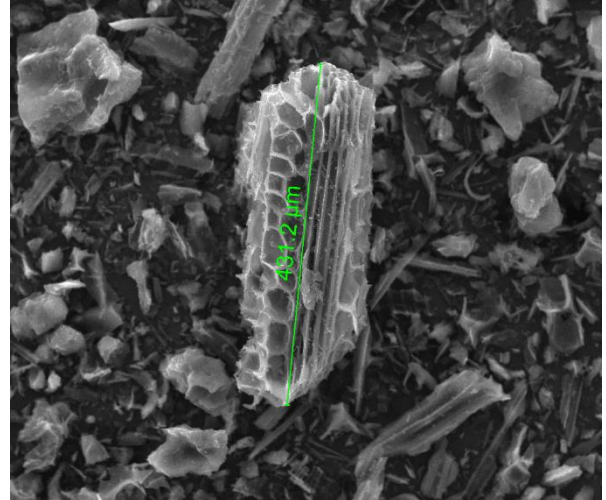
HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFV	200 μm
30.00 kV	LFD	400 x	9.0 mm	3.0	Low vacuum	746 μm	FUNDAPL / USDB/



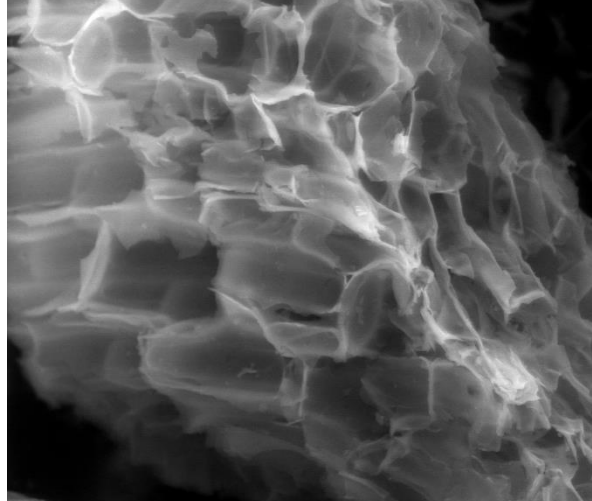
HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFV	200 μm
30.00 kV	LFD	400 x	9.4 mm	3.0	Low vacuum	746 μm	FUNDAPL / USDB/



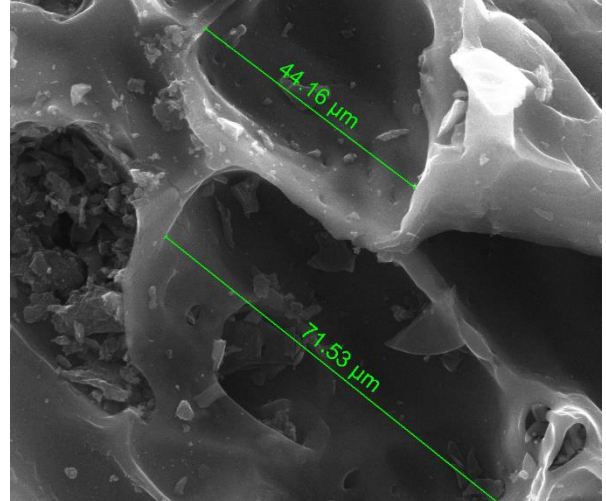
HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFV	100 μm
30.00 kV	LFD	800 x	9.1 mm	3.0	Low vacuum	373 μm	FUNDAPL / USDB/



HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFV	200 μm
30.00 kV	ETD	400 x	8.0 mm	3.0	High vacuum	746 μm	FUNDAPL



HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFV	100 μm
30.00 kV	LFD	800 x	9.1 mm	3.0	Low vacuum	373 μm	FUNDAPL / USDB/



HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFV	30 μm
30.00 kV	ETD	3 000 x	8.1 mm	3.0	High vacuum	99.5 μm	FUNDAPL

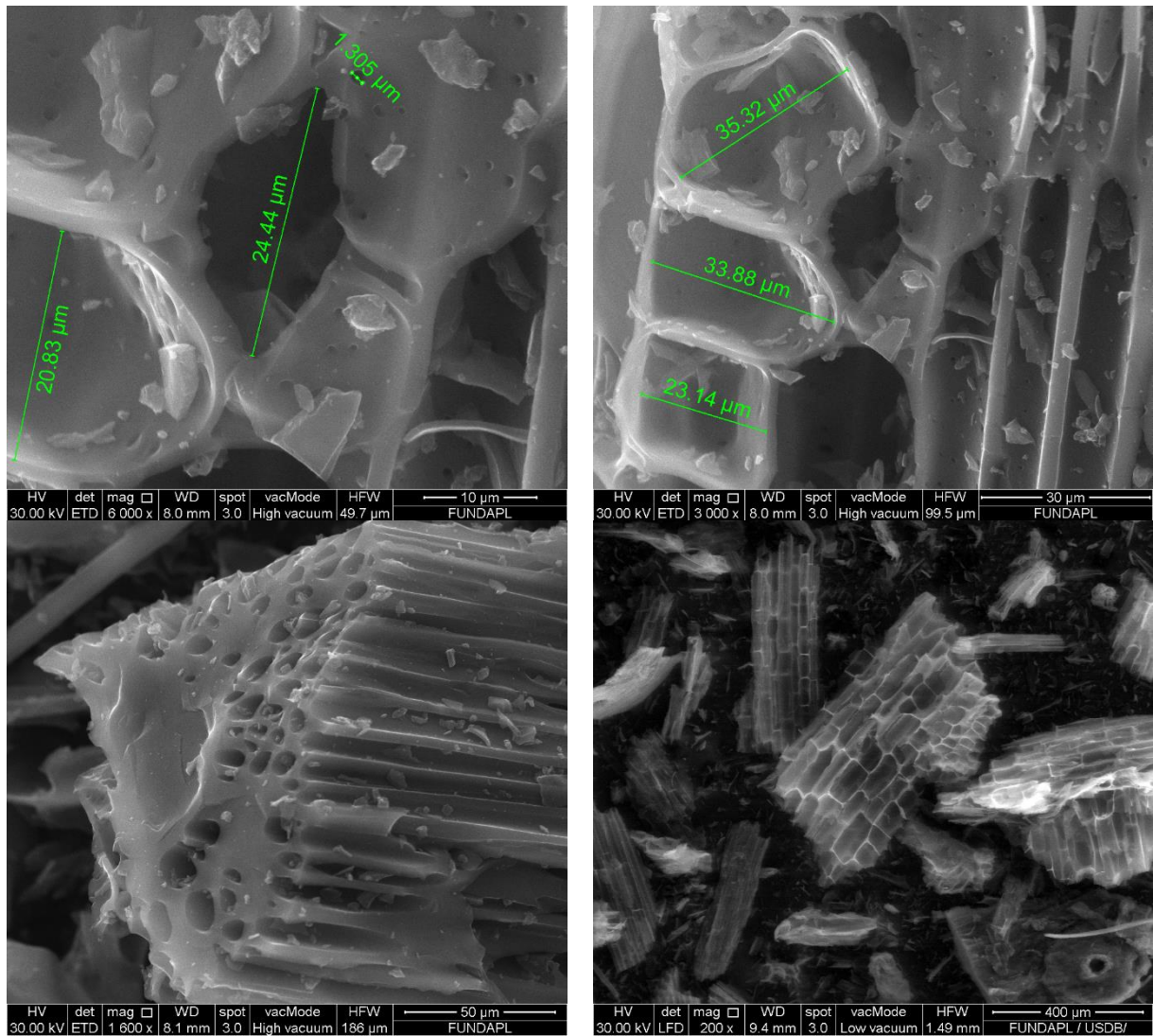
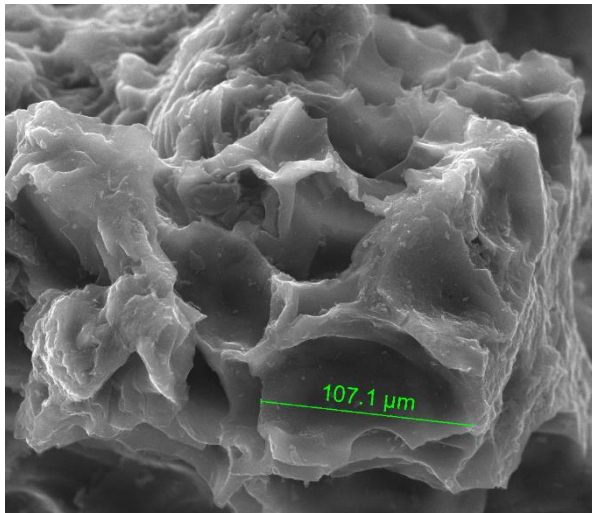
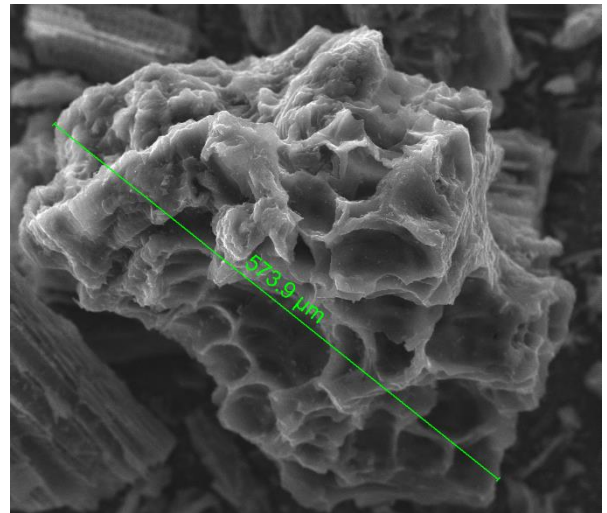


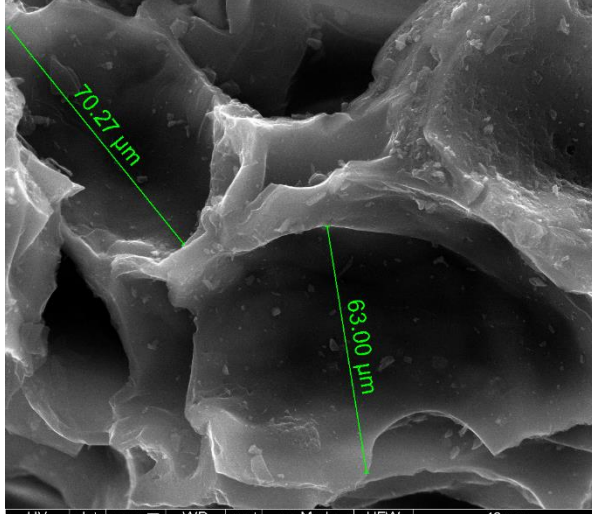
Figure III.10 : Observation du charbon actif CAF1 au microscope électronique à balayage (M.E.B).



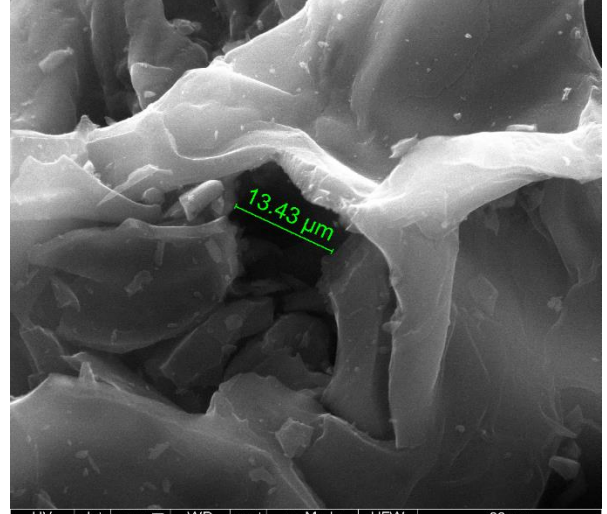
HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFW	50 μm
30.00 kV	ETD	1 000 x	7.8 mm	3.0	High vacuum	298 μm	FUNDAPL



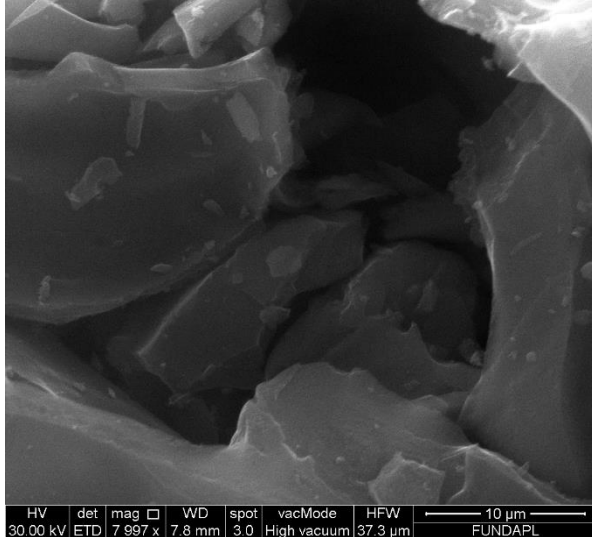
HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFW	100 μm
30.00 kV	ETD	500 x	7.8 mm	3.0	High vacuum	597 μm	FUNDAPL



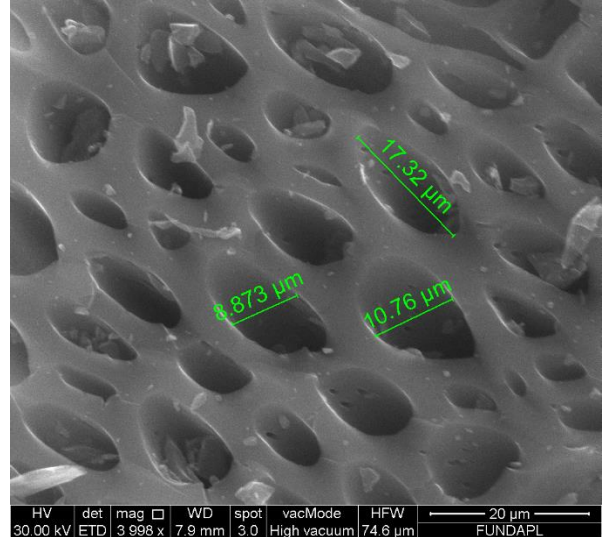
HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFW	40 μm
30.00 kV	ETD	2 000 x	7.8 mm	3.0	High vacuum	149 μm	FUNDAPL



HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFW	20 μm
30.00 kV	ETD	4 000 x	7.8 mm	3.0	High vacuum	74.6 μm	FUNDAPL



HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFW	10 μm
30.00 kV	ETD	7 997 x	7.8 mm	3.0	High vacuum	37.3 μm	FUNDAPL



HV	det	mag	WD	spot	vacMode	HFW	20 μm
30.00 kV	ETD	3 998 x	7.9 mm	3.0	High vacuum	74.6 μm	FUNDAPL

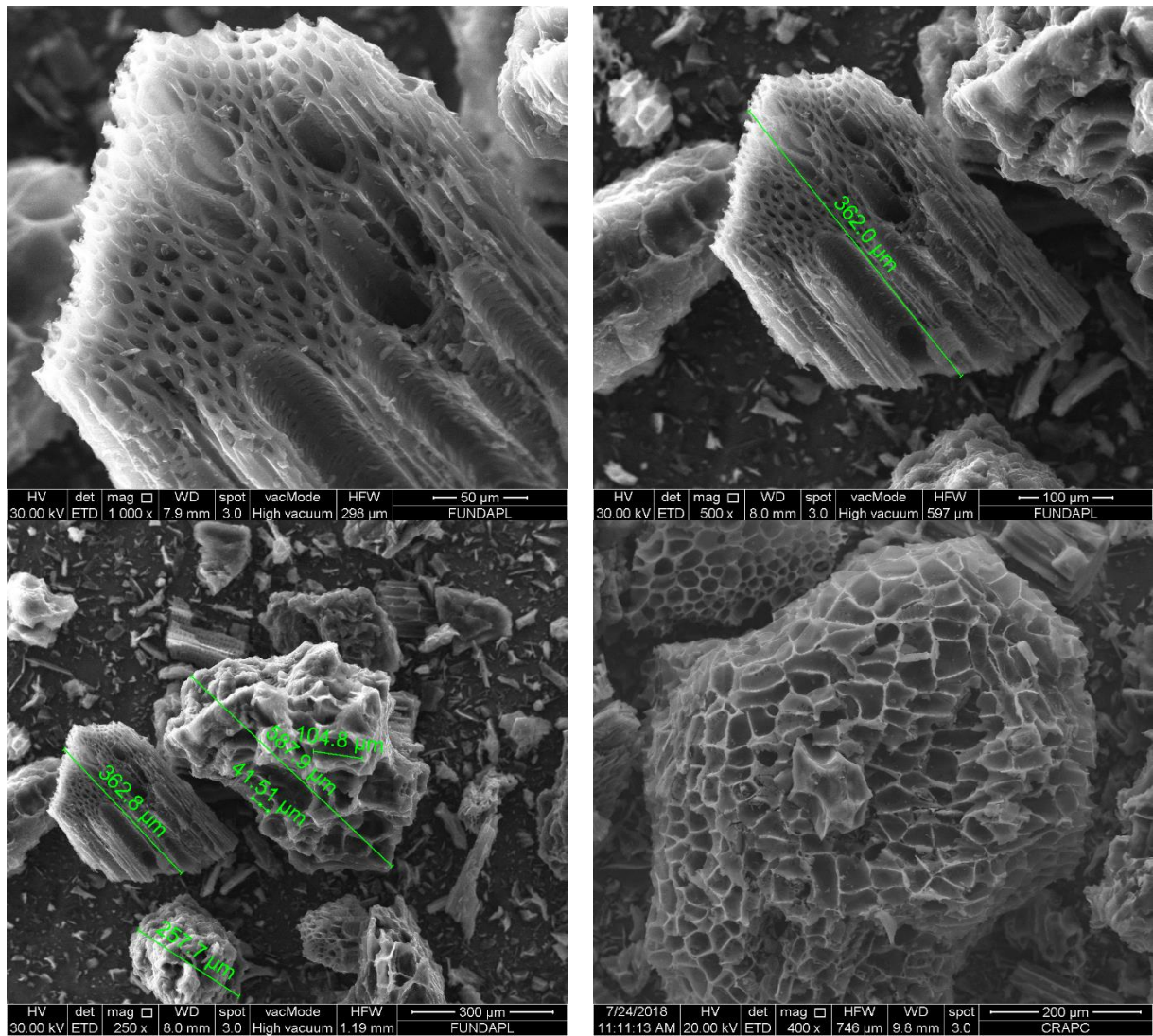


Figure III.11 : Observation du charbon actif CAF2 au microscope électronique à balayage (M.E.B).

