



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

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :

**KERMICHE CHAYMA**

Le : lundi 28 septembre 2020

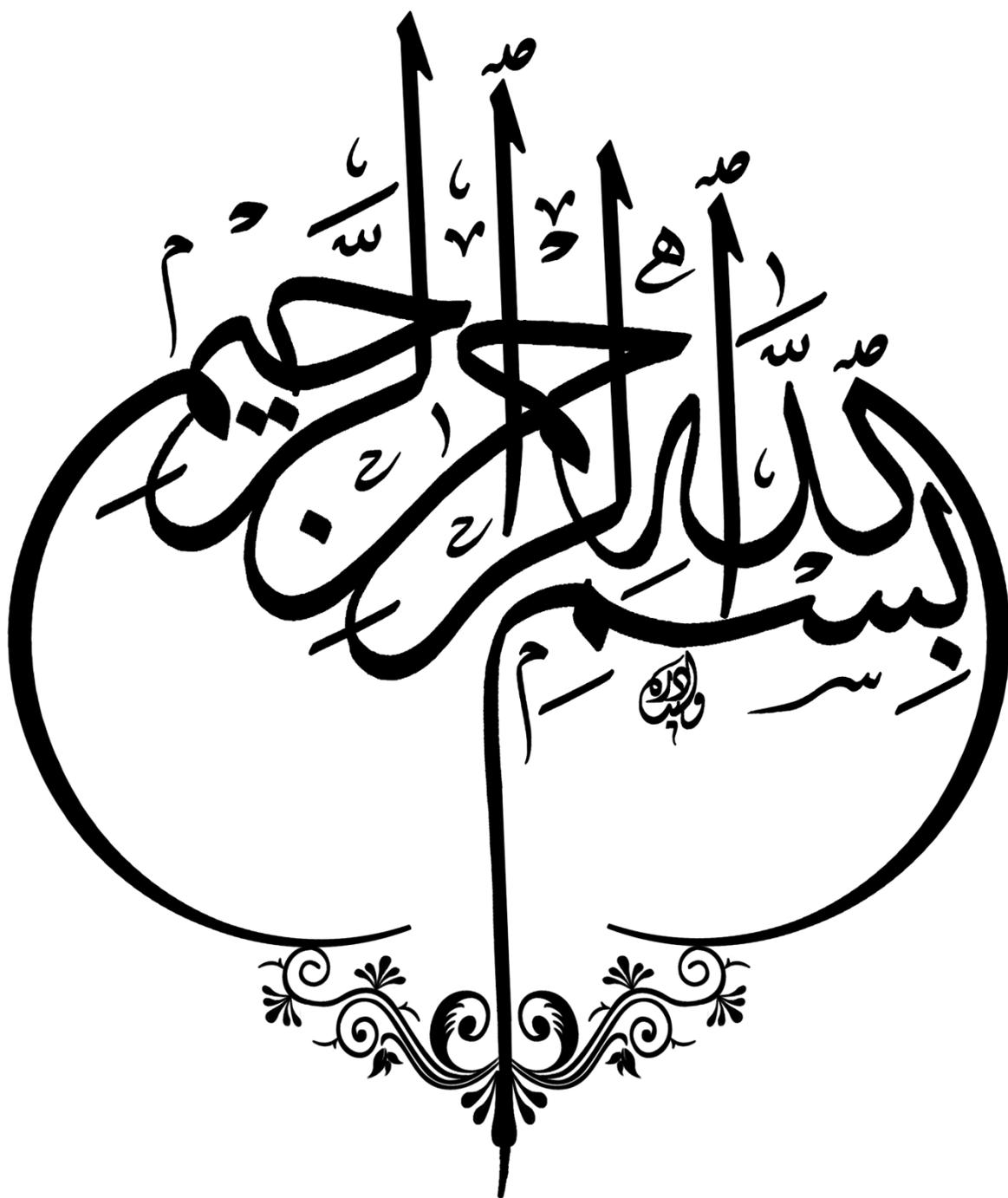
## Étude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon préparé à partir des coques des noyaux d'olives

---

### Jury :

Dr	AIDI AMEL	MCA	Université de Biskra	Présidente
Dr	FADEL AMMAR	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	CHEBBI RACHID	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019-2020.



# Remerciement

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

Je tiens particulièrement à remercier mon encadreur **Dr.Fadel Ammar** qui m'a suivi au long de cette période et m'a conseillé sur l'orientation que celui-ci devait prendre.

Je remercie vivement le président de jury **Dr.Aidi Amel**, et l'examineur **Dr. Chebbi Rachid**, qui ont accepté de juger de travail.

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

Enfin, je remercie, toutes les enseignantes de département de chimie industrielle et tous les personnes qui m'ont encouragé Et soutenu de près ou de loin durant La réalisation de ce travail

Merci à tous .

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond amour :  
A la plus chère Ma mère*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce  
que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de donner  
depuis ma naissance , durant mon enfance et même à l'âge  
adulte .*

*A mon père  
Que dieu ait pitié de lui*

*A mes frères :*

*Hassan , Chouaib , Fouad , Imad , Tarek .*

*Mes anges gardiens et mes fidèles compagnons dans les  
moments les plus délicats de cette vie mystérieuse.*

*A mes soeurs :*

*Fatima , Houda , Sana , Amira pour leur amour , leur soutien ,  
et leur encouragements .*

*A tous ma famille*

*A mes copines  
A mes camarades  
A tous ce que j'aime*

*Chaima*

# *Sommaire*

Dédicace	
Liste des Figure	
Liste des Tableaux	
Liste des Abréviations	
Introduction Générale	<b>01</b>
<b><i>CHAPITRE I : généralité sur Les colorants</i></b>	
I.1.Introduction	<b>03</b>
I .2. Définition d'un colorant	<b>03</b>
I.3.Classification des colorants	<b>04</b>
I.3.1.Classification technologique ou appellation uselle	<b>04</b>
I.3.2. Classification technique	<b>04</b>
I.3.3.Classification chimique	<b>04</b>
I.3.4. Classification tinctoriale	<b>07</b>
I .4.Différents types de colorants	<b>10</b>
I .4.Colorants utilisés dans le textile	<b>10</b>
I .4.Colorants utilisés dans l'alimentation	<b>10</b>
I .5.Application des Colorant	<b>11</b>
I .6.La toxicité de colorants	<b>11</b>
I.7. Généralité sur les colorants	<b>12</b>
<b><i>CHAPITRE II : généralité l'adsorption</i></b>	
II.1.Introduction	<b>13</b>
II-2-Définition de l'adsorption	<b>13</b>
II-3- Types d'adsorption	<b>14</b>
II-3-1-L'adsorption physique (physisorption)	<b>14</b>
II-3-2 L'adsorption chimique (chimisorption)	<b>15</b>
II -4-Description du mécanisme d'adsorption	<b>16</b>
II -5-Cinétique d'adsorption :	<b>17</b>
II -6-type les Isothermes d'adsorption	<b>19</b>
II-7-Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	<b>21</b>

II-7-1-Modèle de Langmuir	22
II-7-2-Modèle de Freundlich	22
II-7-3-Isotherme de Sips	23
II-7-4-Isotherme de Temkin	24
II-7-5- Isotherme BET	25
II -8-Les domaines d'applications de l'adsorption	25
II -9-Généralité sur les adsorbants	26
II -10-Principaux types d'adsorbant	26
II-11- Généralités sur le charbon	27
II-12- Définition de Charbon actif	27
II-13-Les différents types du charbon actif	27
II-13-1- Le Charbon actif en grain	27
II-13-2-Le Charbon actif en poudre	28
II-13-3-Le Charbon actif extrudé	28
II-14- Préparation des charbons actifs	28
II -15-Activation du charbon	29
II -16-Application de charbon actif	29
<b><i>CHAPITRE III : Matériels et Méthode</i></b>	
III.1.Introduction	31
III.2. Réactifs et produits	31
III.2.1 Les produits utilisés	31
III.2.2 Les adsorbants	31
III.3. Matériels utilisés	31
III.4.Le colorant bleu de méthylène(BM)	32
III.5.Préparation des solutions du colorant bleu de méthylène	33
III.6.Fabrication du charbon actif à partir des noyaux d'olives	34
III.6.1. Préparation du charbon ( brute ) des noyaux d'olives	34
1.collecte les noyaux d'olives	34

2.Prétraitement des noyaux d'olives	35
III.6.2.Préparation des charbon actif	37
III.7. Analyse physico-chimique des charbons bruts et activés	39
III.7.1.Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)	39
III.7.2.Spectre de diffraction de rayon X du charbon actif et charbon brute	40
III.7.3.Analyse structurale par spectroscopie infrarouge IR	42
<b><i>CHAPITRE IV : Résultats et discussion</i></b>	
IV.1.Introduction	45
IV. 2. Essais d'adsorption	45
IV. 3. Les paramètres d'adsorption	46
IV. 3. 1. La quantité adsorbée	46
IV. 3. 2. Le rendement d'élimination E	46
IV.4.Etude d'élimination (l'adsorption) de le bleu méthylène sur le charbon brut	47
1. Effet de la concentration initiale de bleu méthylène	47
2. Effet de masse de l'adsorbant	48
3. Effet de temps d'agitation	49
IV.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	51
IV.5.1. Application du modèle de Freundlich	51
IV.5.2. Application du modèle de Langmuir	52
IV.5.3. Application du modèle de Temkin	54
IV.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption	56
IV.6.1.Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Modèle Lagergren)	56
II.6.2 Modèle de pseudo-deuxième ordre	57
Conclusion générale	
Référence bibliographique	
Résumé	