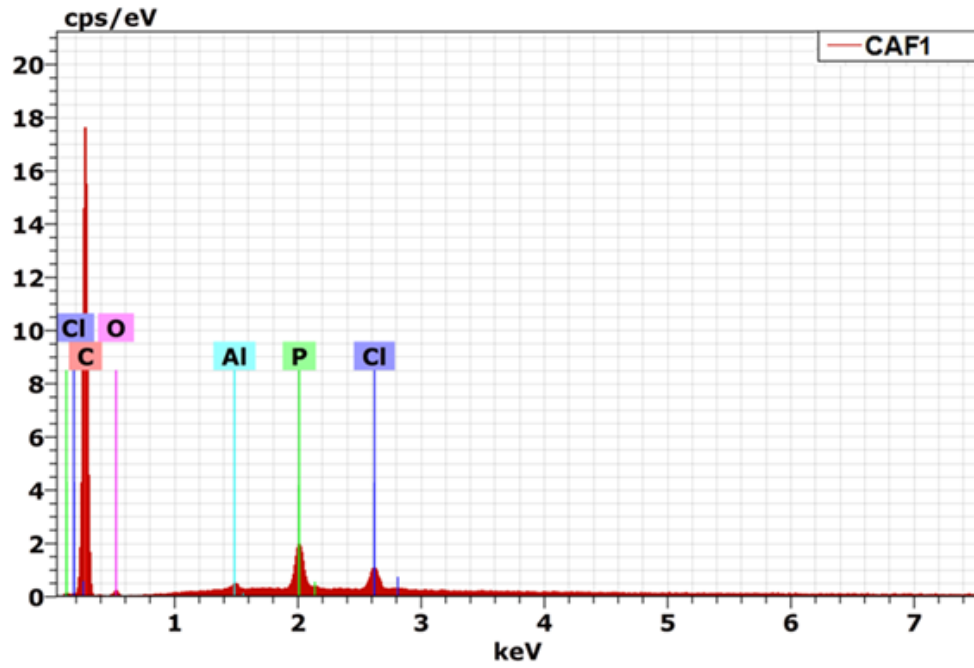


Figure III.12 : Composition d'éléments chimiques du charbon actif CAF1 examiné par L'EDS.

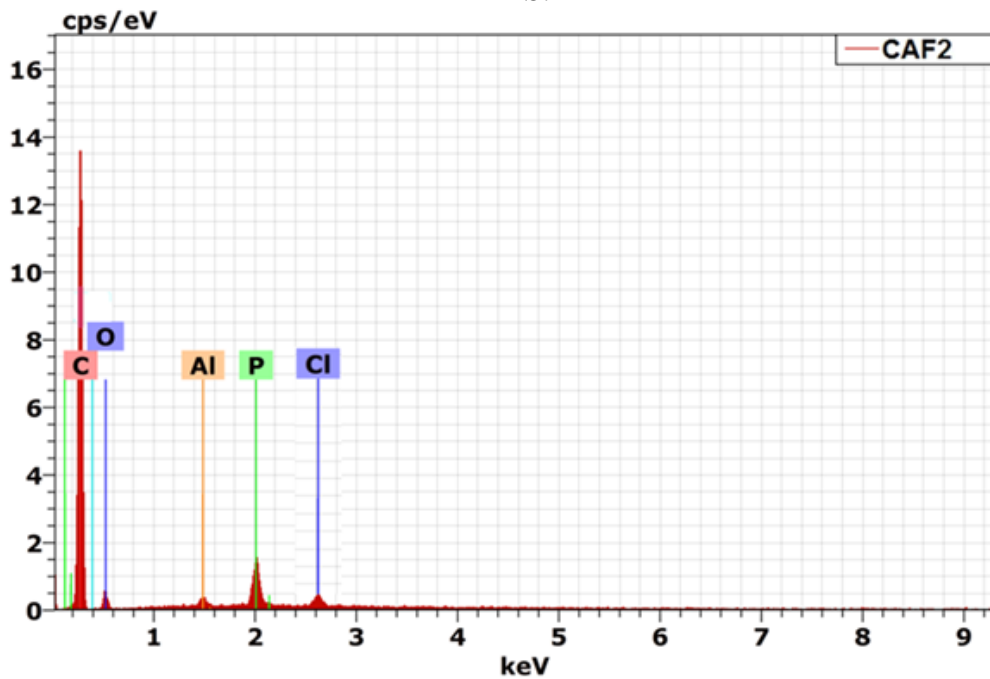


Figure III.13 : Composition d'éléments chimiques du charbon actif CAF2 examiné par L'EDS.

III.3 ETUDE DE L'ELIMINATION DES COLORANTS BM ET RN

III.3.1 Influence de la masse de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la quantité des charbons actifs (CAF1 et CAF2) sur l'adsorption des colorants BM et RN a été effectuée en dispersant à chaque expérience en ordre croissant des masses de 0.01 mg à 0.1 mg pour les deux matériaux adsorbants (CAF1 et CAF2) sur chaque volume de 50 ml de solutions colorées d'adsorbats BM et RN de concentration égale à 50 mg. L⁻¹. Les réactions d'adsorptions se déroulent sous agitation à 200 tr/min durant 1 heure à 25°C et à un pH du milieu égal à 6 pour le BM et 6.2 pour le RN.

Les concentrations résiduelles du rouge basique dans les échantillons sont déterminées par un spectrophotomètre à la longueur d'onde d'absorption égale à 664 nm pour les solutions de bleu de méthylène et à 528 nm pour les solutions de rouge neutre. Le pourcentage des colorants éliminés R (%) et la quantité adsorbée q_e (en mg.g⁻¹) à l'équilibre ont été déterminés par les formules **I.3** et **I.4**.

Les figures **III.14** et **III.15** représentent les courbes de l'effet de la dose des charbons actifs CAF1 et CAF2 sur l'adsorption des colorants du BM et le RN.

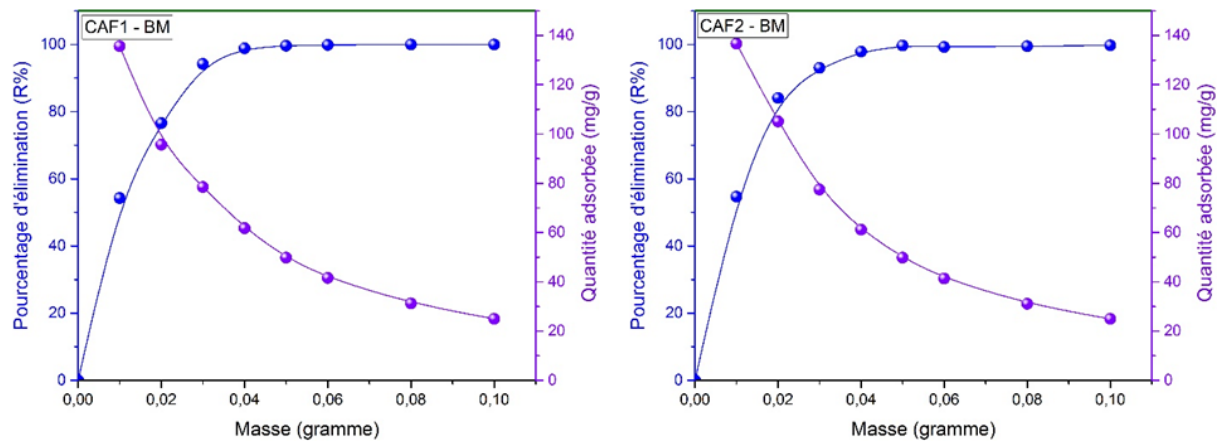


Figure III.14 : Effet de masse des charbons actifs CAF1 et CAF2 sur l'adsorption du BM :

V = 50 ml; C = 50 mg/l ; vit = 200 tr/min; pH = 6; T = 298 K.

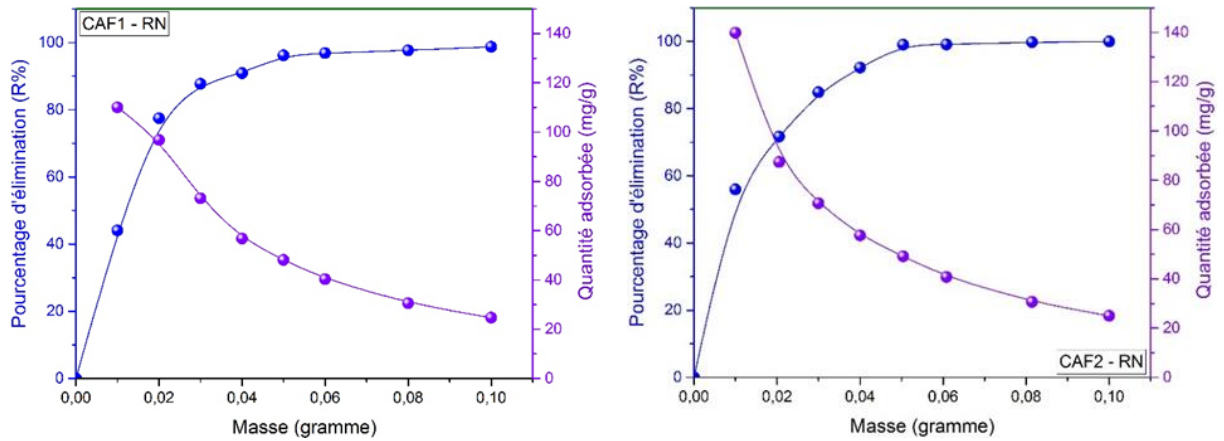


Figure III.15 : Effet de masse des charbons actifs CAF1 et CAF2 sur l'adsorption du RN :
 $V = 50 \text{ ml}$; $C = 50 \text{ mg/l}$; $vit = 200 \text{ tr/min}$; $\text{pH} = 6,2$; $T = 298 \text{ K}$.

L'influence de la masse de l'adsorbant CAF1 et CAF2 sur l'adsorption des deux colorant a été calculée dans un intervalle compris entre 0.01 et 0.1 g de charbon actif. Les graphiques des figures ci-dessus indiquent que la masse de 0.05 g des charbons actifs (CAF1 et CAF2) a été suffisante pour atteindre l'équilibre de l'élimination à 99 % des colorants BM et RN.

III.3.2 Influence du pH de la solution colorée

L'étude de l'effet du pH de la solution colorée sur la capacité de l'adsorbant à éliminer le colorant considéré est une étape nécessaire qui permet de connaître la valeur du pH dans le milieu réactionnel pour laquelle la quantité adsorbée du colorant est au maximum (**figures III.16, III.17**). Parmi les effets de ce paramètre essentiel, par exemple la modification de la charge à la surface du matériau adsorbant, son influence sur le degré d'ionisation de l'espèce chimique de l'adsorbant et le taux de dissociation des groupes fonctionnels d'adsorbant situés à la surface des sites actifs d'adsorption [14] . Les essais de l'influence du pH sur l'adsorption du BM et le RN sur les charbons actifs CAF1 et CAF2 ont été réalisés en utilisant un volume de 50 ml de chaque solution colorée de concentration égale à 50 mg/l, une température fixée à 25°C, une agitation de 200 tr/min et un temps de contact de 60 min. Les valeurs du pH des solutions de BM sont comprises entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 9$. Pour les solutions de RN, nous avons limité notre choix de l'étude au pH égal à 6,7 et en maintenant la couleur rouge de la forme acide du colorant RN de manière à éviter la zone de virage de changement de couleur qui se situe entre $\text{pH} = 6,8$ et $\text{pH} = 8$.

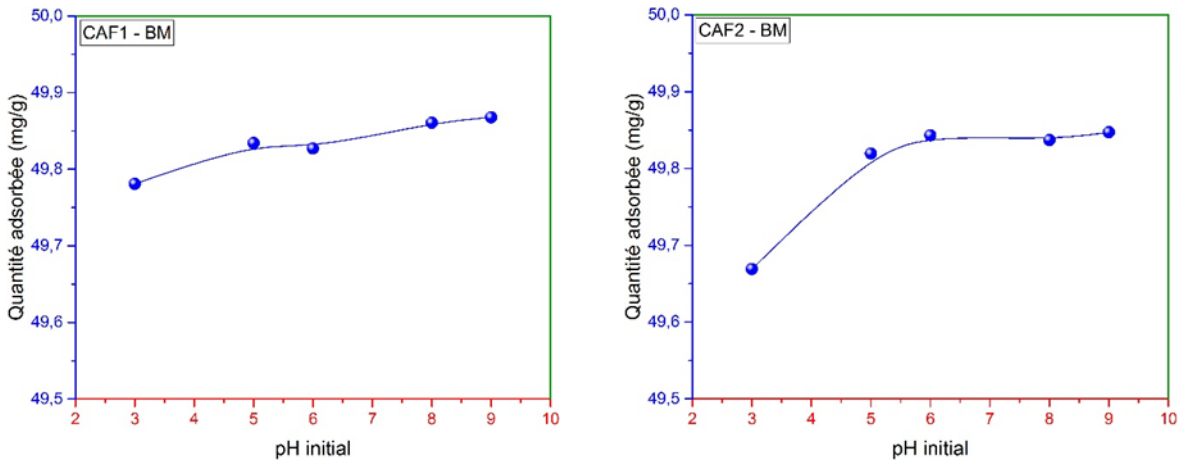


Figure III.16: Effet du pH sur l'adsorption du BM par le CAF1 et CAF2 :
 $m = 0,05 \text{ g}$, $V = 50 \text{ ml}$; $C = 50 \text{ mg/l}$; vit = 200 tr/min ; $T = 298 \text{ K}$.

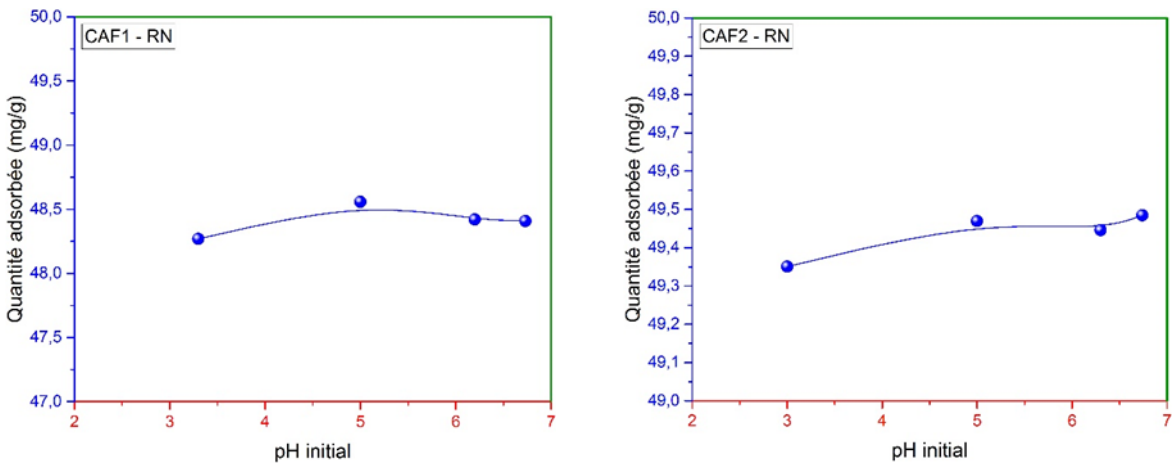


Figure III.17 : Effet du pH sur l'adsorption du RN par le CAF1 et CAF2 :
 $m = 0,05 \text{ g}$, $V = 50 \text{ ml}$; $C = 50 \text{ mg/l}$; vit = 200 tr/min ; $T = 298 \text{ K}$.

D'après les figures III.16 et III.17, on remarque une légère variation de l'élimination des deux colorants (BM et RN) en partant du pH = 3 au pH = 9 pour le BM et du pH = 3 au pH = 6,7 pour le RN. Bien que cette augmentation de la quantité adsorbée des colorants étudiés n'est pas trop importante, on peut expliquer cette variation du fait que lorsque le pH du milieu réactionnel est supérieur au pHPzc des matériaux adsorbants (pHPzc de CAF1 = 4,8, pHPzc de CAF2 = 5,24), la surface de ces deux derniers porte des charges négatives qui attirent les molécules cationiques du bleu de méthylène et le rouge neutre chargées positivement [2, 15]. L'adsorption dans ce cas est plus favorable par les interactions électrostatiques entre les différentes charges des CAF1 et CAF2 et des adsorbats BM et RN. Plus la valeur du pH augmente plus les charges négatives de la surface du charbon actif deviennent importantes.

III.3.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants

L'étude de l'adsorption des deux colorants BM et RN a été réalisée en fonction du temps afin de déterminer la quantité adsorbée de l'adsorbat sur les charbons actifs (CAF1, CAF2) dans un intervalle de temps. Le facteur du temps d'équilibre est très important à connaître dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées surtout du point de vue économique [16].

L'étude cinétique des deux colorants sur les deux adsorbants a été effectuée en ajoutant 50 mg de charbon actif à 50 ml de solution colorée de concentration initiale C_0 égale à 50, 100 et 150 mg/l. Au début de chaque expérience, le pH de la solution a été ajusté à la valeur 6 pour les solutions du bleu de méthylène et à environ 6,7 pour les solutions du rouge neutre. Les essais cinétiques se sont déroulés à température ambiante et à 200 tr/min d'agitation. Une fois le temps de l'expérience terminé, on a utilisé une centrifugeuse pour séparer le charbon actif de la solution. L'analyse des concentrations résiduelles dans chaque échantillon a été effectuée au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les tracés sous forme de courbes des résultats obtenus de l'étude cinétique représentent la quantité du colorant adsorbée sur le charbon actif en fonction du temps ($q_{ads} = f(t)$).

Le rendement et la quantité du l'adsorbat éliminée sont calculés par les équations **III.2** et **III.3**.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{III.3})$$

Où :

q_{ads} : La quantité du colorant adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : Le volume de la solution colorée en (ml).

C_0 : La concentration de la solution initiale en (mg/l).

C_t : La concentration de la solution à l'instant t.

m : la masse de l'adsorbant en (g).

R : Le rendement d'élimination de l'adsorbat (BM et RN) en (%).

Afin d'interpréter les résultats acquis des applications cinétiques des adsorbants CAF1 et CAF2 utilisés pour éliminer les colorants BM et RN, nous avons tracé les courbes des figures III.18 et III.19.

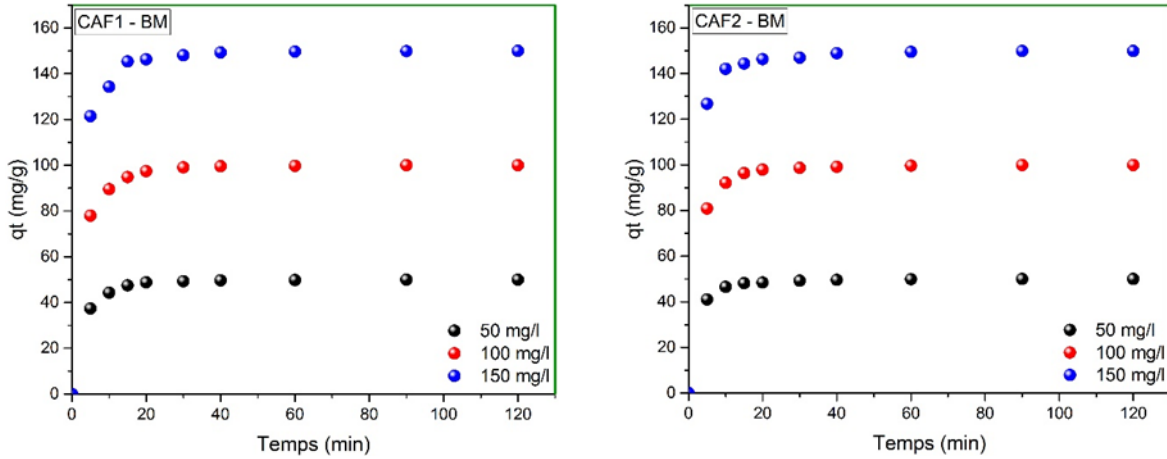


Figure III.18 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM en solution aqueuse par le CAF1 et CAF2 : $m = 0.05$ g; $V = 50$ ml; $v = 200$ tr/min; $pH = 6$; $T = 298$ K.

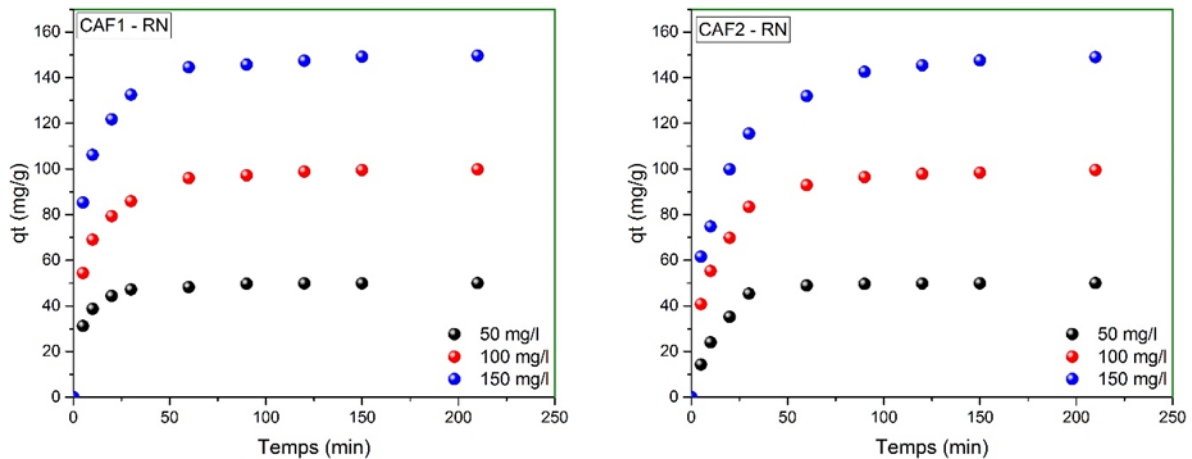


Figure III.19 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du RN en solution aqueuse par le CAF1 et CAF2 : $m = 0.05$ g; $V = 50$ ml; $v = 200$ tr/min; $pH = 6,7$; $T = 298$ K.

D'après les figures des courbes ci-dessus, nous pouvons constater que l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs CAF1 et CAF2 et l'adsorption du rouge neutre sur le CAF1 sont plus rapide dans les solutions de 50 mg/l et légèrement moins rapide à 100 et 150 mg/l, cela montre que plus les solutions colorées sont concentrées plus les temps d'équilibres ne sont pas rapidement atteints. Nous remarquons aussi que l'adsorption du rouge neutre sur le CAF2 prend un peu plus de temps pour atteindre l'état d'équilibre. Les quantités maximums éliminées des temps d'équilibres, selon la concentration de la solution du colorant

BM sur le CAF1, sont 49,99 mg/g, 99,98 mg/g et 149,94 mg/g. Les quantités maximums adsorbées du BM sur le CAF2 sont 49,96 mg/g, 99,92 mg/g et 149,89 mg/g.

Pour l'adsorption du colorant rouge neutre sur le charbon actif CAF1, les doses éliminées de la solution sont 49,94 mg/g, 99,82 mg/g et 149,69 mg/g. Les valeurs maximums l'élimination du rouge neutre sur le CAF2, ayant une vitesse d'adsorption moins rapide par rapport aux autres expérience, sont 49,97 mg/g, 99,48 mg/g et 148,97mg/g.

III.3.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques, que nous avons utilisés afin de pouvoir interpréter les résultats de la cinétique d'adsorption des deux colorants étudiés, sont ceux du pseudo-premier-ordre, le pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire.

III.3.4.1 Le modèle de pseudo premier ordre

L'équation I.5 du modèle de pseudo premier ordre sert à décrire les phénomènes d'adsorptions qui se déroulent pendant les premières minutes de l'évolution de l'adsorption [17]. Les figures III.20 et III.21 représentent l'ajustement des données expérimentales de l'adsorption du BM et du RN par les charbons actifs CAF1 et CAF2 au modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

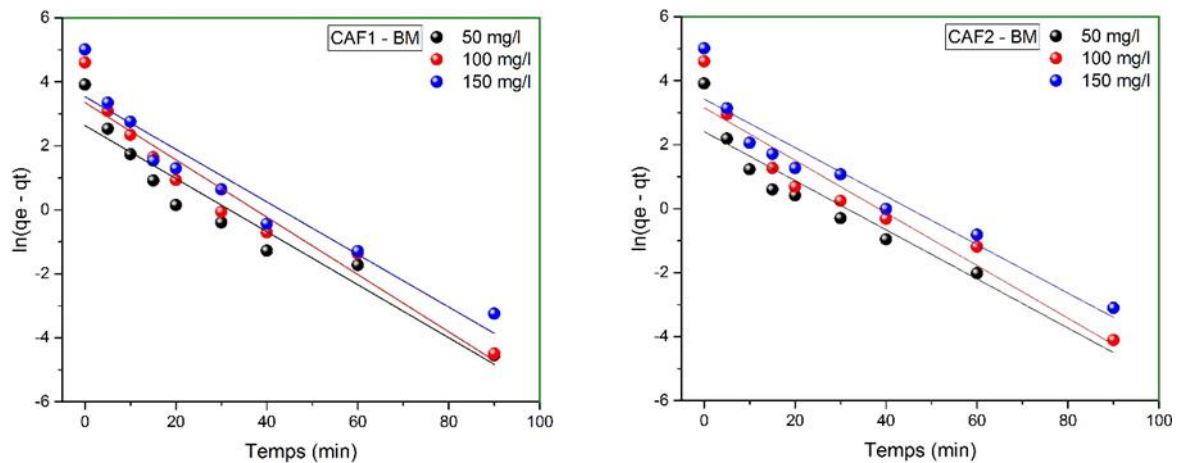


Figure III.20: Représentation graphique des applications du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour l'adsorption du BM sur le CAF1 et le CAF2.

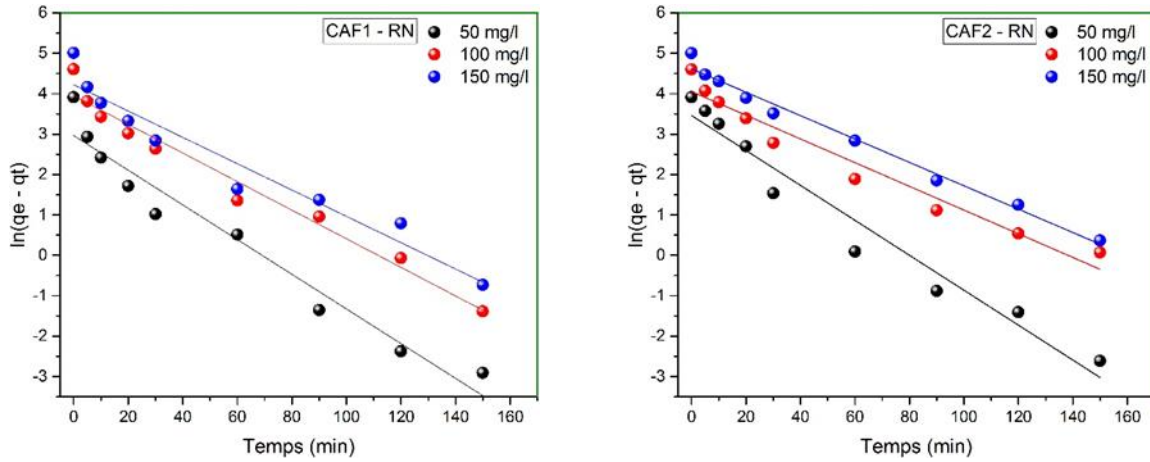


Figure III.21: Représentation graphique des applications du modèle cinétique pseudo-premier ordre pour l'adsorption du RN sur le CAF1 et le CAF2.

Les constantes du modèle appliqué de pseudo-premier ordre ont été extrapolées à partir des graphiques $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps. En raison des valeurs calculées de k_1 , q_e et R^2 (tableau III.4), il apparaît que le modèle cinétique du pseudo-premier ordre ne détermine pas bien les réactions d'adsorptions du BM et le RN sur le CAF1 et le CAF2 et ne traduit pas le processus de diffusion contrôlée selon les valeurs expérimentales de la quantité des colorants adsorbés (q_e calculée par l'équation de ce modèle qui sont loin par rapport aux quantités expérimentales obtenues à l'équilibre).

III.3.4.2 Le modèle pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo second ordre est représenté par l'équation I.6.

En traçant le graphique (t/q_t) en fonction du temps, on peut déterminer, par extrapolation, les données des constantes du pseudo second ordre.

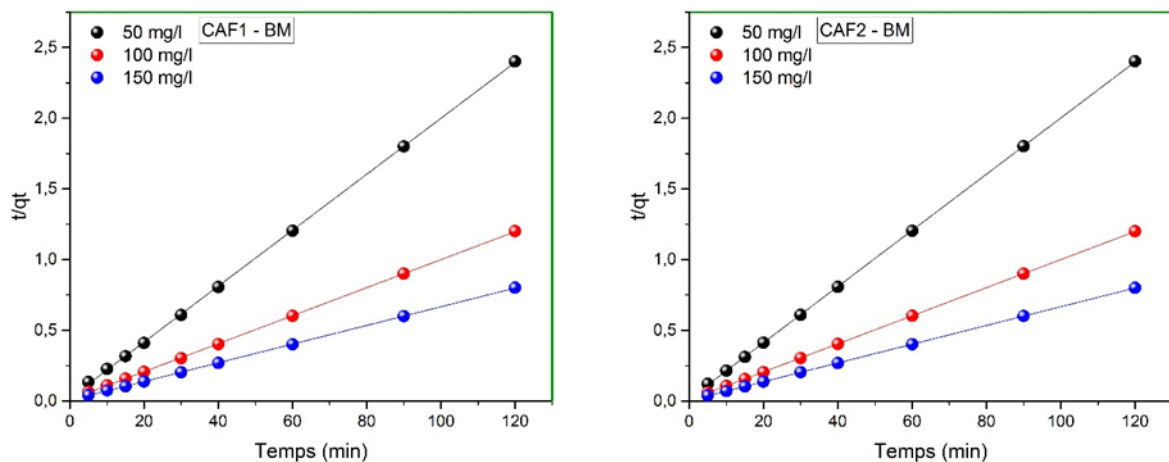


Figure III.22: Représentation graphique des applications du modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption du BM sur le CAF1 et le CAF2.

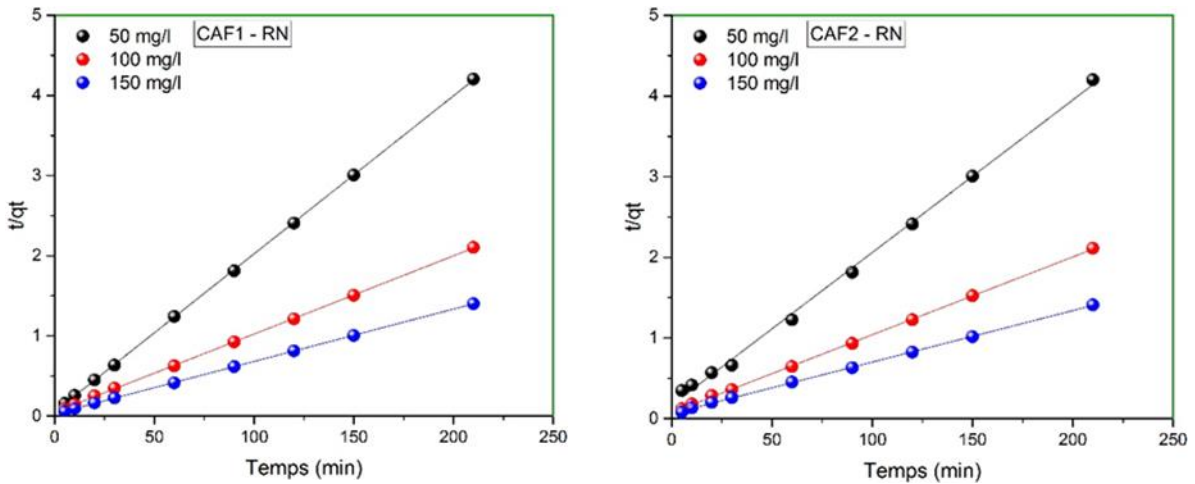


Figure III.23: Représentation graphique des applications du modèle cinétique pseudo-second ordre pour l'adsorption du RN sur le CAF1 et le CAF2.

D'après les valeurs des constantes obtenues, nous pouvons constater que le modèle cinétique de pseudo-second ordre traduit très bien le processus d'adsorption du BM et le RN par le CAF1 et le CAF2. Les valeurs calculées des quantités adsorbées des colorants à l'équilibre (q_e) s'approchent des valeurs expérimentales avec des coefficients de régression (R^2) égales presque à l'unité (tableau III.4). Les figures III.22 et III.23 illustrent la fonction de ce modèle cinétique aux résultats acquis expérimentalement.

III.3.4.3 Le modèle de diffusion intra-particule

Les molécules du bleu de méthylène et du rouge neutre peuvent être entraînées dans les grains des charbons actifs étudiés (CAF1 et CAF2) par un processus de diffusion intra-particulaire du fait que les adsorbants soient poreux. Pendant le processus d'adsorption, trois étapes interviennent généralement :

- Le transfert des molécules de la solution vers la surface externe des particules de l'adsorbant adsorbant (la diffusion externe) ;
- Déplacement des molécules adsorbée à travers les pores de l'adsorbant (diffusion intra-particule via les pores) ;
- Adsorption des molécules en occupant les surfaces interne des pores de l'adsorbant [18].

Afin de voir si le modèle de la diffusion intra-particulaire s'applique à la cinétique de l'adsorption des deux colorants (BM et RN) on utilise l'équation I.8.

Le tracé de la quantité adsorbée du colorant (qt) en fonction de $t^{1/2}$ permet de déterminer la constante de vitesse k_{ia} et la constante C liée à l'épaisseur de la couche limite (figure III.24).

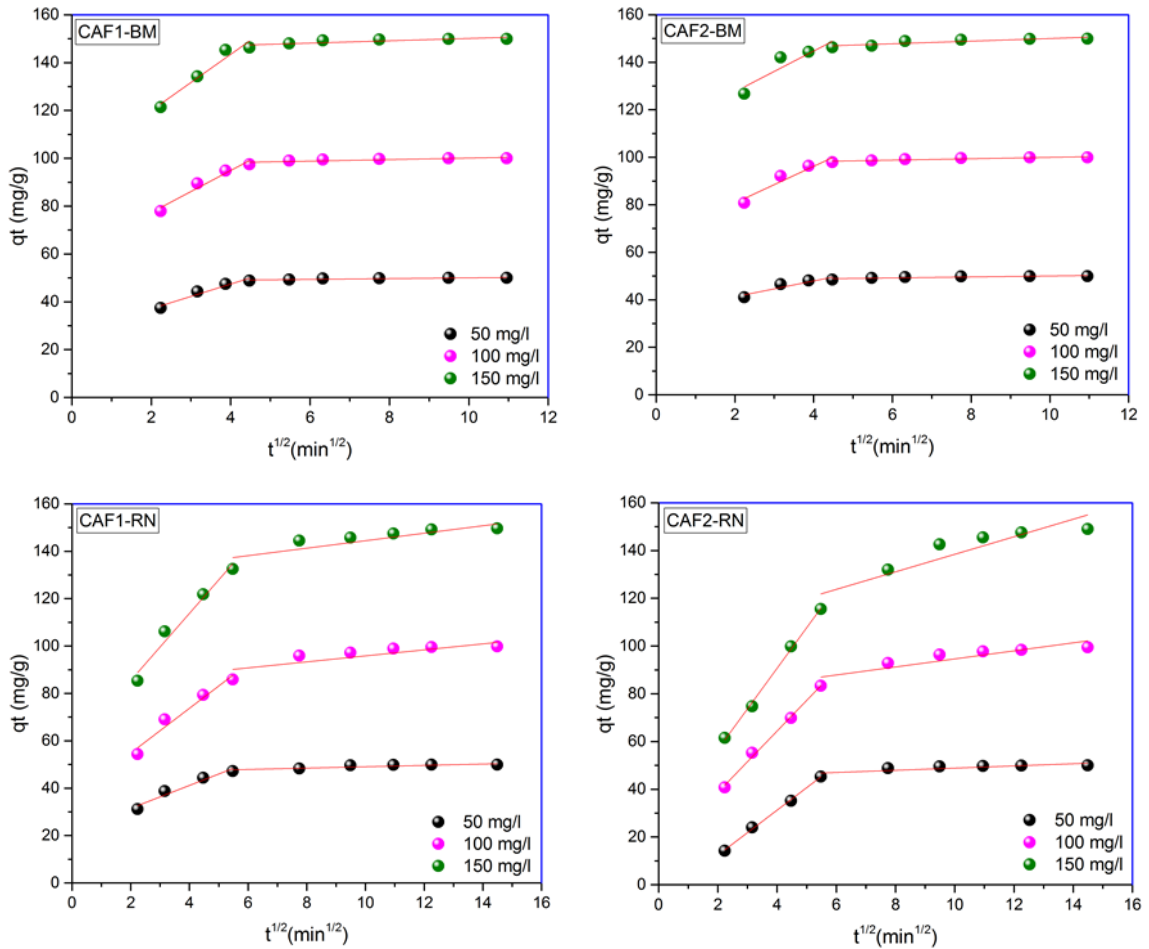


Figure III.24: Représentation graphique des applications du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du BM et RN sur le CAF1 et le CAF2.

Dans la figure **III.24**, on constate l'existence de deux étapes différentes. La première étape du tracé représente la diffusion des molécules des colorants BM et RN dans l'adsorbant. La seconde étape indique l'état d'équilibre. Si le modèle de la diffusion intra particulaire décrivait bien le processus de l'adsorption des colorants, dans ce cas la droite devrait passer par l'origine du graphique. On peut affirmer que ce modèle ne convient pas au mécanisme de l'adsorption. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau **III.5**.

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des colorants RN et BM.

Colorant rouge neutre								
CAF1	C ₀ (mg/L)	q _e exp (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
			q _e cal (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e cal (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
	50	49,95	19,4	0,0429	0,954	50,76	0,0072	0,999
	100	99,82	51,76	0,0354	0,971	102,04	0,002	0,999
	150	149,69	68,12	0,0326	0,944	153,84	0,0014	0,999
Colorant rouge neutre								
CAF2	C ₀ (mg/L)	q _e exp (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
			q _e cal (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e cal (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
	50	49,97	31,74	0,0432	0,960	52,91	0,0021	0,998
	100	99,48	57,50	0,0293	0,957	104,16	0,0012	0,999
	150	148,97	100,81	0,0289	0,986	156,25	0,0006	0,999
Colorant bleu de méthylène								
CAF1	C ₀ (mg/L)	q _e exp (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
			q _e cal (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e cal (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
	50	49,99	13,91	0,0829	0,926	50,76	0,0184	0,999
	100	99,98	28,6	0,0896	0,942	101,01	0,0102	0,999
	150	149,94	34,26	0,0822	0,916	151,28	0,0079	0,999
Colorant bleu de méthylène								
CAF2	C ₀ (mg/L)	q _e exp (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
			q _e cal (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e cal (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
	50	49,96	11,12	0,0767	0,919	50,35	0,0249	0,999
	100	99,92	23,48	0,0822	0,921	100,70	0,0125	0,999
	150	149,89	30,63	0,0758	0,908	150,83	0,0094	0,999

Tableau III.5 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des colorants RN et BM.