# **LISTE DES FIGURES**

<b><i>PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i></b>		
<b>Chapitre</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b><i>Chapitre I</i></b>		
<b><i>Chapitre II</i></b>	<b>Figure1</b> : Représentation du Phénomène d'adsorption.	<b>13</b>
	<b>Figure2</b> : Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur	<b>14</b>
	<b>Figure3</b> : représentation des forces Vander walls (physisorption)	<b>15</b>
	<b>Figure 4</b> : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	<b>16</b>
	<b>Figure 5</b> : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon	<b>17</b>
	<b>Figure 6</b> : charbon actif en grain (GAC)	<b>28</b>
	<b>Figure 7</b> : charbon actif en poudre (PAC)	<b>28</b>
<b><i>PARTIE III: ETUDE EXPERIMENTALE</i></b>		
<b><i>Chapitre III</i></b>	<b>Figure III.1</b> : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié (Concentration en colorant 30mg/l).	<b>32</b>
	<b>Figure III.2</b> : courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration) du bleu méthylène.	<b>33</b>
	<b>Figure III.3</b> : la matière première (l'olive)	<b>34</b>
	<b>Figure III.4.</b> Les noyaux d'olives collectés	<b>35</b>
	<b>Figure III.5</b> : le séchage des noyaux	<b>35</b>
	<b>Figure III.6</b> : noyaux bien lavées dans une étuve d'olives à une température (T=110°C)	<b>35</b>
	<b>Figure III.7</b> : La carbonisation des noyaux d'olives séchés dans un four à moufle à T=500°C pendant 4 h	<b>36</b>
	<b>Figure III.8</b> : broyage manuelle	<b>36</b>
	<b>Figure III.9</b> : broyage électrique	<b>39</b>
	<b>Figure III.10</b> : le tamisage à une épaisseur (0.1mm)	<b>37</b>

	<b>Figure III.11</b> : charbon brut(CHB) en poudre.	<b>37</b>
	<b>Figure (III.12)</b> : Schéma présente les étapes d'activation chimique du charbon brut par acide phosphorique ( $H_3 PO_4$ ).	<b>38</b>
	<b>Figure III. 13</b> : MEB, image de charbon brute (noyaux d'olives)	<b>39</b>
	<b>Figure III. 14</b> : MEB, image de charbon actif (noyaux d'olives)	<b>40</b>
	<b>Figure III. 15:</b> spectre de diffraction de Rayon X de charbon brute (noyaux d'olives)	<b>41</b>
	<b>Figure III. 16:</b> spectre de diffraction de Rayon X de charbon actif (noyaux d'olives)	<b>41</b>
	<b>Figure III. 17</b> : Analyse par spectroscopie infrarouge(IRTF) de charbon brute (noyaux d'olives)	<b>42</b>
	<b>Figure III. 17</b> : Analyse par spectroscopie infrarouge(IRTF) de charbon actif (noyaux d'olives)	<b>43</b>
<b>Chapitre IV</b>	<b>Figure IV.1</b> :appareil de jar testes	<b>45</b>
	<b>Figure IV.2.a</b> : variation du taux de capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction de la concentration initiale d'adsorbat (BM)	<b>47</b>
	<b>Figure IV.2.b</b> : variation du taux d'élimination du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction de la concentration initiale d'adsorbat (BM)	<b>47</b>
	<b>Figure IV.3.a</b> : variation du taux de capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction du dosage d'adsorbant (la masse d'adsorbant).	<b>48</b>
	<b>Figure IV.3.b</b> : variation de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction du dosage d'adsorbant (la masse d'adsorbant).	<b>49</b>
	<b>Figure.IV.4.a</b> :variation du taux de capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction du temps de contact	<b>50</b>
	<b>Figure.IV.4.b</b> :variation du taux d'élimination du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction du temps de contact	<b>50</b>
	<b>Figure. IV.5</b> : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.	<b>52</b>

	<b>Figure IV.6</b> : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir.	<b>54</b>
	<b>Figure IV.7</b> : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin	<b>55</b>
	<b>Figure IV.8</b> :Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre	<b>56</b>
	<b>Figure IV.9</b> : Modèle de la cinétique du pseudo- deuxième ordre	<b>57</b>

# **LISTE DES TABLEAUX**

<b><i>PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i></b>		
<b>Chapitre</b>	<b>Titre des Tableaux</b>	<b>Page</b>
<b><i>Chapitre I</i></b>	<b><i>I-1-La classification tinctoriale</i></b>	<b><i>7</i></b>
<b><i>PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE</i></b>		
<b><i>Chapitre III</i></b>	<b>Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène BM</b>	<b><i>32</i></b>
	<b>Tableau III.2 : résultats de l'étalonnage de bleu méthylène</b>	<b><i>33</i></b>
	<b>Tableau III.3 : Bandes caractérisé du chacun charbon actif et brute .</b>	<b><i>43</i></b>
<b><i>Chapitre IV</i></b>	<b>Tableau IV.1 : Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle de Temkin après adsorption du bleu méthylène sur charbon brut préparé.</b>	<b><i>55</i></b>
	<b>Tableau IV.2 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarités avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.</b>	<b><i>58</i></b>

## ***LISTE DES ABRIVIATIONS***

<b><math>C_e</math></b>	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre, exprimé en (mg/l).
<b><math>q_m</math></b>	Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).
<b>d</b>	Constante d'adsorption de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant adsorbat.
<b><math>q_e</math></b>	La quantité (mg) du soluté adsorbée par gramme (g) de solide.
<b><math>C_e</math></b>	La concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).
<b><math>K_f</math></b>	Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.
<b><math>\frac{1}{n}</math></b>	Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.
<b><math>\theta</math></b>	Le taux de recouvrement ;
<b>b</b>	et n sont des constantes ;
<b>P</b>	Pression d'équilibre.
<b><math>\Theta</math></b>	Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant
<b><math>C_e</math></b>	Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).
<b><math>Q_e</math></b>	Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).
<b><math>Q_m</math></b>	Capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).
<b><math>K_0</math></b>	Constante d'équilibre
<b><math>X_0</math></b>	Masse adsorbée par la première couche, par unité de solide
<b><math>C_s</math></b>	Concentration de saturation
<b>a</b>	constante déterminé empiriquement
<b>GAC</b>	charbon actif en grain
<b>PAC</b>	charbon actif en poudre
<b>CA</b>	charbon actif
<b>CB</b>	<b>CB</b> : charbon brut
<b>BM</b>	bleu de méthylène

<b>CGD</b>	Charbon de grignon d'olives
<b>Abs</b>	absorbance
<b>R<sup>2</sup></b>	coefficient de corrélation
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	<b>(nm)</b> :longueur d'onde d'adsorption maximale
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initiale du soluté (mg/l)
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration du soluté à l'équilibre (finale) (mg/l)
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantité adsorbé à l'équilibre (mg/g)
<b>m</b>	Masse de l'adsorbant (g)
<b>X</b>	Masse adsorbée (mg) ; $X = (C_0 - C_f) \cdot V$
<b>V</b>	Volume de la solution (L).
<b>k1 (mn<sup>-1</sup>)</b>	constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre
<b>q<sub>t</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	capacité d'adsorption à l'instant t
<b>q<sub>e</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	capacité d'adsorption à l'équilibre

# *Introduction Générale*

## *Introduction générale*

---

### *Introduction générale*

Les eaux résiduaires industrielles chargées en colorants ont été largement étudiées, en vue de les traiter avant leur rejet dans les milieux naturels. L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux [1].

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur de textile. L'affinité entre le textile et les colorants varie selon la structure chimique des colorants et le type des fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique [2].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [3]. L'élimination de la couleur dans les rejets de teinturerie a fait l'objet de très nombreuses études. Les procédés utilisés : coagulation-floculation, traitement biologique, oxydation, adsorption sur matériaux adsorbants comme le charbon actif, ou procédés membranaires se sont révélés efficaces mais, dans la plupart des cas, très onéreux [4].

Dans ce contexte, La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [5].

Les résidus agricoles et forestiers constituent une source extrêmement importante de précurseurs pour la fabrication de charbon. Données concernant un certain nombre de charbon préparés à partir d'olive pierres, coque d'amande, coque de noix, olive bois, ciste, chêne à feuilles persistantes, etc. donné dans la littérature [6].

## *Introduction générale*

---

L'objectif de notre travail est de préparer un charbon à partir de noyaux d'olives afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination des colorants « bleu de méthylène » en utilisant l'adsorption.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre une synthèse bibliographique soulignant les notions fondamentales sur le phénomène de la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement. (Définition, classification, toxicité...etc.)

Le deuxième chapitre, consiste les principes de base concernant l'adsorption, et les types d'adsorption, ainsi que ses principales applications sont abordées particulièrement détaillées, les diverses étapes gouvernant le processus d'adsorption sont abordées ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption sont présentes.

Dans le troisième chapitre on étudie les étapes de préparation de charbon brut et charbon activée à partir des noyaux d'olives et étudie les différentes techniques et méthodes d'analyses.

Dans le quatrième chapitre, ont fait une discussion des résultats obtenus, Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, la masse de l'adsorbant, et la concentration du milieu et le temps de contact. Ainsi que les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich et nous terminons notre travail par une conclusion générale.