Rouge Neutre							
		Modèle de diffusion intra-particulaire			Modèle de diffusion intra-particulaire		
		1 ^{ème} étape			2 ^{ème} étape		
Charbon	C_0 (mg/L)	k_{id} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$)	C ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	k_{id} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$)	C ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
	50	4,831	21,829	0,95	0,285	46,199	0,77
CAF1	100	9,432	35,965	0,96	1,264	83,199	0,73
	150	14,166	57,087	0,97	1,577	128,67	0,77
CAF2	50	9,426	-6,469	0,99	0,457	44,291	0,67
	100	12,847	12,991	0,99	1,684	77,764	0,81
	150	16,997	22,693	0,99	3,673	101,68	0,84
Bleu de méthylène							
		Modèle de diffusion intra-particulaire			Modèle de diffusion intra-particulaire		
		1 ^{ème} étape			2 ^{ème} étape		
Charbon	C_0 (mg/L)	k_{id} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$)	C ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	k_{id} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$)	C ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
	50	5,166	26,75329	0,95	0,161	48,409	0,77
CAF1	100	8,786	59,74896	0,95	0,316	96,930	0,66
	150	11,754	96,42775	0,94	0,490	145,21	0,70
CAF2	50	3,329	34,61432	0,87	0,203	47,989	0,74
	100	7,699	65,38103	0,92	0,293	97,033	0,85
	150	8,565	110,4505	0,85	0,554	144,45	0,79

III.3.5 Isothermes d'adsorption

Pour cette étude, nous avons étudié l'effet de la concentration initiale sur la quantité éliminée (mg/g) des deux colorants (BM et RN) par les charbons actifs élaborés (CAF1 et CAF2). Les doses initiales de l'adsorbat utilisées dans les différentes expériences étaient comprises entre 150 et 550 mg/l pour le bleu de méthylène sur le CAF1 et le CAF2 et entre 150 et 700 mg/l pour le rouge neutre. Les isothermes réalisées à température ambiante sont représentées sur les figures III.25 et III.26. Nous observons la **forme L** d'après la classification de **Giles** sur les courbes obtenues par cette étude en traçant les graphiques de la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e mg/g) en fonction de la concentration du colorant à l'équilibre (C_e mg/l). Cela montre une importante affinité entre les molécules de l'adsorbat et le charbon actif. Les valeurs des quantités maximales retenues par adsorption à l'équilibre sur les charbons actifs sont présentées dans le tableau III.6.

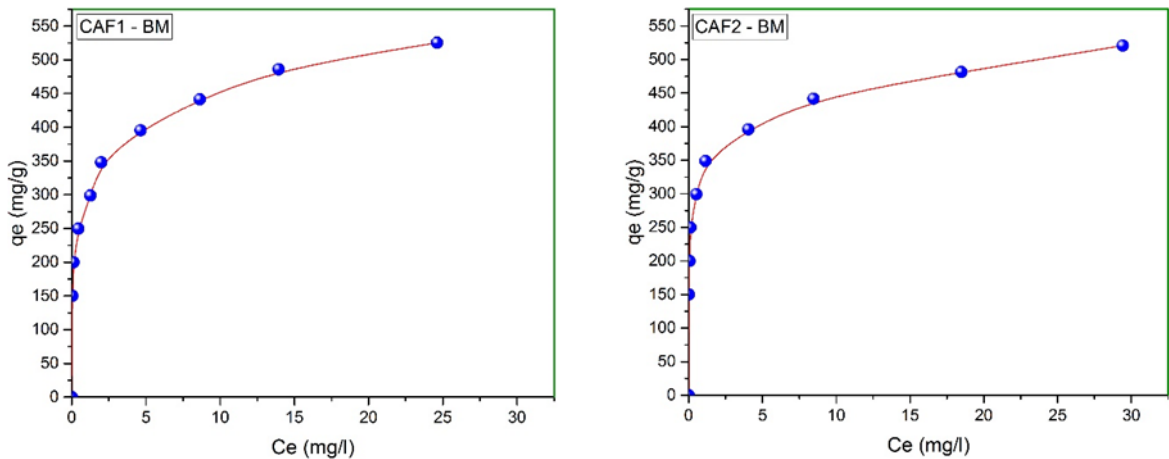


Figure III.25 : Isotherme de l'adsorption du BM en solution aqueuse par le CAF1 et le CAF2 : $m = 0.05$ g; $V = 50$ ml; $v = 200$ tr/min; $pH = 6$; $T = 298$ K; Temps = 20h.

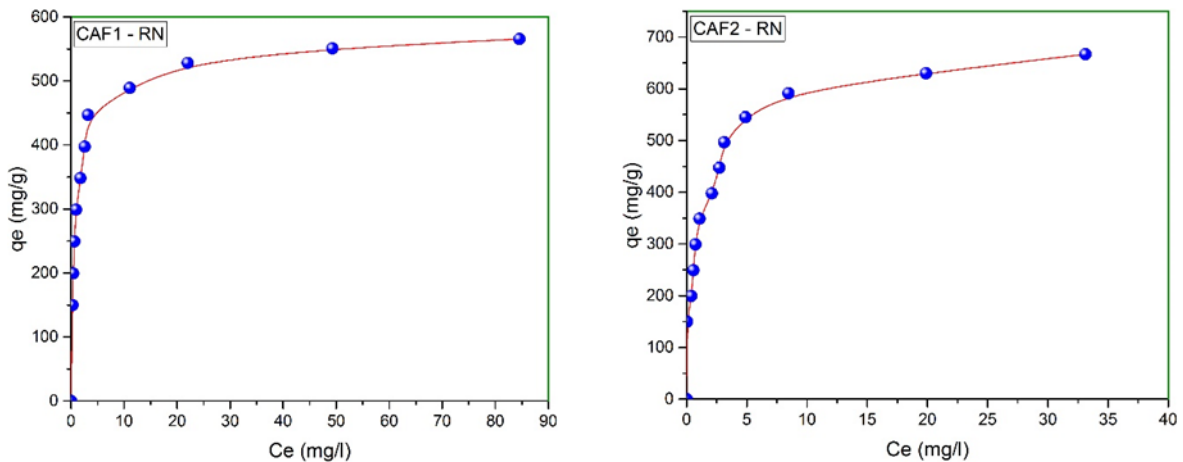


Figure III.26 : Isotherme de l'adsorption du RN en solution aqueuse par le CAF1 et le CAF2 : $m = 0.05$ g; $V = 50$ ml; $v = 200$ tr/min; $pH = 6,7$; $T = 298$ K; Temps = 20h.

Tableau III.6: Paramètres des isothermes de l'adsorption du RN et du BM sur les CAF.

Colorant rouge neutre							
Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich			
CAF1	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_F [(mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}]	n	R^2
	565,45	0,94	0,007	0,999	271,86	4,77	0,84
Colorant rouge neutre							
Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich			
CAF2	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_F [(mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}]	n	R^2
	666,66	0,93	0,0071	0,998	318,68	3,88	0,939
Colorant bleu de méthylène							
Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich			
CAF1	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_F [(mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}]	n	R^2
	525,37	1,18	0,0056	0,994	288,67	5,04	0,992
Colorant bleu de méthylène							
Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich			
CAF2	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_F [(mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}]	n	R^2
	520,57	1,9	0,0035	0,996	318,01	6,38	0,979

III.3.6 Modélisation d'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être employés pour décrire les données expérimentales obtenues dans cette partie d'étude. Les modèles souvent utilisés par les chercheurs dans ce contexte sont celui de Langmuir et celui de Freundlich.

En exploitant les résultats des isothermes, nous pouvons déterminer le modèle qui explique mieux les données expérimentales des isothermes d'adsorption.

En se basant sur les paramètres spécifiques des modèles d'isothermes tel que le coefficient de régression linéaire R^2 , nous avons la possibilité de justifier l'affinité entre les points expérimentaux et la forme linéaire des équations de Langmuir et de Freundlich.

III.3.6.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle le plus couramment utilisé est consacré pour l'adsorption des molécules d'un adsorbat en formant une monocouche à la surface d'un matériau adsorbant, il repose sur les conditions suivant [19].

- Les sites d'adsorption sont identiques et dotés d'une énergie uniforme ;
- Chaque site ne peut accueillir qu'une seule molécule ;
- Pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation linéaire de ce modèle, déduit de l'équation **I.9**, est représentée comme suite :

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \right) + \left(\frac{1}{q_{max}} \right) \cdot C_e \quad \text{(III. 4)}$$

Avec :

C_e : La concentration à l'équilibre (mg/l) ;

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

q_{max} : La capacité maximale d'adsorption ou de saturation théorique (mg/g).

K_L : La constante de l'équilibre de Langmuir (l/mg).

On peut déterminer du tracé C_e/q_e en fonction de C_e la quantité maximale d'adsorption (q_{max}) ainsi que la constante K_L . Sachant que le rapport $\left(\frac{1}{q_{max}} \right)$ correspond à la pente de la droite et $\left(\frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \right)$ égal à l'ordonnée à l'origine (**figures III.27** et **III.28**).

Le modèle de Langmuir peut être représenté par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé R_L et exprimé sous la forme suivante [20] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad \text{(III. 5)}$$

Où :

R_L : Le paramètre d'équilibre sans dimension ;

C_0 : La concentration initiale de l'adsorbat ;

Si $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible ; si $(0 < R_L < 1)$ alors elle est favorable, si $(R_L = 1)$ elle est linéaire et si $(R_L > 1)$ elle est défavorable.

D'après les valeurs de RL calculées (*tableau III.6*), on remarque que les processus d'adsorptions des isothermes tracées sont favorables puisque les paramètres d'équilibres (R_L) sont compris entre 0 et 1.

III.3.6.2 Modèle de Freundlich

La relation de Freundlich est une équation empirique (**I.10**). Elle traduit une adsorption qui se fait d'une manière hétérogène due à la variété des emplacements de l'adsorption [21]. Ce modèle s'applique particulièrement dans le cas de l'adsorption multicouche avec une éventuelle interactions entre les molécules de l'adsorbat [22].

La forme linéaire de l'équation de Freundlich s'écrit comme suite :

$$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) \quad (\text{III.6})$$

Avec :

K_F : Constante de Freundlich [(mg. g⁻¹)(L.mg⁻¹)^{1/n}] ;

1/n : Facteur d'hétérogénéité ;

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

C_e : Concentration restante en solution à l'équilibre (mg. l⁻¹).

Le tracé du modèle de Freundlich, (*figures III.29 et III.30*), permet d'acquérir les constantes d'adsorption K_F et n qui sont présentés sur le *tableau III.6*.

On constate d'après les valeurs de la constante de Freundlich K_F pour les isothermes d'adsorption des deux colorants sur les deux charbons actifs la présence d'une importante capacité d'adsorption. Par ailleurs, les valeurs des facteurs d'hétérogénéité ($1/n < 1$) définissent une isotherme de **type L** qui exprime une affinité élevée entre adsorbat et adsorbant, et une compétition moins importante entre le soluté et le solvant envers les sites d'adsorption. Les valeurs des coefficients ($n > 1$) traduisent une adsorption favorable des molécules sur l'adsorbant.

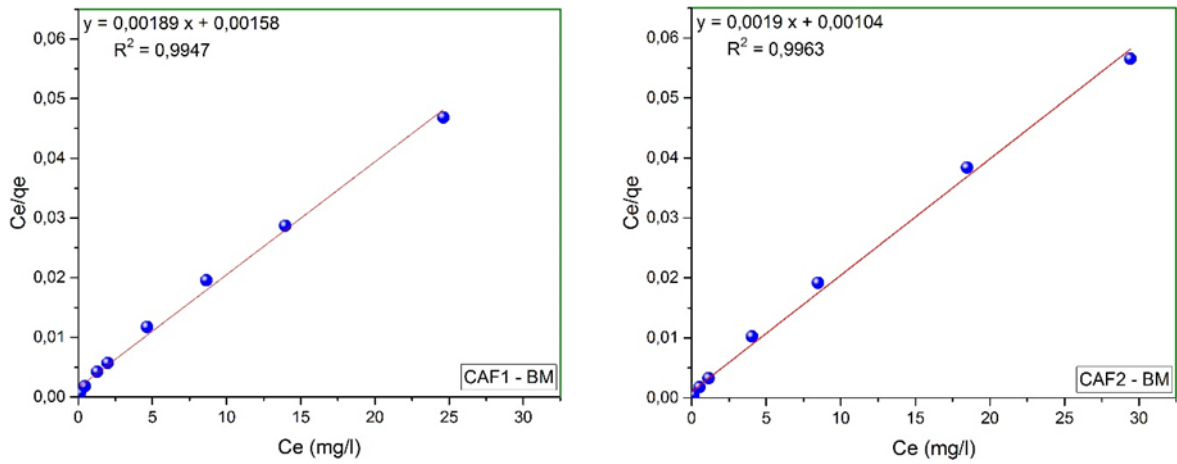


Figure III.27 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM par le CAF1 et le CAF2.

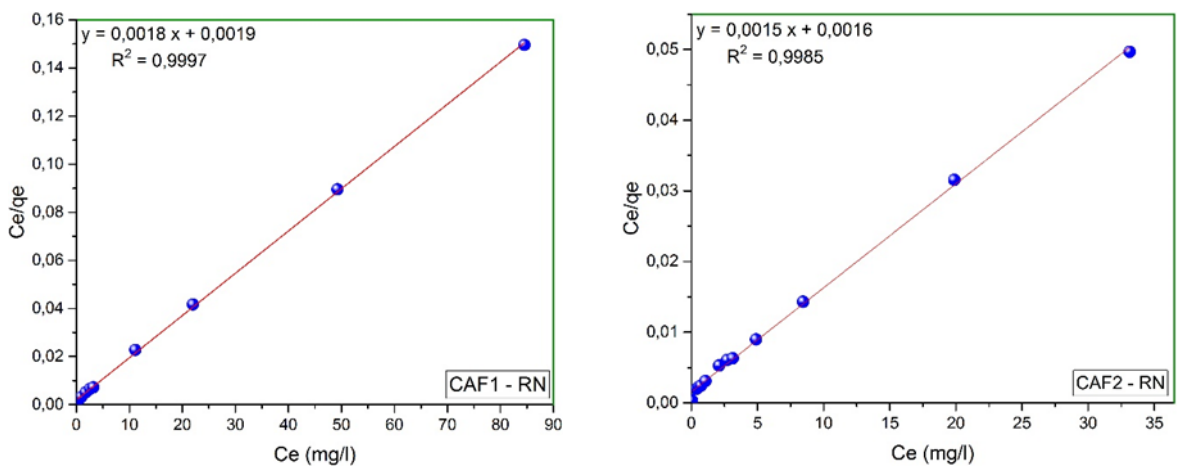


Figure III.28 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du RN par le CAF1 et le CAF2.

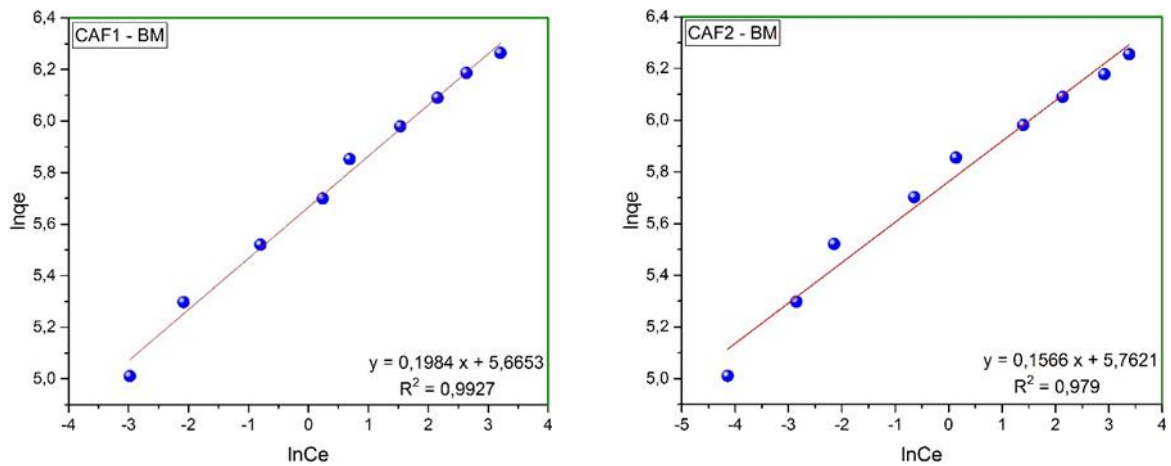


Figure III.29 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM par le CAF1 et le CAF2.

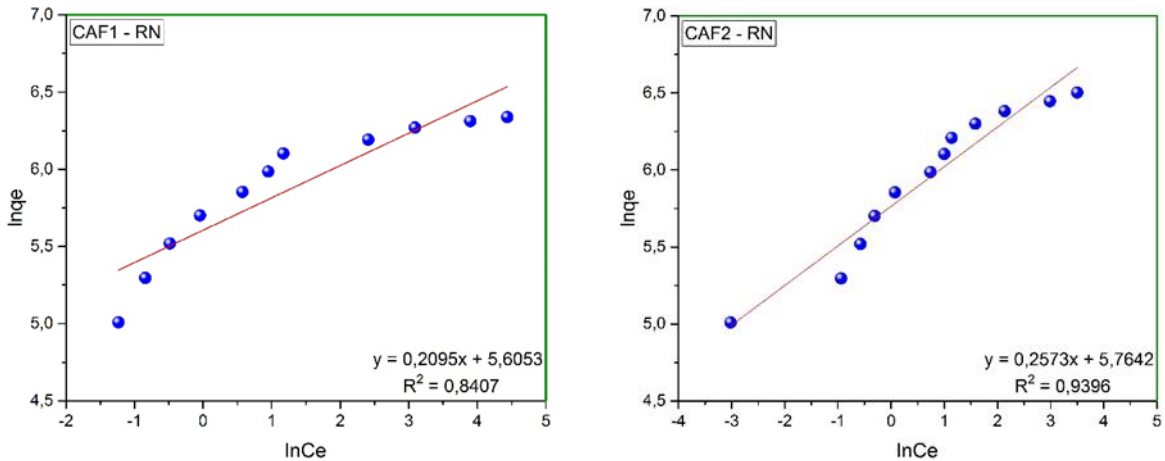


Figure III.30 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du RN par le CAF1 et le CAF2.

III.3.7 Influence de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du colorant BM par les charbons actifs de la Férula (CAF1 et CAF2) a été réalisé à des températures égales à 25, 42 et 52°C et pour le colorant RN, les températures des essais sont égales à 28, 40 et 50°C.

Les tracés des figures III.31 et III.32 confirment que l'élévation de la température fait augmenter le taux de rétention ou la capacité d'adsorption du CAF1 et CAF2, ce qui nous fait dire que l'adsorption, d'après les valeurs de $\Delta H^\circ > 0$, serait endothermique. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption peuvent être exprimés par les équations I.16, I.17 et I.18 [23].

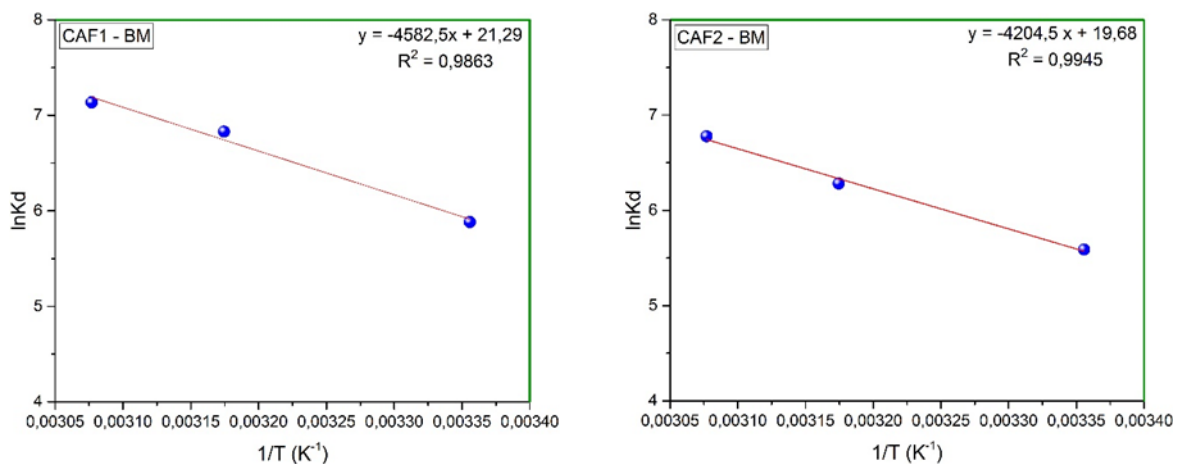


Figure III.31 : Effet de la température sur l'adsorption du BM en solution aqueuse par le CAF1 et CAF2: $m = 0,05$ g; $C = 100$ mg. L^{-1} ; $V = 50$ ml ; $v = 200$ tr/min ; $pH = 6$; $T = 25, 42$ et 52 °C.

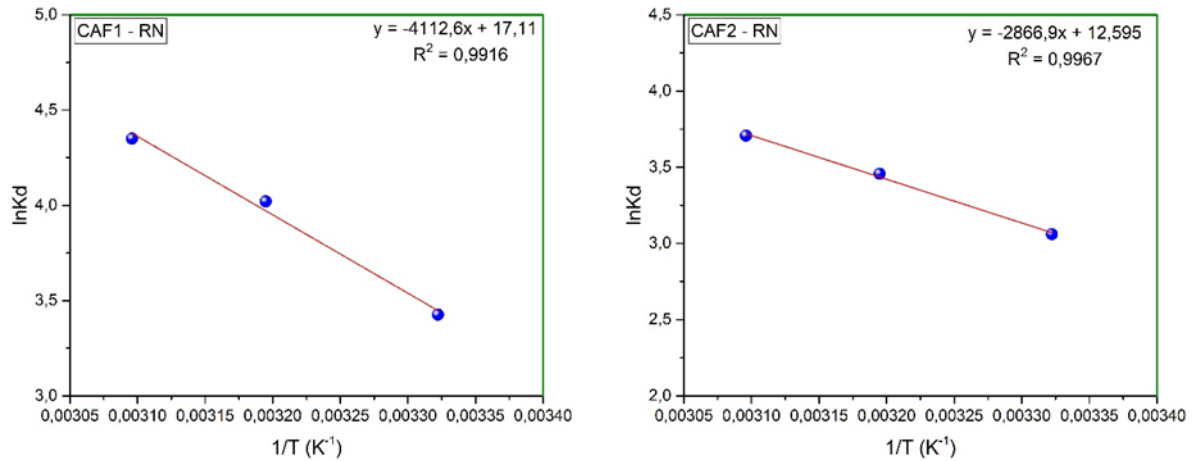


Figure III.32 : Effet de la température sur l’adsorption du RN en solution aqueuse par le CAF1 et CAF2: m = 0.05 g; C = 100 mg. L⁻¹ ; V = 50 ml ; v = 200 tr/min ; pH = 6,7; T = 28, 40 et 50 °C.

Tableau III.7 : Paramètres thermodynamiques de l’adsorption du RN et du BM sur les CAF.

Colorant rouge neutre							
	T (K)	T(C°)	Ln K _d	ΔS° (j.mol ⁻¹)	ΔH° (Kj.mol ⁻¹)	ΔG° (Kj.mol ⁻¹)	R ²
CAF1	301	28	3,425	142,261	34,192	-8,572	0,991
	313	40	4,020			-10,462	
	323	50	4,349			-11,681	
Colorant rouge neutre							
	T (K)	T(C°)	Ln K _d	ΔS° (j.mol ⁻¹)	ΔH° (Kj.mol ⁻¹)	ΔG° (Kj.mol ⁻¹)	R ²
CAF2	301	25	3,061	104,715	23,835	-7,660	0,996
	313	40	3,457			-8,996	
	323	50	3,707			-9,955	
Colorant bleu de méthylène							
	T (K)	T(C°)	Ln K _d	ΔS° (j.mol ⁻¹)	ΔH° (Kj.mol ⁻¹)	ΔG° (Kj.mol ⁻¹)	R ²
CAF1	298	25	5,881	177,005	38,099	-14,670	0,986
	315	42	6,828			-17,884	
	325	52	7,133			-19,274	
Colorant bleu de méthylène							
	T (K)	T(C°)	Ln K _d	ΔS° (j.mol ⁻¹)	ΔH° (Kj.mol ⁻¹)	ΔG° (Kj.mol ⁻¹)	R ²
CAF2	298	25	5,588	163,619	34,956	-13,938	0,994
	315	42	6,281			-16,451	
	325	52	6,775			-18,308	

L’ordonnée à l’origine $\Delta S^\circ/R$ et la pente $-\Delta H^\circ/R$ peuvent être déterminées par extrapolation à partir du tracé de la droite $\ln K_d = f(1/T)$ (figures III.31 et III.32). Le tableau III.7 présente les valeurs calculées de l’enthalpie libre standard (ΔG°), l’entropie standard (ΔS°) et l’enthalpie standard (ΔH°). Ces valeurs indiquent que la réaction d’adsorption des colorants est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et qu’il est probable que les interactions des ions des molécules des colorants dans leur solutions et l’agitation thermique font augmenter l’entropie standard ($\Delta S^\circ > 0$).

III.4 CONCLUSION

Les charbons actifs élaborés ont été caractérisés par : L'analyse de la Spectroscopie Infrarouge afin de déterminer les groupements fonctionnels liés à des bandes d'absorption, l'analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) pour obtenir des images de haute résolution de la surface des particules du matériau et qui permet de visualiser la porosité des matériaux adsorbants CAF1 et CAF2 à différents agrandissements, la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) qui sert à identifier les éléments chimiques présents dans le charbon actif ou qui le constitue, l'analyse de mesure de la surface spécifique (B.E.T.) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de suivre la variation de la masse de l'échantillon au cours de sa décomposition.

D'autres analyses ont été effectuées pour mieux interpréter la qualité des matériaux élaborés, tel que :

- La détermination du point de charge nulle ou le point de charge zéro (PCN ou PZC) qui est égale à 4,8 pour le charbon actif (CAF1) et 5,24 pour le charbon actif (CAF2). On peut dire que les deux charbons actifs possèdent un caractère acide.
- La détermination de l'indice d'iode pour avoir une idée sur la capacité d'adsorption du matériau adsorbant. Les valeurs des indices d'iode obtenus du CAF1 et du CAF2 sont respectivement égales à 559,88 mg/g et 712,16 mg/g.
- La détermination du taux d'humidité et le taux de cendre qui doivent être de faible valeur pour qu'un charbon actif soit de bonne qualité. Le pourcentage d'humidité et de cendre pour le charbon actif (CAF1) sont respectivement égales à 13,31 %, 2,72 % et pour le charbon actif (CAF2) sont respectivement égales à 16,84 %, 1,94 %.

L'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène et du rouge neutre menée sur les charbons actifs CAF1 et CAF2 issus de la plante *Ferula communis* a montré que ce matériau organique pourrait être employé comme un moyen de traitement des eaux polluées par des colorants. Les résultats expérimentaux des essais de la cinétique d'adsorption, les isothermes et la thermodynamique ont révélé que les charbons actifs élaborés possèdent un pouvoir adsorbant important vis-à-vis les colorants utilisés. La quantité du colorant adsorbée par une masse de charbon actif augmente avec l'augmentation de la dose initiale de l'adsorbat dans la solution. L'étude cinétique a indiqué que le modèle de pseudo-second ordre convient mieux au processus d'adsorption. Le modèle d'isotherme de Langmuir est plus adapté pour modéliser l'adsorption du BM et du RN sur les charbons actifs préparés de la *Ferula*.

D'après les valeurs de l'enthalpie libre standard ($\Delta G^\circ < 0$) et l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ > 0$), la réaction d'adsorption du colorant BM et du RN est spontanée et endothermique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

1. Auta M, Hameed B: Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 2014, 237:352-361.
2. Kushwaha AK, Gupta N, Chattopadhyaya M: Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society* 2014, 18(3):200-207.
3. Ahmed MJ, Dhedan SK: Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid phase equilibria* 2012, 317:9-14.
4. Aysu T, Küçük M: Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from *Ferula orientalis*. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2015, 12(7):2273-2284.
5. Karaçetin G, Sivrikaya S, Imamoğlu M: Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014, 110:270-276.
6. Jasper EE, Ajibola VO, Onwuka JC: Nonlinear regression analysis of the sorption of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions onto an agro-waste derived activated carbon. *Applied Water Science* 2020, 10(6):1-11.
7. Li Z, Hanafy H, Zhang L, Sellaoui L, Netto MS, Oliveira ML, Seliem MK, Dotto GL, Bonilla-Petriciolet A, Li Q: Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations. *Chemical Engineering Journal* 2020, 388:124263.
8. Batool A, Valiyaveetil S: Chemical transformation of soya waste into stable adsorbent for enhanced removal of methylene blue and neutral red from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021, 9(1):104902.
9. Chen S, Wen K, Zhang X, Zhang R, Han R: Adsorption of neutral red onto MIL-100 (Fe) from solution: characterization, equilibrium, kinetics, thermodynamics and process design. *Desalination And Water Treatment* 2020, 177:197-208.
10. Belaid K, Kacha S: Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 2011, 24(2):131-144.

11. Djilani C, Zaghdoudi R, Modarressi A, Rogalski M, Djazi F, Lallam A: Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal* 2012, 189:203-212.
12. Boonamnuayvitaya V, Sae-ung S, Tanthapanichakoon W: Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and purification technology* 2005, 42(2):159-168.
13. Bamba D, Dongui B, Trokourey A, Zoro GE, Athéba GP, Robert D, Wéber JV: Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *J soc Ouest-Afr chim* 2009, 28:41-52.
14. Luo P, Zhao Y, Zhang B, Liu J, Yang Y, Liu J: Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water research* 2010, 44(5):1489-1497.
15. Kosmulski M: The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update. *Journal of colloid and interface science* 2011, 353(1):1-15.
16. Ghaedi M, Hossainian H, Montazerzohori M, Shokrollahi A, Shojaipour F, Soylak M, Purkait M: A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 2011, 281:226-233.
17. Osnick J: Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat, Sciences de l'Environnement industriel et Urbain, INSA, Lyon; 2009.
18. Ma J, Yu F, Zhou L, Jin L, Yang M, Luan J, Tang Y, Fan H, Yuan Z, Chen J: Enhanced adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. *ACS applied materials & interfaces* 2012, 4(11):5749-5760.
19. Chitour CE: Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide. Office des Publications Universitaires (OPU), Algérie 1992, 2:464.
20. Ahmad MA, Rahman NK: Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 2011, 170(1):154-161.
21. Hameed B, Mahmoud D, Ahmad A: Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 158(2-3):499-506.

22. Al Mardini F: Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Université de Poitiers (France) 2008.
23. Dawood S, Sen TK: Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. Water research 2012, 46(6):1933-1946.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif principale de cette étude était de tester la capacité d'adsorption du charbon actif issue de la plante férula communis qui est très abondant dans la nature et se reproduit naturellement. Pour cette étude, nous avons choisi deux colorant cationique synthétiques comme polluant organique utilisé dans l'industrie du textile.

L'élaboration du charbon actif à partir des tiges sèches de la férula a été effectuée par la méthode de l'activation chimique. Cette technique est souvent utilisée pour ce genre de synthèse en raison de son faible coût de préparation et du point de vue des moyens qui sont facile à réaliser. Par ailleurs, ce procédé permet d'obtenir des charbons actifs ayant une meilleure qualité avec une structure poreuse considérable et doté d'une surface spécifique d'intérêt élevé pour le traitement des eaux polluées.

Les charbons actifs préparés ont été caractérisé par : L'analyse de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) afin de déterminer les groupements fonctionnels correspondant à des bandes d'absorption, l'analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) pour obtenir des images de haute résolution de la surface des particules du matériau et qui permet de visualiser la porosité en différents agrandissement, la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) pour identifier les éléments chimiques présent dans le charbon actif ou qui le constitue, l'analyse de mesure de la surface spécifique (B.E.T.) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de suivre la variation de la masse de l'échantillon au cours de sa décomposition.

Des analyses supplémentaires et nécessaires ont été réalisé, pour avoir plus d'idées sur la qualité du matériau adsorbant synthétisé, tel que :

- La détermination du point de charge zéro a montré que les deux charbons actifs élaborés possèdent un caractère acide d'après les valeurs du pH_{pzc} qui sont égales à 4,8 pour le charbon actif (CAF1) et 5,24 pour le charbon actif (CAF2).
- La détermination de l'indice d'iode permet d'avoir une idée sur la capacité d'adsorption du matériau adsorbant et la détermination du taux d'humidité et le taux de cendre qui doivent être de faibles valeurs pour qu'un charbon actif soit de bonne qualité. Le pourcentage d'humidité, de cendre et l'indice d'iode pour le charbon actif (CAF1) sont respectivement égales à 13,31 %, 2,72 % et 559,88 mg/g. Pour le charbon actif (CAF2) sont respectivement égales à 16,84 %, 1,94 % et 712,16 mg/g.

Les spectres obtenus de l'analyse IR des deux charbons actifs présentent des bandes larges vers 3420, 3412, 3394 et 3248 cm^{-1} qui probablement sont due à la vibration d'élongation (stretching) de groupes d'atomes d'hydroxyles O-H qui pourrait être attaché aux composés alcooliques, phénoliques et carboxylique.

Les pics d'absorptions à 2930, 2918 et 2850 cm^{-1} correspondent généralement aux vibrations d'élongation des groupements alkyle C-H aliphatiques.

Le pic d'adsorptions du charbon CAS à 1708 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupement carbonyle C=O, alors que ceux à 1618, 1578 et 1576 cm^{-1} pourraient être liés au vibrations d'élongation des groupements alcène C=C. Le pic d'adsorptions à 1384 cm^{-1} est attribué à la vibration de déformation des groupements C-H. Les pics d'absorptions à 1250, 1176 et 1170 cm^{-1} pourraient être attribués à la vibration d'élongation du groupement -C-O ou attribués au groupement C-O d'alcool primaire. Le pic d'absorption 1074 cm^{-1} pour le spectre de CAF2 pourrait correspondre à la vibration d'élongation du groupement P-O-P.

On a remarqué que les bandes d'absorptions du CAF1 et le CAF2, dans l'intervalle de 1750 et 3500 cm^{-1} , sont devenues plus larges par rapport à celle du charbon sans activation.

L'analyse par la microscopie électronique à balayage couplé (MEB) et la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB ont permis de visualiser les particules des charbons actifs étudiés en plusieurs agrandissements afin de voir la porosité et la morphologie du matériau adsorbant. L'analyse par EDX a permis l'identification des éléments chimiques présent dans les charbons actifs.

L'analyse de l'adsorption et de désorption de l'azote (N_2) ont montré des isothermes de type IV pour le CAF1 et le CAF2 selon la classification de l'UPAC avec une étroite boucle d'hystérésis pour le CAF1 et une boucle d'hystérésis assez apparente pour le CAF2. Le type de l'isothermes IV signifie la présence simultanée des micropores et des méso-pores dans le matériau.

La surface spécifique BET a été également déterminé grâce à ces isothermes en appliquant le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller) sous sa formule linéaire et qui a donné une surface (S_{BET}) égale à 593 m^2/g pour le CAF1 et 1403 m^2/g pour le CAF2.

La thermogravimétrie (ATG/DTG) a décrit sur un diagramme la variation de la masse des deux charbons actifs dans un intervalle de température de 25 à 800°C, on constate que la première perte de masse est de 17,64% à 76,4°C pour le CAF1 et 19,44% à 92,8°C pour le CAF2 représentée par un pic qui correspond à la désorption des molécule d'eau. Les deuxième et la troisième étapes pertes de masse correspond à la décomposition du CAF1 de

24,12% ; 6% à partir de 745,5°C et les trois autres étapes de décompositions était de 7,89% ; 2,6% ; 5,2% à partir de 677,5°C pour le CAF2.

L'étude cinétique a permis de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption de 30 minutes pour l'élimination du BM sur les deux charbons actifs (CAF1, CAF2), 60 minutes pour l'élimination du RN sur le CAF1 et les temps d'équilibres d'adsorption du RN sur le CAF2 à différentes concentrations (50, 100 et 150 mg/L) sont respectivement égaux à : 60, 90 et 120 minutes.

Les résultats des isothermes d'adsorption obtenus, indiquent que la quantité maximale de BM adsorbée par 0,05g d'adsorbant est égale à environ 525 mg/g pour le CAF1 et 520 mg/g pour le CAF2. La quantité maximale de RN adsorbée par 0,05g d'adsorbant est égale à environ 565 mg/g pour le CAF1 et 666 mg/g pour le CAF2.

A travers cette étude, nous avons constaté que le modèle d'isotherme de Langmuir décrit bien le processus d'adsorption des deux colorants avec un coefficient de régression linéaire R^2 proche à l'unité. Les valeurs des paramètres d'équilibres sans dimension de RL sont situées entre $0 < RL < 1$, ce qui indique que l'adsorption des deux colorants (BM, RN) est très favorable sur les deux charbons actifs.

D'après les valeurs des constantes obtenues, nous pouvons constater que le modèle cinétique de pseudo-second ordre traduit très bien le processus d'adsorption du BM et le RN par le CAF1 et le CAF2. Les valeurs calculées des quantités adsorbées des colorants à l'équilibre (q_e) s'approchent des valeurs expérimentales avec des coefficients de régression (R^2) égal presque à l'unité.

D'après les valeurs de l'enthalpie libre standard ($\Delta G^\circ < 0$) et l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ > 0$), les réactions d'adsorption des colorants BM et RN sur les charbons actifs étaient spontanées, endothermique et dans tous les cas l'adsorption est physique.