*Premier partie*  
*Partie Bibliographique*

*CHAPITRE I*  
*Généralité sur Les*  
*colorants*

**I.1-Introduction :**

Les découvertes préhistoriques ont montré que l'art de la teinture et par conséquent la connaissance des colorants remonte aux périodes les plus abandonnées de la préhistoire.

La longue histoire de matières colorantes a connu deux périodes, séparés par une année très importante : l'année 1856 pendant la première, période d'utilisation des colorants naturels empruntés : végétal, animal et minéral.

Puis les colorants synthétiques furent tout d'abord appelés de noms de plantes, puis de noms minéraux, les colorants furent ensuite désignés selon la constitution chimique (bleu de méthylène, violet de méthyle, vert naphthalène, etc.) [7].

Généralement il existe des colorants naturels et d'autres synthétiques... Ces colorants sont utilisés dans différents domaines industriels par exemples : l'industrie agroalimentaire, industrie textile, industrie de peinture, etc....

Annuellement, plus de 100.000 colorants différents et des pigments comportant 700.000 tonnes de colorant sont produits dans le monde entier, et 8-12% des colorants inutilisés sont directement déchargés dans les jets et les fleuves [8].

**I-2- Définition d'un colorant :**

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice.

Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ( $-\text{NO}_2$ ), le diazo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), le nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ ), le thiocarbonyl ( $-\text{C}=\text{S}$ ), le carbonyl ( $-\text{C}=\text{O}$ ), ainsi que les alcènes ( $-\text{C}=\text{C}-$ ). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule. La molécule qui les contient devient chromogène. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés

«auxochrome». Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides (COOH, SO<sub>3</sub>, OH) ou basiques (NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>). Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant [9].

### **I-3-Classification des colorants :**

#### **I-3-1 Classification technologique ou (appellation usuelle) :**

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index "[10].

#### **I-3-2- Classification technique :**

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu.

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

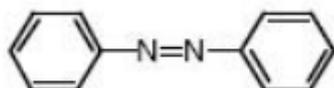
- Colorants naturels
- Colorants synthétiques [11].

#### **I -3-3-Classification chimique :**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [12-18].

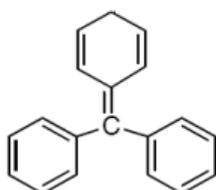
**I-3-3-1-Les colorants azoïques :**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes.

**I-3-3-2-Les colorants triphénylméthanés :**

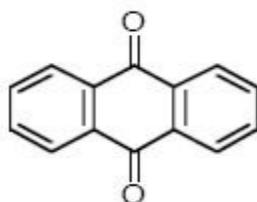
Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

**I-3-3-3-Les colorants anthraquinoniques :**

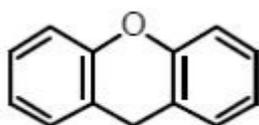
Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des

groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.



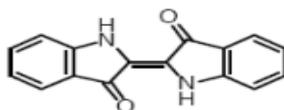
#### **I -3-3-4-Les colorants xanthènes :**

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



#### **I -3-3-5-Les colorants indigoïdes :**

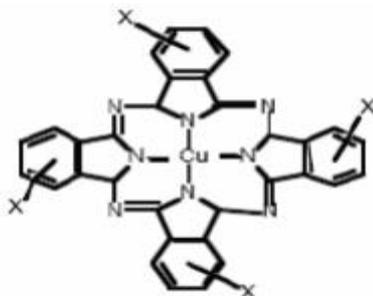
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux

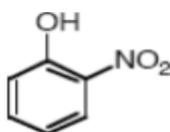
#### **I-3-3-6 Les phtalocyanines :**

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...).



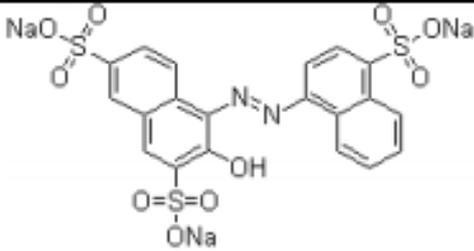
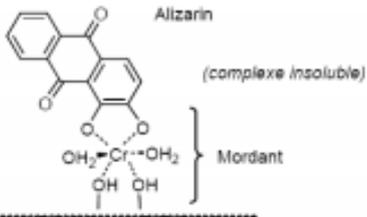
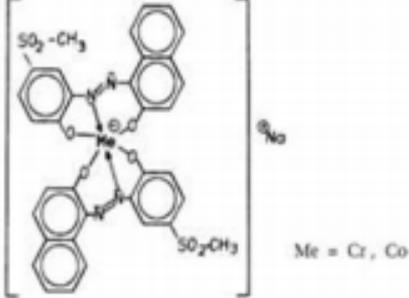
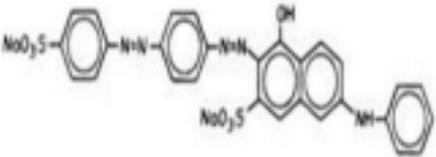
### **I-3-3-7 Les colorants nitrés et nitrosés :**

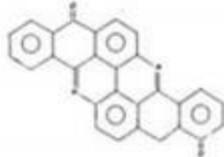
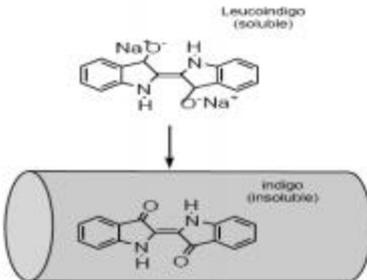
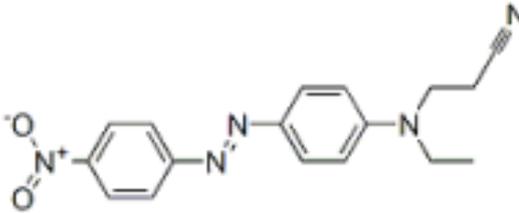
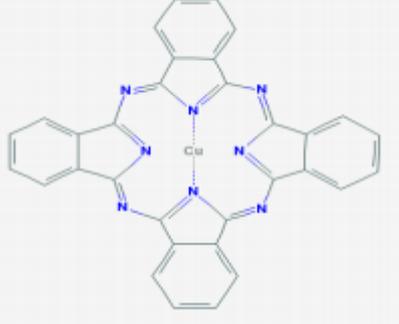
Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés)



### **I-3-4- La classification tinctoriale:**

Est résumée dans le **Tableau(I -1)** suivant:[19].

Colorant	application	Systèmes	Exemple
-acides	- polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	azoïques	
mordant	-Laine -Soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	
Métallifères	-fibres polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)	
Directs	-viscoïse, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose	
+Basiques (cationiques)	Fibres : Acryliques, polyamides	Azoïques contiennent un groupe mine quaternaire	
Au soufre	Coton et viscose les polyamides et polyester rarement la soie	Structure chimique exacte n'est pas toujours connue	

<p>De Cuve et leurs leuco-esters</p>	<p>teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques</p>	<p>indigoïdes et anthraquinoniques</p>	<p>Colorant de cuve</p>  <p>Colorant leuco-esters</p> 
<p>Dispersés</p>	<p>Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique</p>	<p>- Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. <b>Caractéristiques :</b> l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible</p>	
<p>Réactifs</p>		<p>Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile</p>	
<p>Pigments</p>	<p>Utilisé dans les procédés d'impression</p>	<p>Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd, Cr. Tableau I.3 : Classification d</p>	

**I-4-Différents types de colorants :**

Le premier colorant synthétique, la mauvéine a été obtenue par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc. ...) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...). Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans la colour index. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude, nous exposerons les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation [20].

**I-4-1- colorants utilisés dans le textile :**

Nous distinguons essentiellement :

- Les colorants à mordant
- Les colorants acides
- Les colorants directs (ou substantifs)
- Les colorants cationiques (ou basiques)
- Les colorants azoïques insolubles [20].

**I-4-2 colorants utilisés dans l'alimentation :**

Les colorants alimentaires appartiennent au groupe des additifs alimentaires. Ils permettent d'apporter une valeur ajoutée aux recettes en termes de visuel uniquement, mais les industries agro-alimentaires ont bien compris que cela pouvait aussi jouer un rôle sur l'attractivité du produit, voire même sur la perception gustative que nous en avons. Les

colorants alimentaires sont souvent accusés par le grand public de nombreux maux : urticaire chronique, eczéma, asthme, cancer, et troubles du déficit d'attention et d'hyperactivité chez l'enfant, etc... Les allergies aux colorants sont fréquemment évoquées par les patients [21].

**I -5-Application des Colorant :**

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [22].

**I -6-La toxicité de colorants :**

Les colorants sont toxiques. La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules.

En effet les colorants jetés dans les effluents menacent l'environnement et nécessitent des recherches sérieuses dont l'objectif est de les éliminer de l'environnement [23].

**I -7- Généralité sur le Bleu de Méthylène :**

Le Bleu de Méthylène est un colorant réagissant spécifiquement avec une muqueuse, il permet d'une part de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac ou l'œsophage d'autre part de mieux dessiner la muqueuse intestinale. On trouve le bleu de Méthylène dans toutes les bonnes pharmacies, on peut l'avoir en cristaux (ça se conserve indéfiniment) ou en solution. Le Bleu de Méthylène est un antiseptique à faible action bactéricide et fongique, c'est un antidote contre l'empoisonnement à l'ammoniac et au nitrate. C'est aussi un anti-stress, une goutte, lors de l'introduction de nouveaux poissons, peut éviter l'apparition de maladies dues au stress (lors du stress des points blancs apparaissent sur le poisson) [24].