Annexes

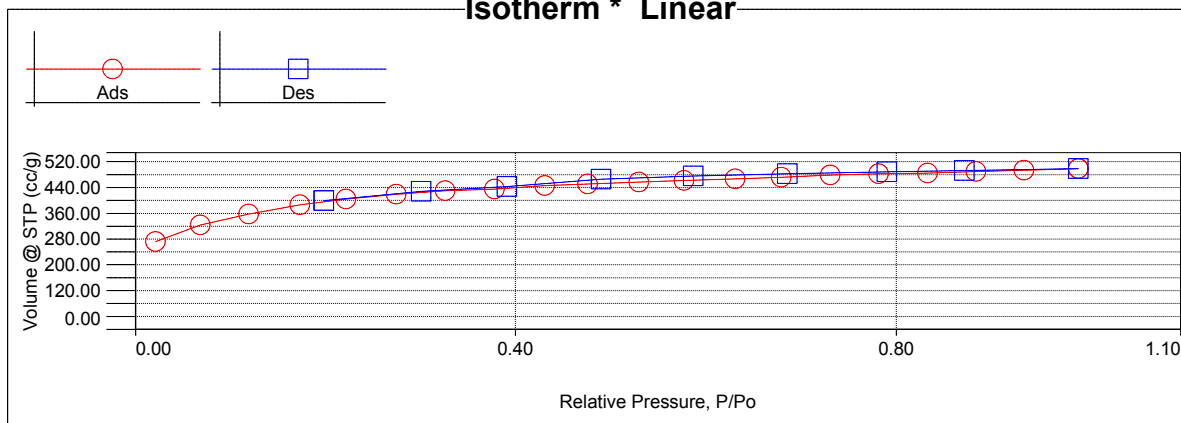
Analysis

Operator: _____ **Date:** 2018/12/03
Sample ID: 1
Sample Desc: _____
Sample weight: 0.1047 g
Outgas Time: 0.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 495.1 min
Cell ID: 8

Report

Operator: C:\Users\Sami\Desktop\CA1.qps **Date:** _____
Comment: charbon actif
Sample Volume: 0.02685 cc **Sample Density:** 3.9 g/cc
OutgasTemp: 0.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des) **Equil timeout:** 240/240 sec (ads/des)
End of run: 2018/12/03 15:45:13 **Instrument:** Nova Station B

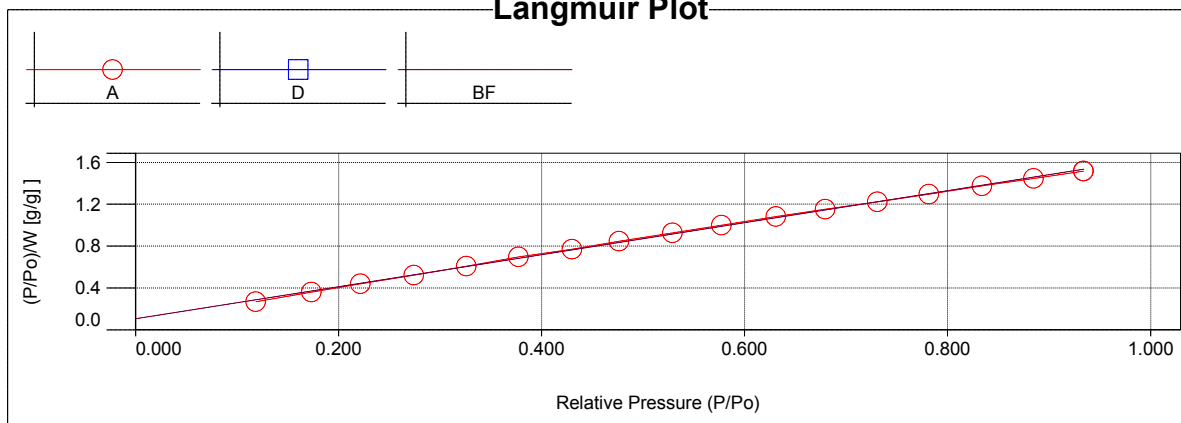
Isotherm * Linear



Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
2.16270e-02	271.8558	5.29152e-01	456.4820	8.71738e-01	492.0405
6.89250e-02	323.8520	5.77001e-01	461.7009	7.90599e-01	488.3449
1.19296e-01	357.0517	6.31108e-01	466.3524	6.86045e-01	482.5731
1.73507e-01	386.0222	6.79446e-01	471.2453	5.86485e-01	475.6542
2.22145e-01	403.7797	7.30808e-01	478.2649	4.89640e-01	466.0762
2.74352e-01	419.0272	7.81584e-01	482.0278	3.90848e-01	443.5793
3.26259e-01	430.0669	8.33658e-01	485.2696	3.00756e-01	428.2097
3.77991e-01	435.2501	8.83980e-01	489.2507	1.98207e-01	399.3832
4.30373e-01	445.9424	9.34064e-01	493.0824		
4.75995e-01	450.6325	9.92137e-01	498.4036		

Langmuir Plot



Analysis
Operator:
Sample ID: 1

Date: 2018/12/03
Filename:

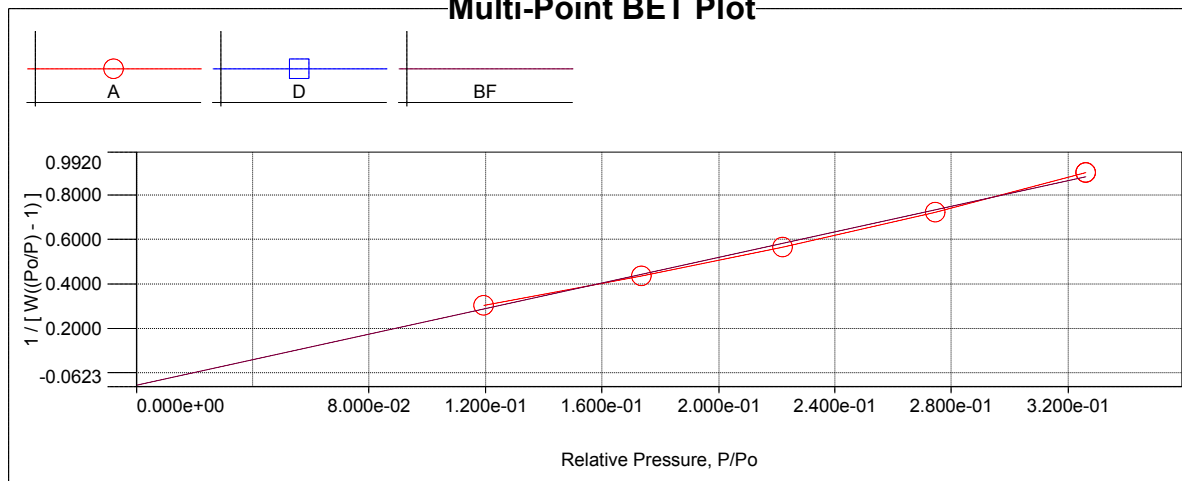
Report
Operator:
C:\Users\Sami\Desktop\CA1.qps

Date:

Langmuir

P/Po	P/Po/W [(g/g)]	P/Po	P/Po/W [(g/g)]
1.19296e-01	2.6733e-01	5.77001e-01	9.9992e-01
1.73507e-01	3.5963e-01	6.31108e-01	1.0828e+00
2.22145e-01	4.4019e-01	6.79446e-01	1.1536e+00
2.74352e-01	5.2386e-01	7.30808e-01	1.2226e+00
3.26259e-01	6.0698e-01	7.81584e-01	1.2973e+00
3.77991e-01	6.9485e-01	8.33658e-01	1.3745e+00
4.30373e-01	7.7218e-01	8.83980e-01	1.4456e+00
4.75995e-01	8.4514e-01	9.34064e-01	1.5157e+00
5.29152e-01	9.2749e-01		

Multi-Point BET Plot



Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
1.19296e-01	357.0517	3.0354e-01	2.74352e-01	419.0272	7.2192e-01
1.73507e-01	386.0222	4.3513e-01	3.26259e-01	430.0669	9.0091e-01
2.22145e-01	403.7797	5.6591e-01			

Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/Po) - 1)]	Slope	Surf. Area [m ² /g]
3.26259e-01	430.0669	9.0091e-01	2.7613	1261.1650

Analysis

Operator:
 Sample ID: 1

Date: 2018/12/03

Filename:

Report

Operator:
 C:\Users\Sami\Desktop\CA1.qps

Date:

Volume/Area summary

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	5.933e+02 m ² /g
Langmuir surface area.....	2.273e+03 m ² /g
NLDFT cumulative surface area.....	9.825e+02 m ² /g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1228.08 Å at P/Po = 0.992137.....	7.709e-01 cc/g
BJH method cumulative pore volume.....	6.965e-01 cc/g
DFP method cumulative pore volume.....	6.972e-01 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....	6.904e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius.....	2.599e+01 Å
BJH method pore Radius (Mode)..... Å	2.158e+00 Å
DFP method pore Radius (Mode).....	2.261e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode).....	7.374e+00 Å

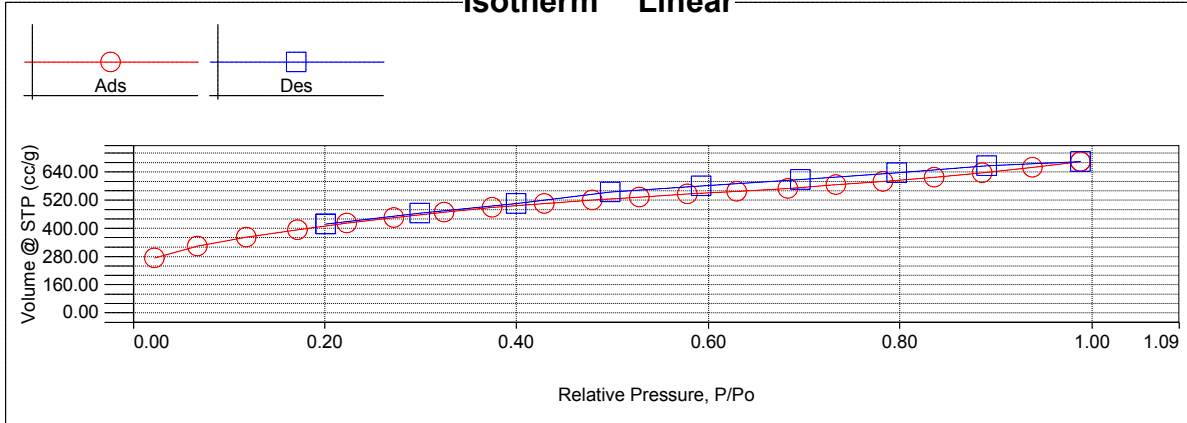
Analysis

Operator: Date:2018/12/03
Sample ID: 1
Sample Desc:
Sample weight: 0.1278 g
Outgas Time: 0.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 506.8 min
Cell ID: 31

Report

Operator: C:\Users\Sami\Desktop\CA2.qps
Comment: charbon actif
Sample Volume: 0.03277 cc
OutgasTemp: 0.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2018/12/03 15:56:55
Sample Density: 3.9 g/cc
Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station C

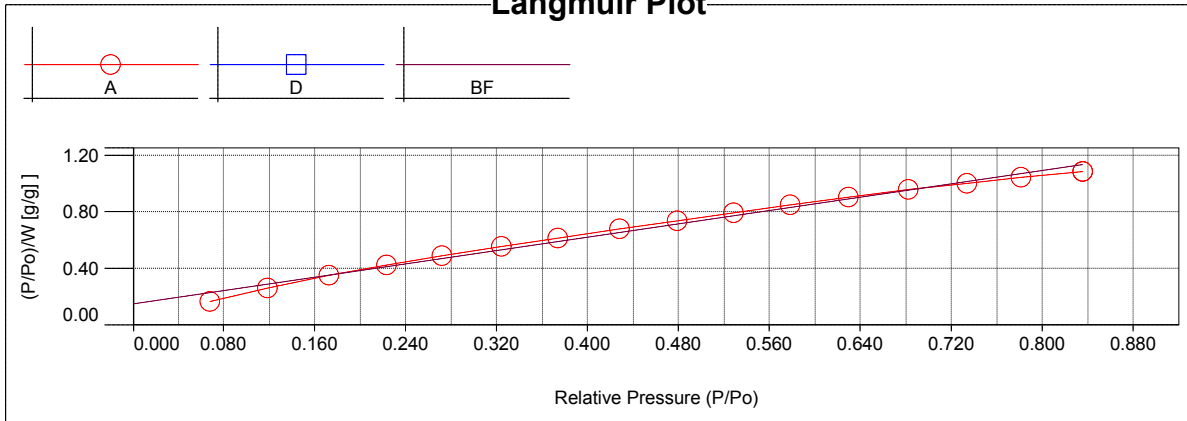
Isotherm * Linear



Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
2.27310e-02	273.0962	5.28174e-01	532.9955	8.89608e-01	665.8489
6.71790e-02	323.4811	5.78342e-01	545.4437	7.95760e-01	636.7930
1.17906e-01	361.6692	6.29495e-01	557.7665	6.95948e-01	607.6494
1.72054e-01	394.3928	6.82372e-01	569.4936	5.92504e-01	580.5259
2.23018e-01	422.4572	7.33413e-01	586.4474	4.97524e-01	554.7555
2.71413e-01	444.6880	7.81633e-01	599.1299	3.99689e-01	505.3622
3.24025e-01	467.9884	8.35711e-01	616.9289	2.98885e-01	464.6316
3.74430e-01	488.5178	8.85118e-01	635.6571	2.01496e-01	417.6750
4.28530e-01	505.5114	9.38484e-01	659.5062		
4.79158e-01	520.9177	9.88582e-01	683.6548		

Langmuir Plot



Analysis
Operator:
Sample ID: 1

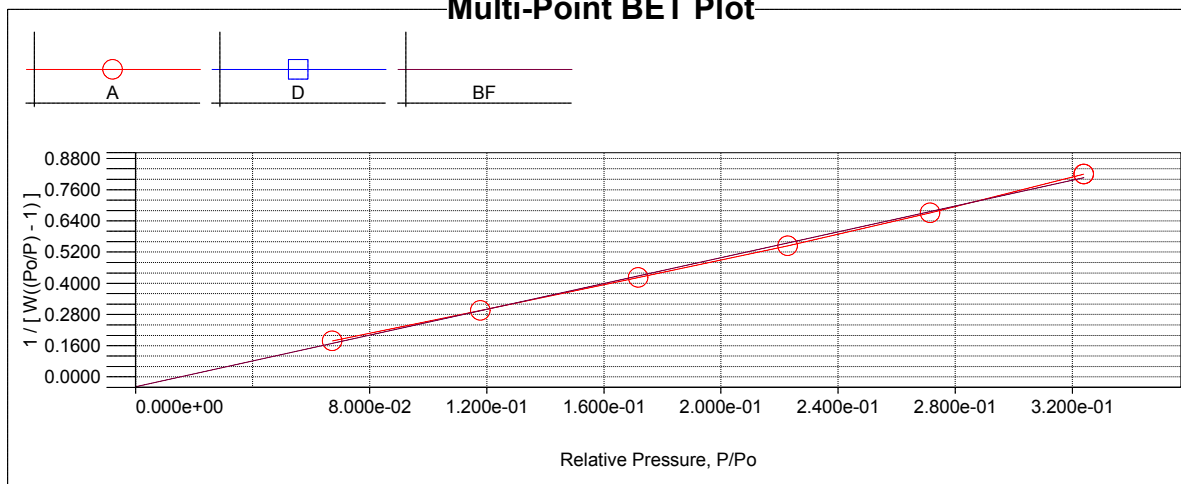
Date: 2018/12/03
Filename:

Report
Operator:
C:\Users\Sami\Desktop\CA2.qps

Langmuir

P/Po	P/Po/W [(g/g)]	P/Po	P/Po/W [(g/g)]
6.71790e-02	1.6616e-01	4.79158e-01	7.3597e-01
1.17906e-01	2.6084e-01	5.28174e-01	7.9287e-01
1.72054e-01	3.4905e-01	5.78342e-01	8.4837e-01
2.23018e-01	4.2238e-01	6.29495e-01	9.0300e-01
2.71413e-01	4.8834e-01	6.82372e-01	9.5870e-01
3.24025e-01	5.5398e-01	7.33413e-01	1.0006e+00
3.74430e-01	6.1325e-01	7.81633e-01	1.0438e+00
4.28530e-01	6.7827e-01	8.35711e-01	1.0839e+00

Multi-Point BET Plot



Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
6.71790e-02	323.4811	1.7813e-01	2.23018e-01	422.4572	5.4362e-01
1.17906e-01	361.6692	2.9571e-01	2.71413e-01	444.6880	6.7026e-01
1.72054e-01	394.3928	4.2158e-01	3.24025e-01	467.9884	8.1953e-01

Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Slope	Surf. Area [m ² /g]
3.24025e-01	467.9884	8.1953e-01	2.5292	1376.9198

Analysis

Operator:
Sample ID: 1

Report

Operator:
Filename: C:\Users\Sami\Desktop\CA2.qps

Date:

Volume/Area summary

Surface Area Data

MultiPoint.BET.....	1.403e+03 m ² /g
Langmuir.surface.area.....	2.958e+03 m ² /g
NLDFT.cumulative.surface.area.....	1.034e+03 m ² /g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than .849.85 Å at P/Po = 0.988582.....	1.057e+00 cc/g
HK.method.cumulative.pore.volume.....	8.024e-01 cc/g
SF.method.cumulative.pore.volume.....	8.047e-01 cc/g
NLDFT.method.cumulative.pore.volume.....	9.471e-01 cc/g

Pore Size Data

Average.pore.Radius.....	1.507e+01 Å
HK.method.pore.Radius.(Mode).....	2.158e+00 Å
SF.method.pore.Radius.(Mode).....	2.261e+00 Å
NLDFT.pore.Radius.(Mode).....	7.374e+00 Å

Étude de l'adsorption d'un colorant cationique en milieu aqueux sur le charbon actif Issu de la ferula communis

S.M. Messabih¹, K. Benrachedi¹, M. Makhlouf², K.D. Belaid³, O. Bouchher¹, K.Louhab¹

¹Laboratoire de Technologie Alimentaire. Faculté de Technologie, Université M'hamed Bougarra- Boumerdès, 35000 Boumerdes–Algérie

²Académie Militaire de Cherchell Défunct Président Houari Boumediene, Tipaza–Algérie

³Département de pharmacie, Faculté de Médecine, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès, BP 89, 22000 Sidi Bel Abbès–Algérie

*Auteur correspondant : s.messabih@univ-boumerdes.dz ; Tél: 0661714659

ARTICLE INFO

Article History :

Received : 12/01/2020

Accepted : 28/06/2020

Key words:

Ferula Communis;
Activated Coal; Dye;
Adsorption.

Mots clés:

Ferula Communis;
Charbon Actif; Colorant;
Adsorption.

ABSTRACT/RESUME

Abstract: This study is devoted to the preparation of powder activated of a coal from the crushed stems of *Ferula communis* harvested in the hillsides of the Tipaza province in northern Algeria. The plant material was impregnated with phosphoric acid (H_3PO_4) and then carbonized at $550^\circ C$ in a muffle furnace. The results obtained by characterization of the adsorbent material showed a high porosity and a specific surface of $1377 m^2/g$. Applications of the neutral red dye adsorption on the activated coal, in an aqueous medium, have shown an adsorbate removal capacity of up to $666 mg/g$. The thermodynamic study has shown that the adsorption process is spontaneous and endothermic.

Résumé: La présente étude est consacrée à la préparation d'un charbon actif en poudre à partir des tiges broyées de la *Ferula communis* récoltées dans les coteaux de la wilaya de Tipaza au nord de l'Algérie. La matière végétale a été imprégnée à l'acide phosphorique (H_3PO_4), puis carbonisée à $550^\circ C$ dans un four à moufle. Les résultats obtenus par caractérisation du matériau adsorbant ont montré une importante porosité et une surface spécifique de $1377 m^2/g$. Les applications de l'adsorption du colorant rouge neutre sur le charbon actif, dans un milieu aqueux, ont révélé une capacité d'élimination de l'adsorbat allant jusqu'à $666 mg/g$. L'étude thermodynamique a montré que le processus de l'adsorption est spontané et endothermique.

I. Introduction

L'eau est une ressource naturelle la plus importante sur notre terre. Les principales sources de contamination de l'eau comprennent les rejets d'eaux usées provenant des industries [1], des activités agricoles [2], des eaux usées municipales [3], la dégradation de l'environnement et les changements climatiques [4]. La présence des contaminants comme les métaux lourds [5], les colorants [6] et les micro-organismes, même à l'état de traces, est très dangereuse pour la santé

humaine, les systèmes aquatiques et l'environnement [7].

L'origine des eaux résiduaires colorées est pratiquement industrielle principalement celle du textile, du cuir [8,9], des entreprises cosmétique, pharmaceutique [10,11], et agroalimentaire [12]. Les colorants sont principalement des composés aromatiques et hétérocycliques, leur structure complexe et stable comprend des chromophores et des groupements fonctionnels polaires qui sont difficilement dégradables.

Les eaux usées colorées sont habituellement traitées par des procédés physiques ou chimiques. Ceux-ci comprennent la floculation, la flottation [13,14], l'électrocoagulation seule ou combinée à la flottation [15,16], la précipitation, les techniques d'oxydation telle que l'oxydation photo-catalytique [17,18] et l'ozonation, la filtration membranaire [19,20], les échanges d'ions et l'adsorption [21,22].

Le procédé de l'adsorption est la technique la plus efficace pour l'élimination des colorants en raison de son faible coût, de sa capacité d'adsorption élevée et de son innocuité pour l'environnement [23]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux tels que les charbons actifs [24], les argiles, les zéolites [25,26].

Les charbons actifs sont les plus utilisés, fabriqués à partir d'une variété de précurseurs à teneur élevée en carbone, comme le bois, les algues filamenteuses [27,28], les noyaux du jujubier sauvage, les noyaux des fruits jaunes du prunier mombin [29,30], les bois des noix et de peuplier [31]. L'avantage est que ces matériaux sont renouvelables et potentiellement moins chers à fabriquer.

Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant textile qui est le rouge neutre par un charbon actif issu des tiges de la Ferula communis.

Nous avons étudié l'influence des paramètres suivants sur l'adsorption du colorant : la concentration de la solution en colorant, le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, la masse de l'adsorbant, la température du milieu réactionnel.

Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, utilisant des matériaux de déchets naturels d'origine biologique qui sont souvent peu ou mal valorisés. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche.

II. Matériels et méthodes

II.1 Matériaux

II.1.1 Préparation de l'adsorbant (CAF)

Les tiges de la plante Férula ont été découpées et broyées pour obtenir des écorces d'environ 3 mm et qui sont ensuite lavées à l'eau distillée bouillante, puis séchées à l'étuve à 105°C pendant 24h. L'activation chimique a été réalisée par une imprégnation à froid et pendant 24 heures dans une solution d'acide phosphorique (H₃PO₄) dans un rapport massique (matière végétale et agent activant) égal à 1/2. L'échantillon activé de la Férula est mis dans un creuset à couvercle en céramique puis introduit dans un four à moufle pour subir une carbonisation avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenue à la température de

550°C durant une heure. Le produit obtenu est lavé avec de l'eau distillée sous agitation pendant une heure (1h) plusieurs fois jusqu'au pH du surnageant devient 6,4. Le charbon actif de la Férula (CAF) est séché à l'étuve à 110°C pendant 24h, puis tamisé et conservé à l'abri de l'air.

II.1.2 Adsorbat

Le polluant considéré dans notre étude est le colorant rouge basique dénommé Neutral Red C.I. 50040 (Sigma-Aldrich). La figure 1 présente sa structure chimique développée et ses principales caractéristiques sont mentionnées sur le tableau 1. La solution mère de concentration massique égale à 500 (mg/l) a été préparée en dissolvant 500 mg de colorant dans l'eau distillée.

II.1.3 Caractérisation du CAF

Le charbon actif (CAF) a été soumis à une analyse par le microscope électronique à balayage (Quanta 250 à filament de tungstène) pour voir la morphologie externe du matériau étudié.

L'échantillon de charbon actif a été soumis à l'analyse de spectroscopie d'infra-rouge (FTIR) au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier.

L'analyse de la surface spécifique BET a été effectuée à l'aide d'un appareil de type Quanta chrome Nova Instruments (surface area and pore size Analyzer).

La valeur du pH de point de charge zéro ou nulle pour lequel la charge globale de l'adsorbant est égale à zéro (pH_{pzc}) a été fixée grâce à la méthode indiquée par Belaid, K. & Kacha, S. [32].

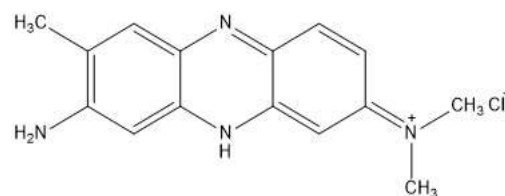


Figure 1. Structure chimique du colorant rouge basique RBNR

Tableau 1. Principales caractéristiques du colorant rouge basique RBNR

Synonyme	Basic red 5
Formule	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄
Masse moléculaire (g*mol ⁻¹)	288,78
Indice de couleur	50040
pKa ^a	7.1
Nombre d'enregistrement Beilstein	3918740
Nombre EC	209-035-8
Identification de substance	24886369

Pubchem	
Aspect	Poudre
Solubilité	50g/L à 20°C
λ_{max}^b	528 nm

^a *Ka*: constant d'acidité; $pKa = -\log Ka$;

^b Longueur d'onde d'absorption maximale

II.2 Méthodes

Les essais d'adsorption sur le charbon actif élaboré (CAF) ont été réalisés en ajoutant une masse de 0.05 g d'adsorbant à 50 ml de solution de concentration connue de colorant étudié. Toutes les expériences ont été effectuées sous une agitation de 200 tr/min. La température et le pH du milieu réactionnel ont été mesurés au début de chaque application d'adsorption sur le charbon actif (CAF).

A l'arrêt de chaque expérience, le mélange de la réaction subit une centrifugation pour isoler l'adsorbant de la solution. La détermination des concentrations du colorant restantes après l'adsorption a été pratiquée par un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde d'absorption de 528 nm. Le pourcentage éliminé R (%) et la quantité adsorbée q_e (en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) du rouge basique à l'équilibre ont été calculés par les formules suivantes :

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2)$$

où C_0 et C_e (en mg/l) sont les concentrations initiales et à l'équilibre du colorant en solution ; V (en Litre) est le volume de la solution ; m est la masse de l'adsorbant (en gramme).

II.2.1 Influence de la masse de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la quantité du charbon actif a été effectuée en dispersant à chaque expérience en ordre croissant des masses de matériau adsorbant sur chaque volume de 50 ml de solution d'adsorbant à $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les réactions d'adsorptions se déroulent sous agitation de $200 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, durant 1h à 25°C et à un pH égal à 6,78. Les concentrations résiduelles du rouge basique dans les échantillons sont déterminées par un spectrophotomètre à la longueur d'onde d'absorption égale à 528 nm.

II.2.2 Influence du temps de contact : cinétique

Les expériences de cinétique ont été effectuées en utilisant des solutions de concentrations d'adsorbant

(RBNR) de 50, 100 et 150 mg/l . Pour chaque application, une masse de 0.05 g de charbon actif (CAF) a été ajoutée à un volume de 50 ml de solution colorée. Le mélange de la réaction est agité à $200 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, à température de 25°C et à pH fixé à 6,78.

II.2.3 Influence de la température

Les essais de l'effet de la température sur la réaction d'adsorption du matériau adsorbant (CAF) avec le colorant (RBNR) ont été réalisés à différentes températures de 301, 313, et 323 K. Une masse de 0.05 g a été additionnée à 50 ml de solution colorée à $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Le mélange réactionnel subit une agitation de $200 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 60 min. À la fin de la réaction, les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer la concentration résiduelle.

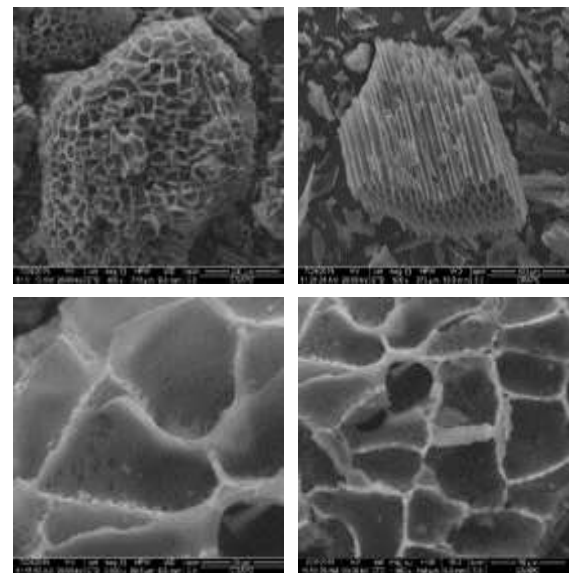


Figure 2. Images de l'analyse au MEB du charbon actif (CAF)

III. Résultats et discussion

III.1 Caractérisation du charbon actif (CAF)

L'échantillon du CAF a été analysé par un microscope électronique à balayage (MEB) pour voir la nature des pores à la surface des particules du matériau adsorbant étudié. Les images obtenues présentent une porosité importante de tailles différentes (31, 44, 46 μm). La présence de plusieurs diamètres de particules du matériau a été visualisée de $200\times$ à $3000\times$ d'agrandissement (Figure 2).

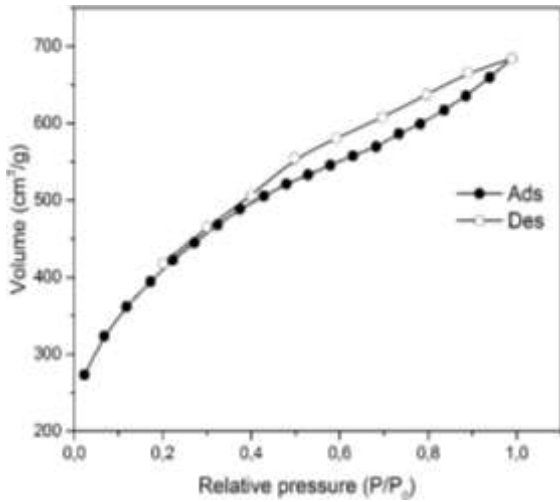


Figure 3. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂

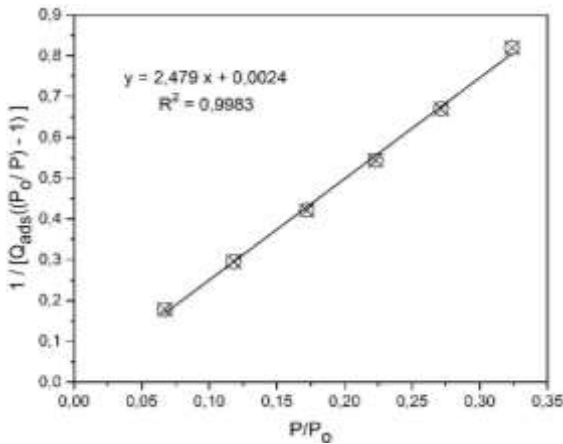


Figure 4. Droite de l'équation BET

L'analyse effectuée de l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote liquide N₂ sur le matériau adsorbant à 77 K a permis de calculer la surface spécifique S_{BET} du charbon actif en appliquant le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller) sous sa formule linéaire (3) [33] et la relation (4). La courbe de l'isotherme d'adsorption-désorption est de type IV (figure 3). La boucle d'hystérésis de type H signifie la présence des micropores et des méso pores simultanément.

$$\frac{p/p_0}{Q_{ads}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{[Q_{ads}((p_0/p) - 1)]}$$

$$= \frac{1}{Q_m \times C} + \frac{C - 1}{Q_m \times C} \times \frac{p}{p_0} \quad (3)$$

où P est la pression d'adsorption et P₀ est la pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience ; Q_{ads} (g/g) est la quantité du gaz adsorbé à la pression d'équilibre P ; Q_m (g/g) est la quantité maximale en gramme de l'azote adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.

La droite tracée de l'équation BET (figure 4) permet de déterminer les constantes Q_m et C à partir des valeurs de la pente $(\frac{C-1}{Q_m \times C})$ et de l'ordonnée à l'origine $(\frac{1}{Q_m \times C})$.

$$Q_m = 0.403 \text{ g/g } (14, 39.10^{-3} \text{ mol/g}); C = 1033.92$$

$$S_{BET} = \sigma \times Q_m \times N_A \quad (4)$$

Avec σ : Surface occupée par une molécule d'azote (16,2.10⁻²⁰ m²) ; N_A : Nombre d'Avogadro (6,022.10²³ mol⁻¹) ;

Les données de l'analyse BET sont présentées dans le tableau 2.

Le spectre infrarouge TFIR (figure 5) du charbon actif montre des bandes d'absorption liées aux liaisons suivantes : O-H (3412 cm⁻¹), C-H (2916cm⁻¹), C=O (1704 cm⁻¹), C=C (1576 cm⁻¹), C-O (1384 ; 1170; 1074 cm⁻¹).

Tableau 2. Propriétés texturales du charbon actif CAF

Surface spécifique (m ² /g)	
Point unique	1377
Multi point. BET	1403
Surface spécifique. Langmuir	2958
Volume total de pores à rayon (cc/g)	
Méthode HK .Volume cumulé des pores	0.8024
Méthode SF. Volume cumulé des pores	0.8047
Taille de pores (Å)	
Rayon moyen de pore	15.07
Méthode HK. Rayon de pore	2.158
Méthode SF. Rayon de pore	2.261

La détermination du point de charge zéro (figure 6) permet de prédire si la réaction de l'adsorption est favorable dans un intervalle de pH de la solution. Si le pH de la solution colorée est inférieur au pH_{PZC}, la surface du charbon actif (CAF) sera protonée par des charges positives de H⁺ et dans ce cas les charges négatives de l'adsorbant seront attirées vers l'adsorbant. Dans le cas contraire, le pH du milieu réactionnel est supérieur au pH_{PZC}, ce qui rend la surface chargée négativement par des ions HO⁻ et devient attractrice d'adsorbant ayant des charges positives. L'intersection de la courbe avec l'axe des valeurs du pH initiale (pH_i) correspond au pH_{PZC} de 5,24.

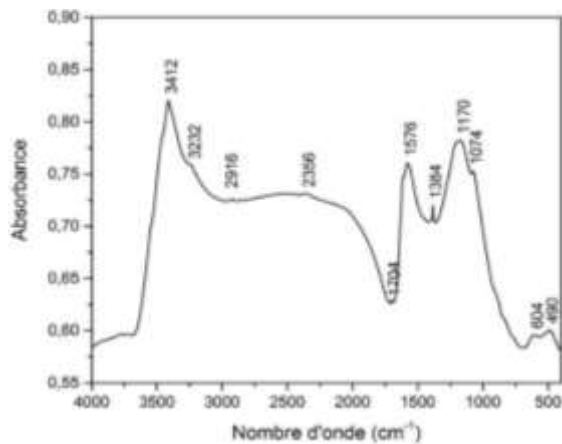


Figure 5. Spectre IRTF du CAF

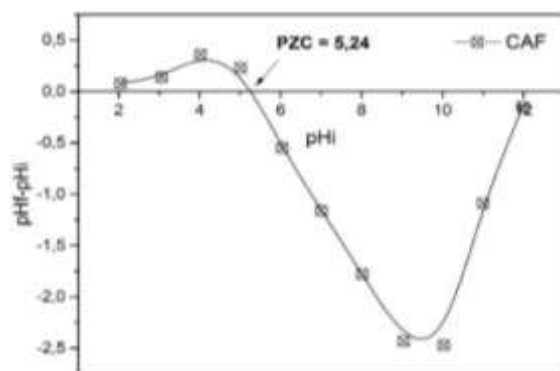


Figure 6. Le point de charge zéro (pH_{PZC}) du CAF

III.2 Effet de la masse du charbon actif (CAF)

L'influence de la dose de l'adsorbant a été réalisée dans un intervalle de masse de 0.01 à 0.1 g. Le graphique de la figure 7 indique que la masse de 0.05 g de charbon actif (CAF) a été suffisante pour atteindre l'équilibre et éliminer 99 % de colorant RB.

III.3 Effet du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur la quantité éliminée de l'adsorbant RBNR, a été réalisée sur un intervalle de temps de 210 min pour les concentrations 50, 100 et 150 mg/L des solutions colorantes. Les valeurs mesurées du pH des solutions ont été ajustées à 6,78. La figure 8 montre que la capacité d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant dans la solution. La quantité extraite du RB atteint à 210 min des valeurs égales à 49.97, 99.48 et 148.97 mg/g.

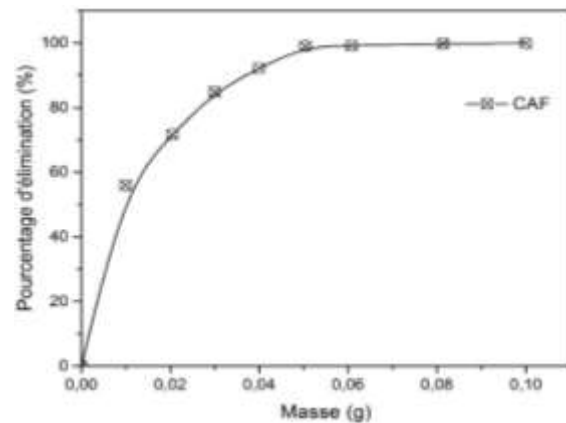


Figure 7. Effet de masse du charbon actif sur l'adsorption du RBNR: $m = 0.05$ g; $V = 50$ ml; $v = 200$ tr/min; $pH = 6,78$; $T = 298$ K

III.4 Cinétique de pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre formulé par Lagergren [32] permet de vérifier si cette forme linéaire de l'équation 5 convient au mécanisme réactionnel de l'adsorption du colorant RB. Les paramètres cinétiques, reportés sur le tableau 3, sont déduits du tracé $[\ln(q_e - q_t) = f(t)]$ (figure 9):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (5)$$

où q_e (mg/g) et q_t (mg/g) sont les quantités de colorant extraites à l'équilibre et à l'instant t ; k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre.

III.5 Cinétique de pseudo-second ordre

L'équation 6 énonce la formule développée du pseudo-second ordre [32]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (6)$$

k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse du pseudo-second ordre.

A partir du graphique $[(t/q_t) = f(t)]$ (figure 10), les coefficients de régression r^2 des droites pour les trois concentrations indiquent que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est plus applicable à la cinétique d'adsorption du colorant RB. Par ailleurs, les quantités adsorbées à l'équilibre (q_e), calculées en traçant les droites de l'équation 6, sont proches des valeurs ($q_{e,\text{exp}}$) obtenues expérimentalement. Les résultats de l'étude cinétique sont donnés sur le tableau 3.

Tableau 3. Parametres cinetiques d'adsorption du colorant RB sur le CAF

C ₀ (mg/L)	q _e exp (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		q _e cal (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	r ²	q _e cal (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	r ²
50	49,97	31,74	0,0432	0,960	52,91	0,0021	0,998
100	99,48	57,50	0,0293	0,957	104,16	0,0012	0,999
150	148,97	100,81	0,0289	0,986	156,25	0,0006	0,999

III.6 Isothermes d'adsorption

La figure 11 présente la courbe de l'isotherme de l'adsorption du colorant RB en solution aqueuse sur le charbon actif de la Férula (CAF) à température constante. Le tracé de la courbe [q_e = f(C_e)] permet d'exprimer les quantités du colorant RB éliminées de la solution en fonction de la concentration restante de l'adsorbant RB à l'équilibre (figure 11). Pour interpréter la nature de rétention du colorant sur le CAF, les modèles les plus appliqués sont le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich [34].