*CHAPITRE II*  
*Généralité sur l'adsorption et*  
*charbon*

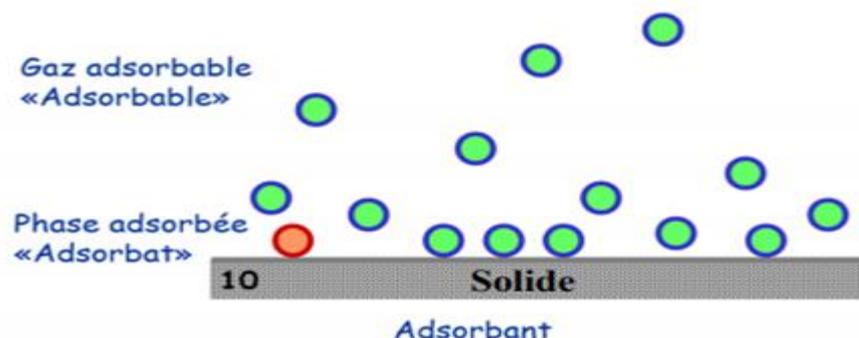
**II-1-Introduction :**

Le procédé de traitement par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques[25]. C'est une opération fondamentale de génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation [26].

Dans cette partie nous avons donné quelques généralités sur l'adsorption, pour mieux définir l'importance de ce processus.

**II-2-Définition de l'adsorption :**

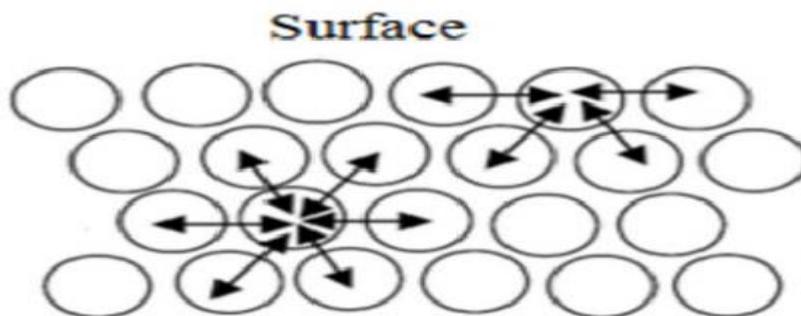
**Définition 1 :** L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [27].



**Figure1 : Représentation du Phénomène d'adsorption.**

**Définition 2 :** Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par **Kayser** en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât.

Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [28].



**Figure2 :** Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur [9].

### **II -3-Types d'adsorption :**

On distingue deux types d'adsorption adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

#### **II-3-1-L'adsorption physique (physisorption) :**

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de Van Der Waals) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible et aucune modification de la structure de la molécule adsorbée n'en résulte. Ce phénomène se produit se à basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Cependant **Matson et Mark** préfèrent utiliser le terme d'adsorption non spécifique, due aux forces de Van Der Waals (attraction) et qui interviennent essentiellement entre la surface carbonée du support et le soluté [29].

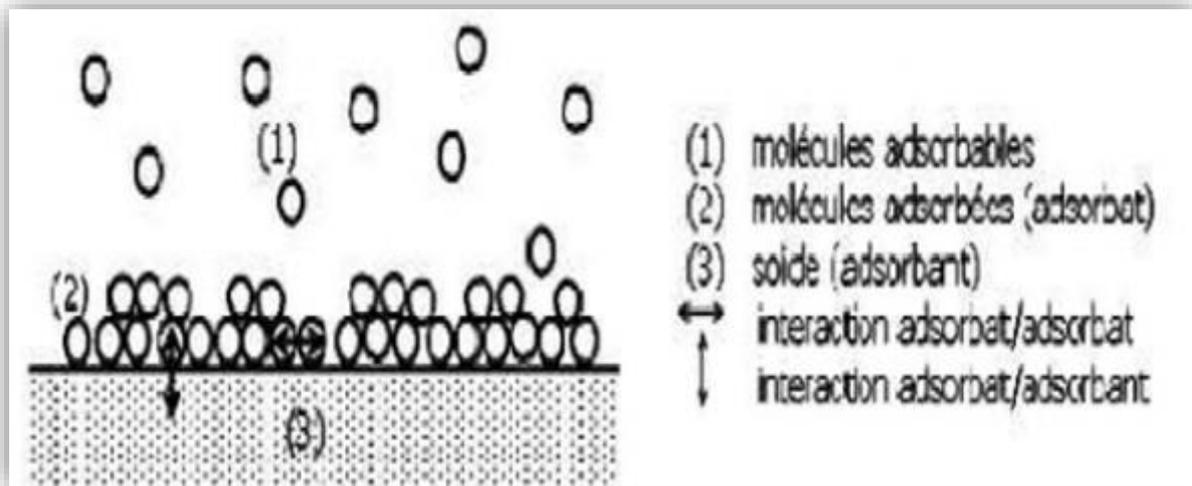
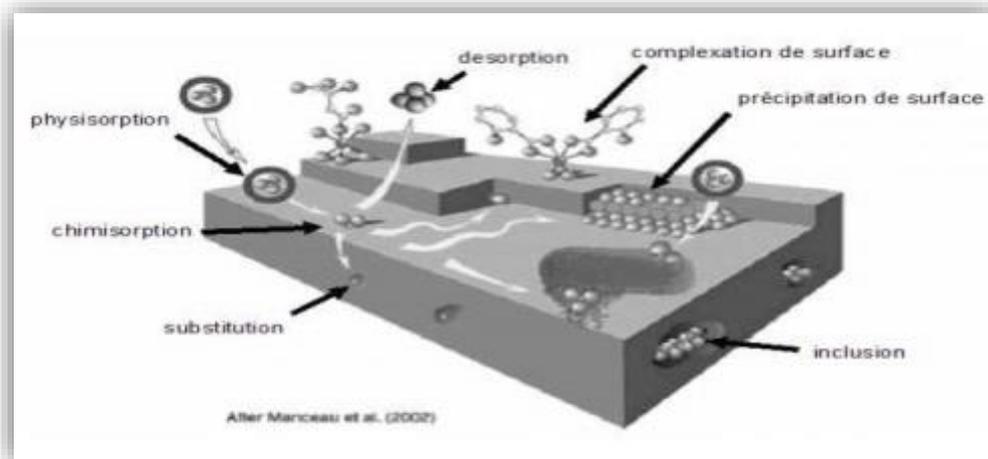


Figure3 : représentation des forces Vander walls (physisorption)[30].

### II-3-2 L'adsorption chimique (chimisorption):

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 Kcal/mole. Ce processus se produit à hautes températures, de plus, il est caractérisé par son irréversibilité. Comme pour la physisorption **Matson et al** préfère employer le mot d'adsorption spécifique, qualifiant le phénomène qui résulte de la présence de groupements fonctionnels oxygénés, se trouvant sur les contours de tout le réseau cristallin. Dans ces conditions, ces derniers peuvent être à l'origine de l'interaction se produisant entre les diverses molécules organiques et la surface du matériau (charbon actif), conduisant, en fin, à la formation de complexes.

Cependant, la distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. Aussi, on note que la matière absorbante la plus citées et la plus utilisées est le «charbon actif» et c'est cette structure que nous allons essayer de détailler dans ce qui suit [29].



**Figure 4 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [31].**

#### II -4-Description du mécanisme d'adsorption :

La dynamique d'adsorption peut être interprétée suivant un mécanisme diffusionnel ou encore à partir d'un traitement cinétique. Ces deux interprétations doivent conduire bien évidemment à des vitesses égales pour le processus. Le processus de transfert de matière (substrat) d'une phase liquide vers la phase solide (support) comprend cinétiquement trois étapes importantes (Figure5), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe » ou transfert de masse externe ; elle correspond au transfert du soluté de la phase fluide (liquide) jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule.
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire » ou transfert de masse interne dans les pores ; cette étape se développe dans la phase fluide contenue à l'intérieur des pores.
- La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ou diffusion de surface » ; elle correspond à la fixation des molécules du soluté sur toute la surface du solide. Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions de film externe et

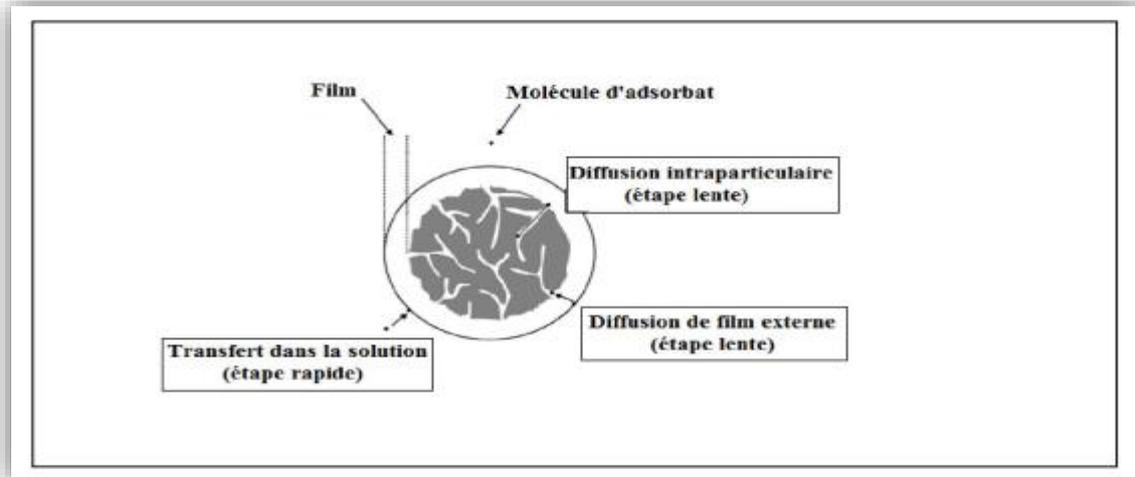


Figure 5 : Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon [32].

## II -5-Cinétique d'adsorption :

Les lois précédentes se rapportant aux états d'équilibre c'est-à-dire à la limite qui ne peut être dépassée pour  $C$  si on laisse tout le temps aux processus de se dérouler jusqu'à leur fin. Mais il y a un autre aspect, celui de la vitesse de déroulement des processus avant d'atteindre le site actif. Cette vitesse sera commandée par :

- Les conditions de transfert des molécules du corps à adsorber du sein du liquide jusqu'à la surface d'adsorbant.
- La concentration du soluté à adsorber.
- La surface offerte, qui est liée à la quantité de corps adsorbant et à sa surface spécifique ( $m^2/g$ ).

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbant fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant- adsorbant.

L'étude cinétique de l'adsorption est souhaitable car elle fournit des informations au sujet du mécanisme de l'adsorption importante pour l'efficacité du processus.

Il y'a trois modèles de cinétiques :

L'équation du premier ordre, l'équation de pseudo second ordre et une équation de diffusion d'intra particule.

Ces modèles sont examinés ici pour établir le mécanisme d'adsorption et interpréter les données expérimentales :

L'expression de premier ordre (l'équation du taux du **Lagergren**) est donnée par :

$$\frac{1}{Q_t} = \left( \frac{K_{ads}}{Q_e} \right) \left( \frac{1}{t} \right) + \frac{1}{Q_e} \quad (II-1)$$

Où "  $Q_e$  " et "  $Q$  " sont les quantités du colorant adsorbé à l'équilibre et en temps  $t$ , on mg/g, et  $K_{ads}$  est la constante de premier ordre.

Les valeurs de  $\log(Q_e - Q_t)$  ont été calculées à partir des données cinétiques et tracées en fonction du temps.

L'équation de pseudo second ordre a été examinée pour établir le mécanisme d'adsorption

$$\frac{t}{Q_t} = \left( \frac{1}{K Q_{max}^2} \right) + \left( \frac{1}{Q_{max}} \right) t \quad (II-2)$$

Où  $Q_t$  est la quantité de colorant adsorbée au temps  $t$  (mg/g),  $Q_{max}$  est la capacité maximum d'adsorption (mg/g) et  $K$  est la constante de taux de l'adsorption de pseudo deuxième ordre ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ).

L'équation de diffusion intraparticulaire peut être écrite comme suivante :

$$Qt = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (II-3)$$

Où  $C$ , l'ordonnée à l'origine ; et  $K_p$ , la constante de taux de diffusion intra particulaire ( $mole \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$ ) [33].

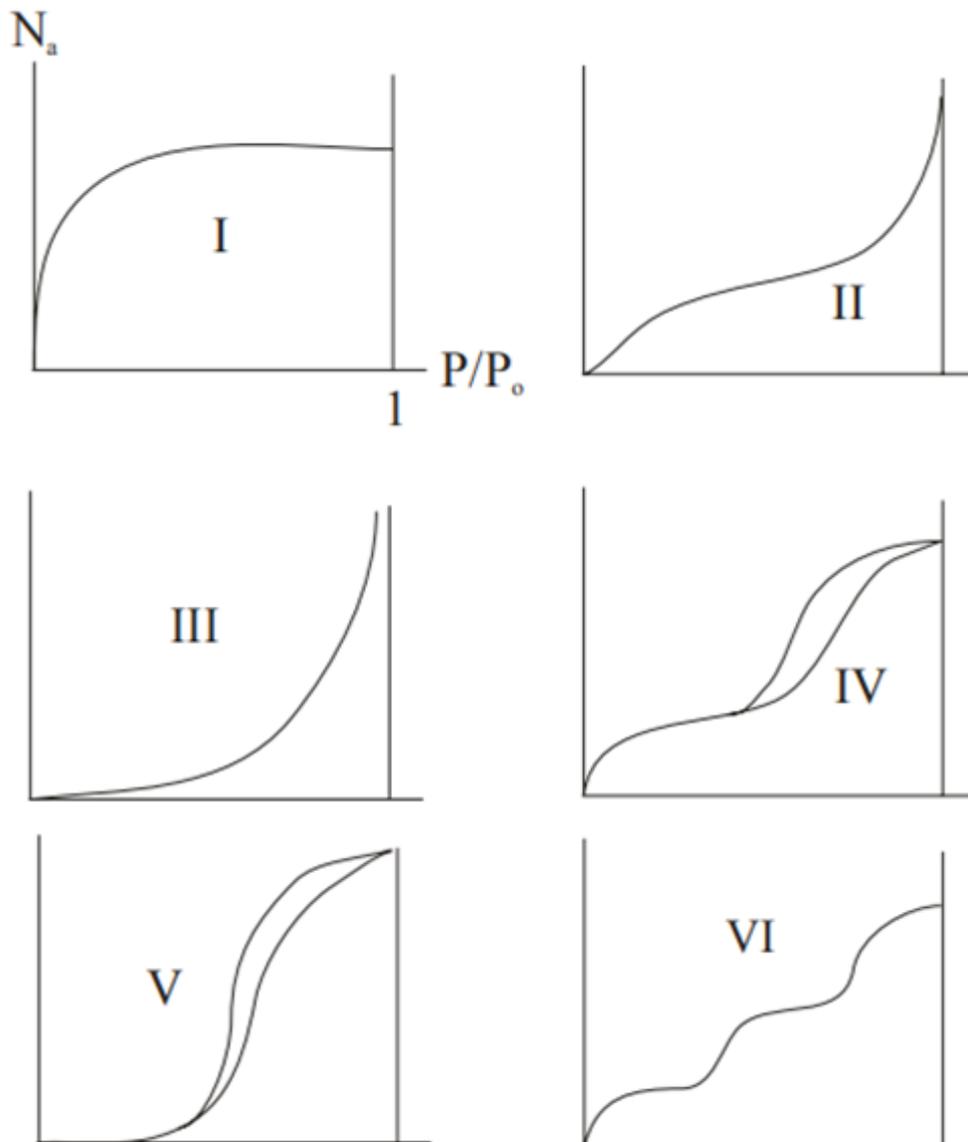
**II -6-type les Isothermes d'adsorption**

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

$$N_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression.

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur allure



Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

**Les isothermes de type I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli.

Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

**Les isothermes de type II** au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

**Les isothermes de type III** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

**Les isothermes de type IV** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

**Les isothermes de type V** reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

**Les isothermes de type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène [34].

### **II-7-Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption :**

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée pouvant comporter plusieurs paramètres :

**II -7-1-Modèle de Langmuir :**

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes :

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les même propriétés d'adsorption ;
- Il n'y'a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution ;
- L'adsorption est limitée à la monocouche. Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m d C_e}{(1 + d C_e)} \quad (\text{II-4})$$

Avec :

$C_e$ : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

$d$  : Constante d'adsorption de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant adsorbant.

Les deux constantes  $d$  et  $q_m$  peuvent être calculés à partir de la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{d q_m} \quad (\text{II-5})$$

On obtient l'équation d'une droite de pente  $\frac{1}{q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{d q_m}$ .

**II -7-2- Modèle de Freundlich :**

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation :

$$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (II-6)$$

$q_e$ : La quantité (mg) du soluté adsorbée par gramme (g) de solide.

$C_e$ : La concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

$K_f$ : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.

$\frac{1}{n}$ : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les constantes  $K_f$  et  $1/n$  peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{log } C_e + \text{log } K_f \quad (II-7)$$

En traçant  $\text{Log } q_e$  en fonction de  $\text{Log } C_e$ , on obtient une droite de pente  $\frac{1}{n}$  et d'ordonnée à l'origine  $\text{log } K_f$ .

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $\frac{1}{n}$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de  $\frac{1}{n}$  diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- ◆  $1/n = 1$  l'isotherme linéaire de type C ;
- ◆  $1/n > 1$  l'isotherme concave de type S ;
- ◆  $1/n < 1$  l'isotherme concave de type L
- ◆  $1/n \ll 1$  l'isotherme de type H.

Une valeur de  $K_f$  élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est importante. Tandis qu'une valeur de  $1/n$  inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable [30].

### II-7- 3-Isotherme de Sips :

Ce modèle valable pour une adsorption localisée sans interaction adsorbat-adsorbant, a pour équation :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} + \frac{b \cdot P^n}{1 + b \cdot P^n} \quad (\text{II-8})$$

$\theta$ : Le taux de recouvrement ;

$b$  : et  $n$  sont des constantes ;

$P$  : Pression d'équilibre.

La différence avec le modèle de Langmuir est que, dans ce modèle, il n'est plus question d'une interaction centre adsorbant-adsorbat de type 1 :1.

Dans le domaine de faible pression, cette équation se réduit à celle de Freundlich. De même que pour l'isotherme de Freundlich, cette isotherme a une pente à l'origine infinie lorsque  $n < 1$ .