L'équation de Langmuir de forme linéaire est exprimée par la formule 7 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \tag{7}$$

où q_m (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption de saturation ou maximale ; q_e (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'équilibre ; K_L (L.mg⁻¹) : constante de Langmuir. Pour savoir si la réaction d'adsorption est réalisable ou non d'après ce modèle, on détermine le paramètre d'équilibre R_L formulé par l'équation 8.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{8}$$

Lorsque la constante R_L se situe entre (0 < R_L < 1) l'adsorption est favorable et non favorable pour des valeurs de R_L > 1. En traçant la droite [C₀/q_e = f(C₀)], les paramètres de ce modèle peuvent être déterminés par extrapolation (figure 12).

Le modèle de Freundlich fait allusion à une distribution des cations du colorant sur des sites ayant des énergies différentes, en d'autres termes l'adsorption se fait sur des surfaces hétérogènes avec une éventuelle interaction entre les cations du colorant. Si (0 < 1/n < 1) alors l'adsorption de l'adsorbant est favorable. L'équation de Freundlich sous la forme linéaire est donnée par la formule 9.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{9}$$

où q_e (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'équilibre ; K_F [mg.g⁻¹.(L.mg⁻¹)^{1/n}] : constante de Freundlich.

La figure 13 représente le tracé de la droite de ln q_e = f(ln C_e) qui permet, par extrapolation, de déterminer les constantes n et K_F.

Le tableau 4 énonce les constantes de Langmuir et Freundlich obtenues à partir des équations de ces modèles. D'après les valeurs des coefficients de régression r², le modèle de Langmuir d'écrit mieux la nature d'adsorption (r² = 0.998). Selon ce modèle, l'adsorption des molécules pourrait se faire en monocouches en excluant le phénomène d'interactions adsorbant-adsorbant.

III.7 Influence de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du colorant par le charbon actif de la Férula (CAF) a été réalisé à T = 301, 313 et 323 K.

Le tracé de la figure 14 confirme que l'élévation de la température fait augmenter le taux de rétention ou la capacité d'adsorption du CAF, ce qui nous fait dire que l'adsorption, d'après la valeur de ΔH° > 0, serait endothermique. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption peuvent être exprimés par les équations suivantes [32] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \tag{10}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \tag{11}$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{R} \right) \frac{1}{T} \tag{12}$$

où K_d (L.g⁻¹) : constante de distribution; R (j.mol⁻¹.K⁻¹) : constante des gaz parfaits ;T (K) : température absolue.

L'ordonnée à l'origine ΔS°/R et la pente -ΔH°/R peuvent être déterminées par extrapolation à partir du tracé de la droite ln K_d = f(1/T) (figure14). Le tableau 5 présente les valeurs calculées de l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'entropie standard (ΔS°) et l'enthalpie standard (ΔH°). Ces valeurs indiquent que la réaction d'adsorption du colorant est spontanée (ΔG° < 0), endothermique (ΔH° > 0) et qu'il est probable que les interactions des ions du colorant dans la solution et l'agitation thermique font augmenter l'entropie standard (ΔS° > 0).

Tableau 4. Paramètres des modèles des isothermes à l'adsorption du colorant RB sur le CAF

Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
q_m (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R_L	r^2	K_F [(mg.g^{-1})(L.mg^{-1}) $^{1/n}$]	n	r^2
666,66	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,999	0,9985	318,68	3,88	0,939

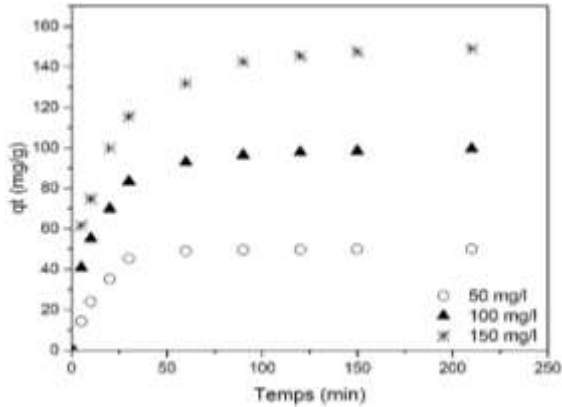


Figure 8. Effet du temps de contact sur l'adsorption du RB en solution aqueuse par le CAF. $m = 0,05 \text{ g}$; $V = 50 \text{ ml}$; $v = 200 \text{ tr/min}$; $\text{pH} = 6,78$; $T = 298 \text{ K}$

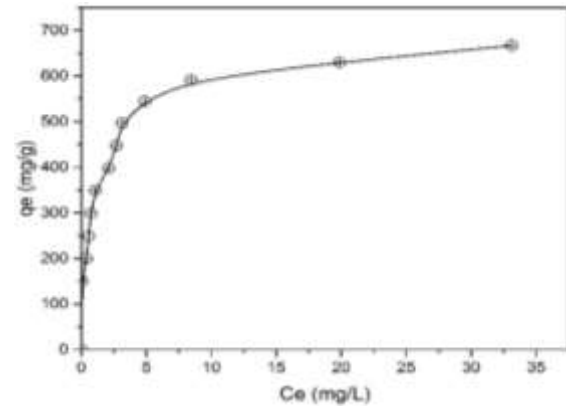


Figure 11. Isotherme de l'adsorption du RB en solution aqueuse par le CAF. $m = 0,05 \text{ g}$; $V = 50 \text{ ml}$; $v = 200 \text{ tr/min}$; $\text{pH} = 6,78$; $T = 298 \text{ K}$; Temps = 20h

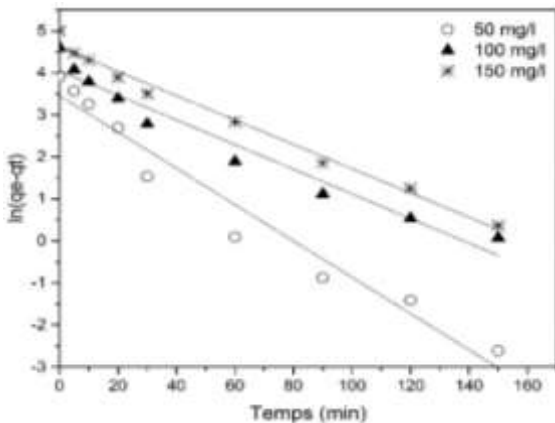


Figure 9. Application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du RB par le CAF

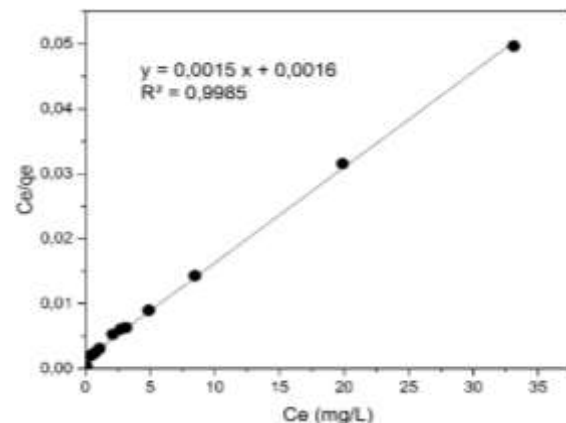


Figure 12. Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du RB par le CAF

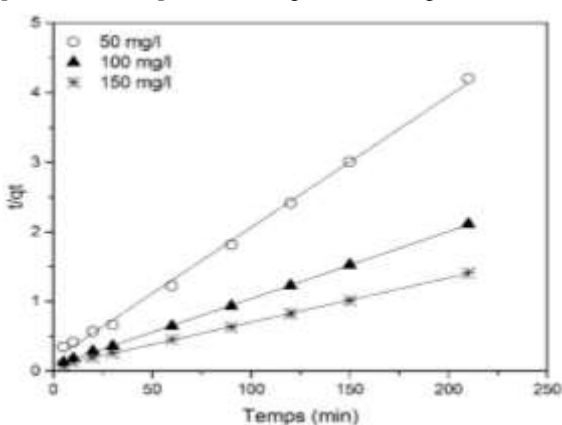


Figure 10. Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du RB par le CAF

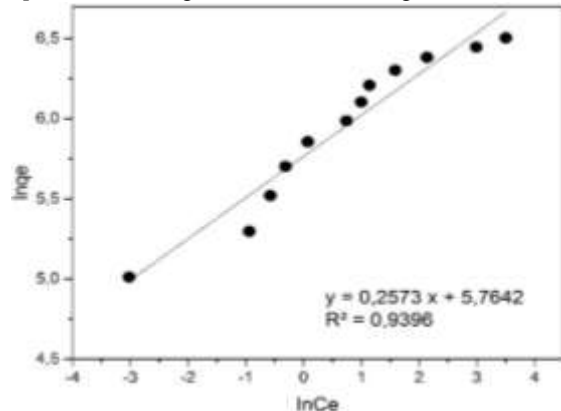


Figure 13. Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du RB par le CAF

Tableau 5. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RB sur le

T (K)	Ln K _d	ΔS° (J.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	r ²
301	3,061			-7,660	
313	3,457	104,715	23,835	-8,996	0,996
323	3,707			-9,955	

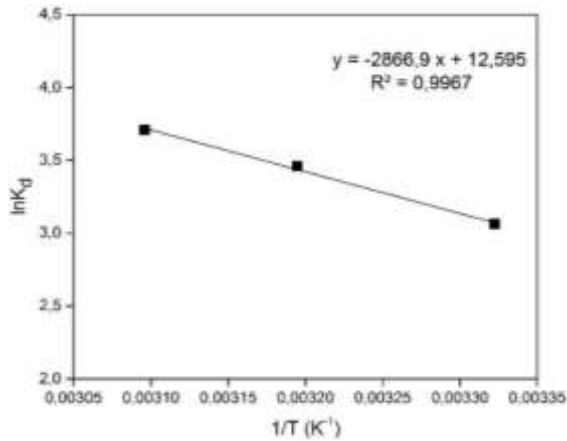


Figure 14. Effet de la température sur l'adsorption du RB en solution aqueuse par le CAF: $m = 0.05$ g; $C_0 = 100$ mg. L⁻¹; $V = 50$ ml; $v = 200$ tr/min; $pH = 6,78$; $T = 301, 313$ et 323 K

IV. Conclusion

L'étude de l'adsorption du colorant rouge neutre menée sur le charbon actif issu de la plante Férula communis a montré que ce matériau organique pourrait être employé comme un moyen de traitement des eaux polluées par des colorants. Les résultats expérimentaux des essais de la cinétique d'adsorption, les isothermes et la thermodynamique ont révélé que le charbon actif élaboré possède un pouvoir adsorbant vis-à-vis l'adsorbant utilisé. L'étude cinétique a indiqué que le modèle de pseudo-second ordre convient mieux au processus d'adsorption. La quantité du colorant adsorbée par une masse de charbon actif augmente avec l'augmentation de la dose initiale de l'adsorbant dans la solution. D'après les valeurs de l'enthalpie libre standard ($\Delta G^\circ < 0$) et l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ > 0$), la réaction d'adsorption du colorant est spontanée et endothermique. Le modèle de Langmuir est plus adapté aux équilibres de l'adsorption sur le charbon actif de la Férula.

V. Références bibliographiques

- Adenuga, A.A.; Amos, O., D.; Oyekunle, J.A.O.; Umukoro, E.H. Adsorption Performance and Mechanism of a Low-Cost Biosorbent from Spent Seedcake of Calophyllum Inophyllum Simultaneous Cleanup of Potentially Toxic Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(5) (2019) 103317.
- Ure, D.; Awada, A.; Frowley, N.; Munk, N.; Stanger, A.; Mutus, B. Greenhouse tomato plant roots/carboxymethyl cellulose method for the efficient removal and recovery of inorganic phosphate from agricultural wastewater. *Journal of Environmental Management* 233 (2019) 258-263.
- Zhang, X.; Wang, T.; Xu, Z.; Zhang, L.; Dai, Y.; Tang, X.; Tao, R.; Li, R.; Yang, Y.; Tai, Y. Effect of heavy metals in mixed domestic-industrial wastewater on performance of recirculating standing hybrid constructed wetlands (RSHCWs) and their removal. *Chemical Engineering Journal* 379 (2020) 122363.
- Cui, X.; Guo, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Zhu, W.; Shi, J.; Lin, C.; Gao, X. Application of remote sensing to water environmental processes under a changing climate. *Journal of Hydrology* 574 (2019) 892-902.
- Fang, L.; Li, L.; Qu, Z.; Xu, H.; Xu, J.; Yan, N. A Novel Method for the Sequential Removal and Separation of Multiple Heavy Metals from Wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 342 (2018) 617-624.
- Wang, J.; Yao, J.; Wang, L.; Xue, Q.; Hu, Z.; Pan, B. Multivariate optimization of the pulse electrochemical oxidation for treating recalcitrant dye wastewater. *Separation and Purification Technology* 230 (2020) 115851.
- Singh, N. B.; Nagpal, G.; Agrawal, S.; Rachna. Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation* 11 (2018) 187-240.
- Dutta, M.; Bhattacharjee, S.; De, S. Separation of reactive dyes from textile effluent by hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber ultrafiltration quantifying the transport of multicomponent species through charged membrane pores. *Separation and Purification Technology* 234 (2020) 116063.
- Piccin, J.S.; Gomes, C.S.; Mella, B.; Gutterres, M. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(1) (2016) 1061-1067.
- Shokrollahi, A.; Kashkoli, F.D. Determination of Violet Covasol as a cosmetic dye in water samples by a CPE-Scanometry method. *Chinese Chemical Letters* 27 (5) (2016) 659-665.
- Sharma, M.; Halder, A.; Vaish, R. Effect of Ce on piezo/photo catalytic effects of Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ce_xTi_{1-x}O₃ ceramics for dye/pharmaceutical waste water treatment. *Materials Research Bulletin* 122 (2020) 110647.
- Do Nascimento Júnior, W. J.; Aquino, R. V. S.; Barbosa, A. A.; Rocha, O. R. Development of a new PET flow reactor applied to food dyes removal with advanced oxidative processes. *Journal of Water Process Engineering* 31 (2019) 100823.
- Guo, K.; Gao, B.; Tian, X.; Yue, Q.; Zhang, P.; Shen, X.; Xu, X. Synthesis of polyaluminum chloride/papermaking sludge-based organic polymer composites for removal of disperse yellow and reactive blue by flocculation. *Chemosphere* 231 (2019) 337-348.
- Shakir, K.; Elkafrawy, A.F.; Ghoneimy, H.F.; Beheir, S.G.E.; Refaat, M. Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation. *Water Research* 44(5) (2010) 1449-1461.
- Núñez, J.; Yeber, M.; Cisternas, N.; Thibaut, R.; Medina, P.; Carrasco, C. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal

16. to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. *Journal of Hazardous Materials* 371 (2019) 705-711.
17. Nipatla, N.; Philip, L. Electrocoagulation-Floation assisted pulsed power plasma technology for the complete mineralization of potentially toxic dyes and real textile wastewater. *Process Safety and Environmental Protection* 125 (2019) 143-156.
18. Sane, P.K.; Tambat, S.; Sontakke, S.; Nemade, P. Visible light removal of reactive dyes using CeO₂ synthesized by precipitation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(4) (2018) 4476-4489.
19. Kshirsagar, A.S.; Gautam, A.; Khanna, P.K. Efficient photo-catalytic oxidative degradation of organic dyes using CuInSe₂/TiO₂ hybrid hetero-nanostructures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 349 (2017) 73-90.
20. Venkatesh, S.; Venkatesh, K.; Quaff, A.R. Dye decomposition by combined ozonation and anaerobic treatment: Cost effective technology. *Journal of Applied Research and Technology* 15(4) (2017) 340-345.
21. Khumalo, N.P.; Vilakati, G.D.; Mhlanga, S.D.; Kuvarega, A.T.; Mamba, B.B.; Li, J.; Derrick S. Dlamini, D.S. Dual-functional ultrafiltration nano-enabled PSf/PVA membrane for the removal of Congo red dye. *Journal of Water Process Engineering* 31 (2019) 100878.
22. Kaur, K.; Jindal, R. Comparative study on the behaviour of Chitosan-Gelatin based Hydrogel and nanocomposite ion exchanger synthesized under microwave conditions towards photocatalytic removal of cationic dyes. *Carbohydrate Polymers* 207 (2019) 398-410.
23. Kathersan, V.; Kansedo, J.; Lau, S.Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(4) (2018) 4676-4697.
24. Liao, P.; Ismael, Z.M.; Zhang, W.; Yuan, S.; Tong, M.; Wang, K.; Bao, J. Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal. *Chemical Engineering Journal* 195-196 (2012) 339-346.
25. Belaid, K.D.; Kacha, S. Kameche, M.; Derriche, Z. Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(3) (2013) 496-503.
26. Gamoudi, S.; Srasra, E. Adsorption of organic dyes by HDPy⁺-modified clay: effect of molecular structure on the adsorption. *Journal of Molecular Structure* 1193 (2019) 522-531.
27. Brião, G.V.; Jahn, S.L.; Foletto, E.L.; Dotto, G.L. Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthesized from a biopolymer for cationic dyes adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 556 (2018) 43-50.
28. Wu, F.C.; Tseng, R.L.; Juang, R.S. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. *Separation and Purification Technology* 47(1-2) (2005) 10-19.
29. Afshin, S.; Mokhtari, S.A.; Vosoughi, M.; Sadeghi, H.; Rashtbari, Y. Data of adsorption of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from filamentous algae. *Data in Brief* 21 (2018) 1008-1013.
30. Boudechiche, N.; Fares, M.; Ouyahia, S.; Yazid, H.; Trari, M.; Sadaoui, Z. Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from Ziziphus lotus stones. *Microchemical Journal* 146 (2019) 1010-1018.
31. Brito, M.J.P.; Veloso, C.M.; Santos, L.S.; Bonomo, R.C.F.; Fontan, R.D.C.I. Adsorption of the textile dye Dianix[®] royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. *Powder Technology* 339 (2018) 334-343.
32. Heibati, B.; Rodriguez-Couto, S.; Al-Ghouti, M.A.; Asif, M.; Tyagi, I.; Agarwal, S.; Gupta, V.K. Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. *Journal of Molecular Liquids* 208 (2015) 99-105.
33. Belaid, K.D.; Kacha, S. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau* 24(2) (2011) 131-144.
34. Sreethawong, T.; Chavadej, S.; Ngamsinlapasathian, S.; Yoshikawa, S. A modified sol-gel process-derived highly nanocrystalline mesoporous NiO with narrow pore size distribution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 296(1-3) (2007) 222-229.
35. Mittal, A.; Malviya, A.; Kaur, D.; Mittal, J.; Kurup, L. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 148(1-2) (2007) 229-240.

Please cite this Article as:

Messabih S.M., Benrachedi K., Makhlof M., Belaid K.D., Bouchher O., Louhab K., Étude de l'adsorption d'un colorant cationique en milieu aqueux sur le charbon actif Issu de la ferula communis, **Algerian J. Env. Sc. Technology**, 7:2 (2021) 1880-1888