La linéarisation de ce modèle donne une équation du type :

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \ln b + \ln P \quad (\text{II-9}) \quad [35].$$

#### **II -7-4- Isotherme de Temkin :**

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ; Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme

-L'hétérogénéité de la surface

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

$$\theta = Q_e/Q_m = (RT)/(\Delta Q) \cdot \ln k_0 \cdot C_e \quad (\text{II-10})$$

Avec :

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

$C_e$ : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

$Q_e$  : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

$Q_m$  : Capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

$K_0$  : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Q_e = [Q_m(RT/\Delta Q)] \cdot \ln C_e + [Q_m(RT/\Delta Q)] \ln K_0 \text{ (II-11)}$$

En traçant  $Q_e = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  et la constante d'équilibre  $K_0$  [30].

### **II -7-5- Isotherme BET ( Brunauer, Emmett, et Teller) :**

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Elle envisage l'adsorption en multicouches et rend compte de type II et III des isothermes d'adsorption.

On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, cette molécule peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendants les uns des autres.

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

$$C_e = a C X_0 / (C_s - C) [1 + (a - 1) C / C_s] \quad \text{(II-12)}$$

Avec

$X_0$  : Masse adsorbée par la première couche, par unité de solide

$C_s$  : Concentration de saturation

$a$ : constante déterminée empiriquement [36].

### **II -8- Les domaines d'applications de l'adsorption :**

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;

- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange ; Parmi les applications, on cite :
  - Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
  - Le raffinage des produits pétroliers ;
  - La catalyse de contact ;
  - La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
  - A récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
  - La décoloration des liquides
  - La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [37].

### **II -9-Généralité sur les adsorbants :**

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité... Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [38].

### **II -10-Principaux types d'adsorbant :**

En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon activé comme adsorbant. Toutes proportions gardées, c'est un matériau économique qui permet d'éliminer

une grande quantité de polluants. Autre que le charbon actif il existe d'autre type d'adsorbant utilisés en industrie, On cite :

- les Zéolites,
- Les alumines activées,-les argiles,-le gel de silice [39].

### **II-11- Généralités sur le charbon :**

Le charbon est une ressource connue depuis la plus haute Antiquité. Les premières lames en acier damassé (l'acier est un alliage de fer et de carbone provenant du charbon) existaient déjà probablement à l'époque d'Alexandre le Grand, au IIIème siècle av. J-C. Le charbon a fortement marqué l'histoire du XIXème siècle avec la révolution industrielle : à cette époque, seul le charbon était capable de fournir les calories nécessaires aux machines à vapeur. Il devint ensuite le secteur phare de la lutte syndicale et des avancées sociales. La matière première a donc connu de belles heures de gloire [40].

### **II-12- Définition de Charbon actif :**

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif. Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activée physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active [41].

### **II-13-Les différents types du charbon actif**

Il existe trois formes principales de charbon actif :

#### **II -13-1 Le Charbon actif en grain (GAC)**

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse [42].



**Figure 6 : charbon actif en grain (GAC) [39].**

### **II-13-2- Le Charbon actif en poudre (PAC)**

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18mm (US Mesh 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux [42].



**Figure 7 : charbon actif en poudre (PAC) [39].**

### **II-13-3- Le Charbon actif Extrudé :**

De formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 à 5 mm. Le charbon Actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [42].

### **II-14- Préparation des charbons actifs :**

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de tous les matériaux comportant un fort pourcentage en carbone et un faible pourcentage en matière inorganique.

Ces matières premières peuvent être le bois, les os, le charbon de bois, les coques de coco et de noisettes, le lignite, ainsi que les polymères synthétiques ou résidus de procédés

pétroliers. Le terme CA décrit une large gamme de substances carbonées présentant un degré de porosité plus ou moins élevé associé à une grande surface développée qui peut être comprise entre 50-2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Les procédés industriels de production de CA comportent généralement trois (3) étapes: le séchage de la matière végétale, la pyrolyse et l'activation [43].

### **II -15-Activation du charbon :**

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

- ❖ La première phase, dite de carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées (400 à 500 °C). Elle a pour but l'élimination de composés organiques et la formation d'un carbonisât. Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz.
- ❖ Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), alors que le carbonisât original n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).
- ❖ Dans l'activation chimique, les matières carbonées brutes telles que sciures de bois, tourbe, mélasse, déchets végétaux, sont mélangées avec des produits chimiques tel que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium, etc...., Après carbonisation (400 à 500°C), le carbone est séparé de la substance inorganique activante en dissolvant cette dernière par un lavage approprié. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les agents activants les plus couramment utilisés [44].

### **II -16-Application de charbon actif :**

Le charbon actif est de très grand intérêt en industrie. En effet, il est considéré comme l'un des moyens les plus efficaces pour l'élimination de nombreux contaminants tant en phase liquide qu'en phase gazeuse. Cette remarquable efficacité est due d'une part à sa

surface spécifique élevée qui peut s'étendre de 400 à 2600 m<sup>2</sup>/g, sa texture poreuse très développée et d'autre part, aux fonctions généralement oxygénées à sa surface, il est l'adsorbant le plus puissant connu et est utilisé dans des nombreux procédés industriels pour éliminer partiellement ou totalement les contaminants directement ou en combinaison avec d'autres étapes aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse [45].

*Deuxième partie*  
*Partie Expérimentale*

*CHAPITRE III*  
*Matériels et Méthode*

### III.1. Introduction

Des nombreuses études fait la formation et la synthèse des charbons actif à partir de biomasses locales par la méthode d'activation chimique, le charbon joue le rôle d'un adsorbant pour traitement des polluants des eaux usées à cause de leur excellente capacité d'adsorption.

L'objectif de cette étude consiste en préparation du charbon actif à partir les noyaux D'olives dont le but de valoriser un résidu de l'agriculture dans notre pays, deuxièmement d'utiliser de ce charbon pour élimination du polluant organique tel que le bleu méthylène par l'opération d'adsorption. Cette partie expérimentale a été réalisée dans laboratoire de chimie industrielle de l'université Biskra.

### III.2. Réactifs et produits

#### III.2.1 Les produits utilisés

- Colorant basique BM (bleu de méthylène),
- Hydroxyde de sodium (Na OH) : C=0.1N ; M=40 g/mole,
- Acide phosphorique (  $H_3PO_4$  ) de (85%),
- Chlorhydrique (HCl) : M=36.45g/mole, C=1N,
- Eau distillée.

#### III.2.2 Les adsorbants

- Charbon de grignon d'olives : (CGD) avec des particules de diamètres (0.1mm).

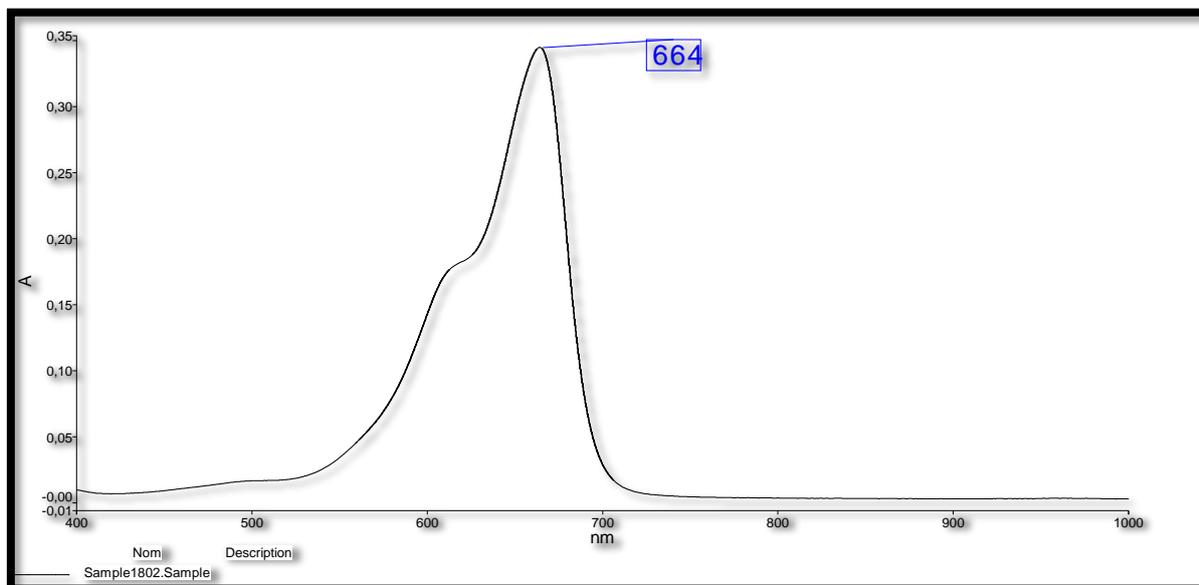
### III.3. Matériels utilisés

- Etuve- Cristalliseur-Four programmable (four à moufle)-creusets - Broyeur électrique - Tamiseur électrique -Balance électrique- Agitateur- Jar-test- PH mètre- Spectrophotométrie UV-Visible.

## III.4. Le colorant bleu de méthylène (BM)

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  et sa masse molaire est de  $319,85 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Son spectre visible est donné par la figure III.1 :



**Figure III.1 :** Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudié (Concentration en colorant 30mg/l).

**Tableau III-1 :** Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène BM[2].

Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium.
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure chimique	
Masse molaire (g/mole)	319,85
$\lambda_{max}$ (nm)	665
Famille	Colorant cationique.
pH	5,9
Point de fusion ( $^{\circ}C$ )	180

## III.5. Préparation du solutionmère du colorant bleu de méthylène

On prépare La solution mère du bleu de méthylène selon les conditions suivantes :

$$m \text{ (BM)} = 0.030 \text{ g}$$

$$V = 1000 \text{ ml} = 1 \text{ l (eau distillé), pH} = 5.9 ; T = 20^\circ\text{C}$$

A partir la solution mère de concentration 0.030g/l, on fait la préparation d'une série des solutions filles diluées a été réalisée par dilution successives dela solution étalon dans des fioles jaugées.

-pour déterminer les densités des solutions filles à  $\lambda_{max} = 664 \text{ nm}$ , on applique la loi de dilution :

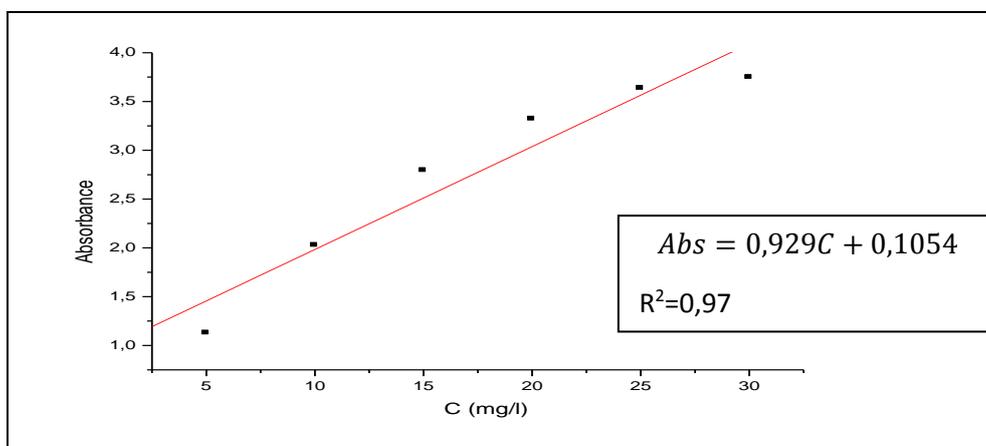
$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2.$$

Le dosage de bleu de méthylène est effectuée par spectrophotomètre à une longueur d'onde 664 nm, le spectrophotomètre utilisé est de type (Lambda 25 UV/Visible spectromètre)

**Tableau III.2 :** résultats de l'étalonnage de bleu méthylène

<b>C<sub>0</sub></b> <b>(mg/l)</b>	5	10	15	20	25	30
<b>Abs</b>	1,127	2,026	2,792	3,320	3,635	3,746

Afin d'établir la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène qui est établis pour une gamme de concentration allant de [5 à 30mg/l] du bleu de méthylène. cette droite d'étalonnage (voire **Figure III.2**) présente l'absorbance (Abs) en fonction de la concentration (C)



**Figure III.2 :** courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration) du bleu méthylène.

### III.6.Fabrication du charbon actif à partir des noyaux d'olives

Les noyaux d'olives constituent la matière première de fabrication de nos charbons actifs. L'olive est une matière locale d'origine de la commune de Biskra. Les noyaux sont d'abord récupérés à partir d'olives (figure III.3).



**Figure III.3 :** la matière première (l'olive)

#### III.6.1. Préparation du charbon (brut) des noyaux d'olives

-La préparation du charbon brut à partir des noyaux d'olives.

Suivie les étapes suivantes :

**1.collecte les noyaux d'olives :** Pour valoriser les matériaux locaux en charbon brut, nous avons collecté et récupéré les noyaux à partir l'olive (**Figure III.4**).



**Figure III.4.** Les noyaux d'olives collectés

**2. prétraitement des noyaux d'olives :** Le prétraitement des noyaux d'olives suivie les étapes suivantes :

**a-** Le Lavage des noyaux d'olives : est lavée plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claires.

**b-** Le séchage du matériau : a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 110°C. En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux, plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire.



**Figure III.5 :** le séchage des noyaux d'olives à une température ( $T=110^{\circ}\text{C}$ )



**Figure III.6 :** noyaux bien lavées dans une étuve

**c-**Carbonisation et séchage les noyaux ensuite refroidissement pendant 30 min à l'air libre.



**Figure III.7 :** La carbonisation des noyaux d'olives séchés dans un four à moufle à  $T=500^{\circ}\text{C}$  pendant 4 h



**d-** Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes, cette opération a été menée en deux étapes : Broyage manuelle des noyaux d'olives carbonisés après on fait le refroidissement suivie par broyage électrique.



**Figure III.8 :** broyage manuelle



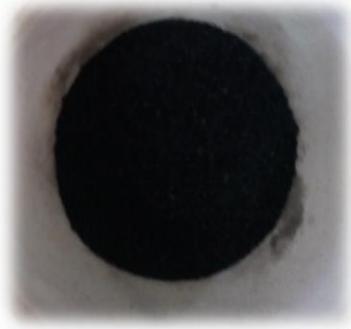
**Figure III.9 :** broyage électrique

e- Le tamisage Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été séparées mécaniquement au moyen d'un tamisier dont la dimension des mailles correspond à diamètres : 0,1 mm. Les échantillons sont conservés dans des flacons pour les tests ultérieurs loin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques.



**Figure III.10 :** le tamisage à une épaisseur (0.1mm)

f-Finalement on obtient la noire de charbon en poudre (charbon brut).



**Figure III.11** :charbon brut(CHB) en poudre.

### III.6.2.Préparation du charbon actif (CHA)

Dans notre étude nous avons utilisés l'activation chimique.

Nous avons préparé 05 échantillons du charbon brut (CH B) de la même masse  $m(\text{CB})=5\text{g}$ . Puis, on ajout l'agent chimique acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) de différents volumes comme montré le tableau :

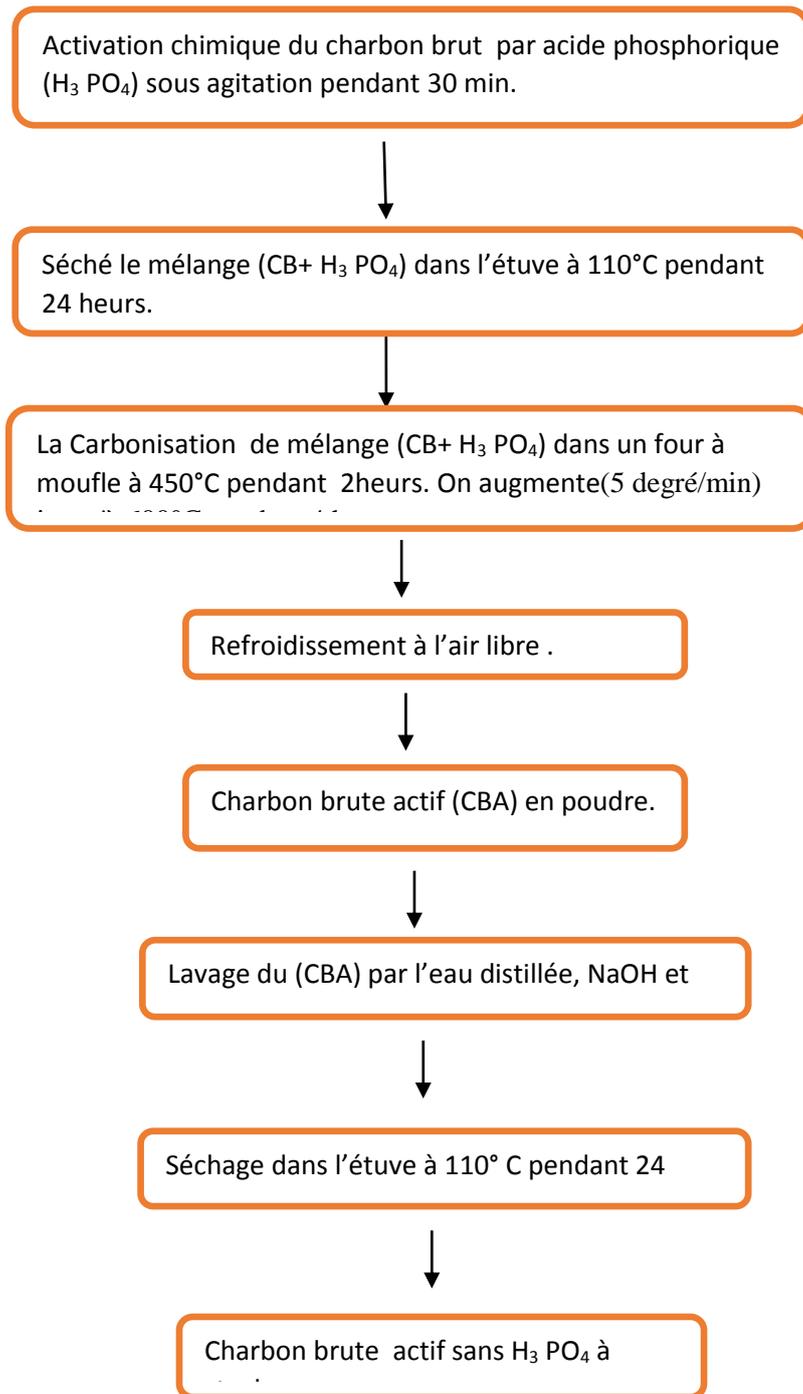
Echantillons	1	2	3	4	5
Volumes de $\text{H}_3\text{PO}_4$ (ml)	0	2.5	5	7.5	10

On ajoute chaque fois l'activant chimique d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) avec une agitation pendant 30 min. Puis, on a séché ces échantillons dans l'étuve à  $90^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

Après le séchage, nous plaçons les échantillons dans un four à calcination avec une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et maintenue à température  $500^\circ\text{C}$  pendant une 4 heure.

Après l'activation chimique de noir du charbon (brut) on le lave pour éliminer les traces des acides phosphoriques ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) par hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) avec l'eau distillée jusqu'à  $\text{pH}=7$ . Puis séché dans l'étuve à  $110^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

Cette méthodologie d'activation chimique du charbon brut on a résumé dans l'organigramme (**Figure III.12**).



**Figure (III.12) :** Schéma présente les étapes d’activation chimique du charbon brut par acide phosphorique (H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>).

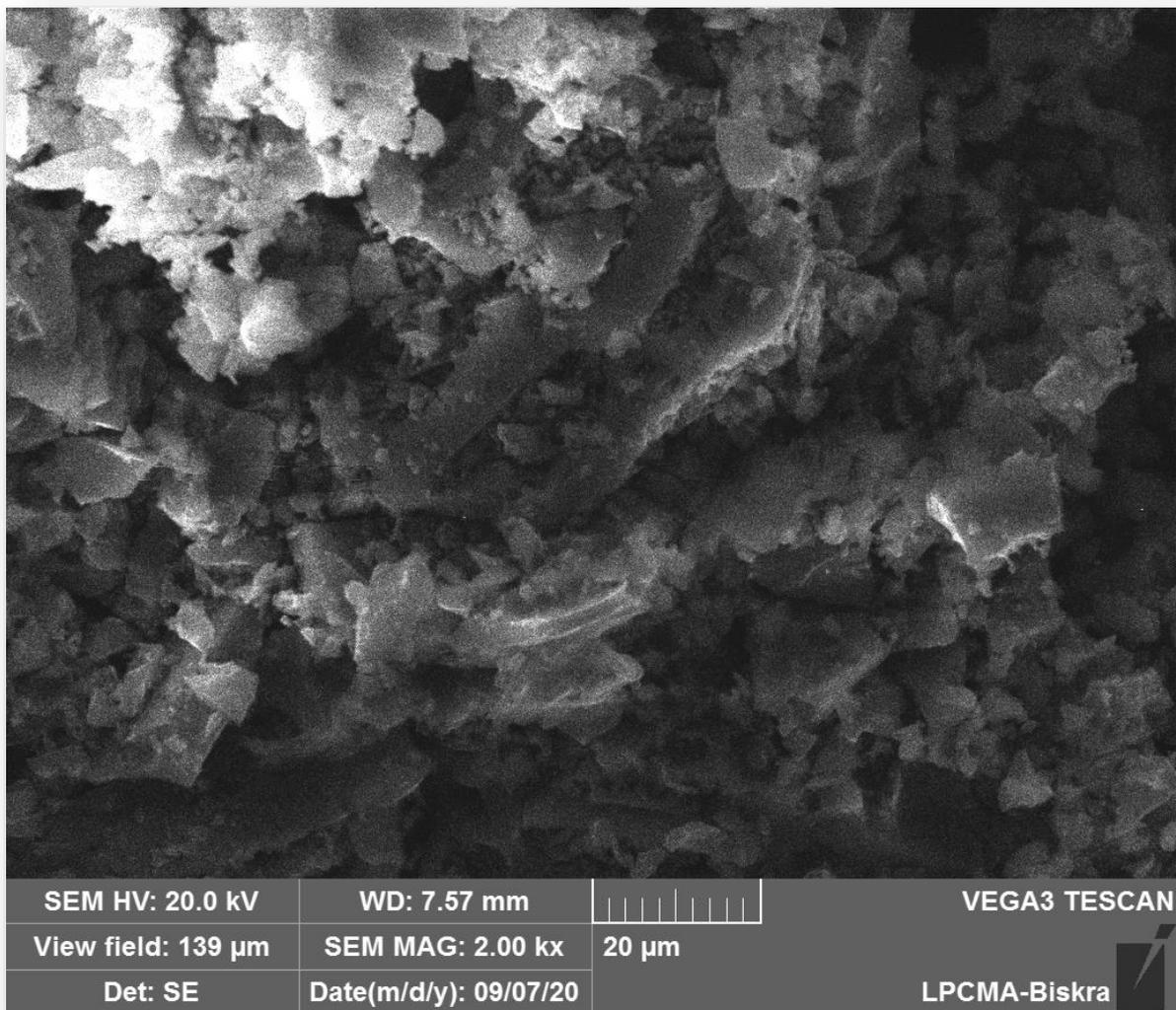
V (ml) de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.5	5	7.5	10
Abs	0.053	0.092	0.071	0.073

On a remarqué que le 1<sup>er</sup> échantillon préparé par 2.5 ml d'acide phosphorique ( $H_3 PO_4$ ) est le plus efficace et le mieux actif car 'il est le petit nombre d'absorbance . C -à-d., le volume de l'activant ( $H_3 PO_4$ ) de 2.5 ml est suffisamment d'activer les ports du charbon brut est devient plus poreux pour adsorbée le colorant (bleu de méthylène) facilement.

### III.7. Analyse physico-chimiques des charbons bruts et activés

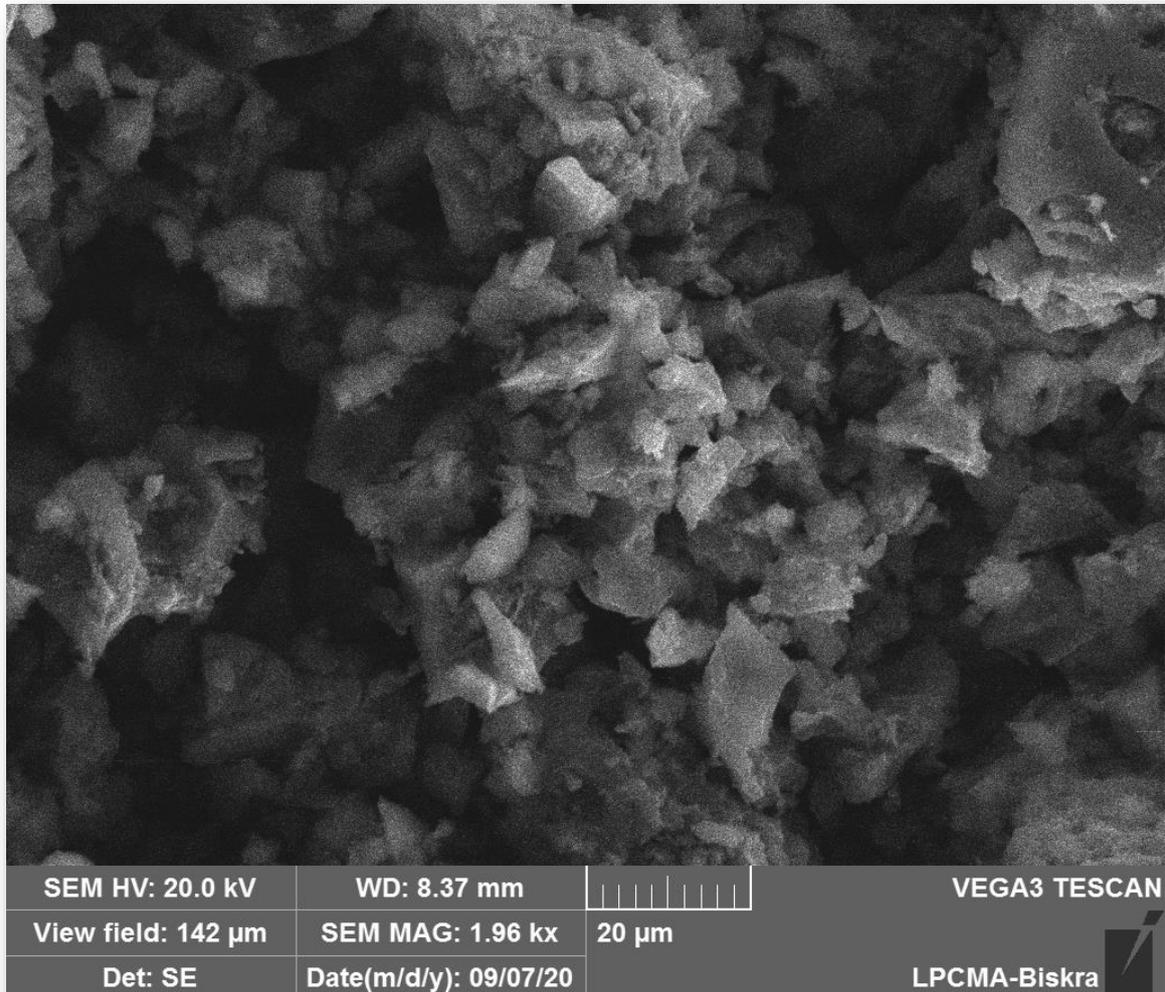
#### III. 7. 1. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage(MEB)

Les micrographies de nos échantillons (charbon brute et charbon actif) sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type « JEOL JSM-6390lv » du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Il est piloté par un ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation. Ces analyses ont pour but d'étudier la morphologie de nos échantillons (Figure III. 13 et Figure III. 14)



**Figure III. 13** : MEB, image de charbon brute ( a base noyaux d'olives)

La **Figure III. 13** : présente les micrographes du MEB du charbon brute (noyaux d'olives), on observe une homogénéité de la distribution des grains et uniforme sur la totalité de la surface de ce charbon actif (noyaux d'olives).



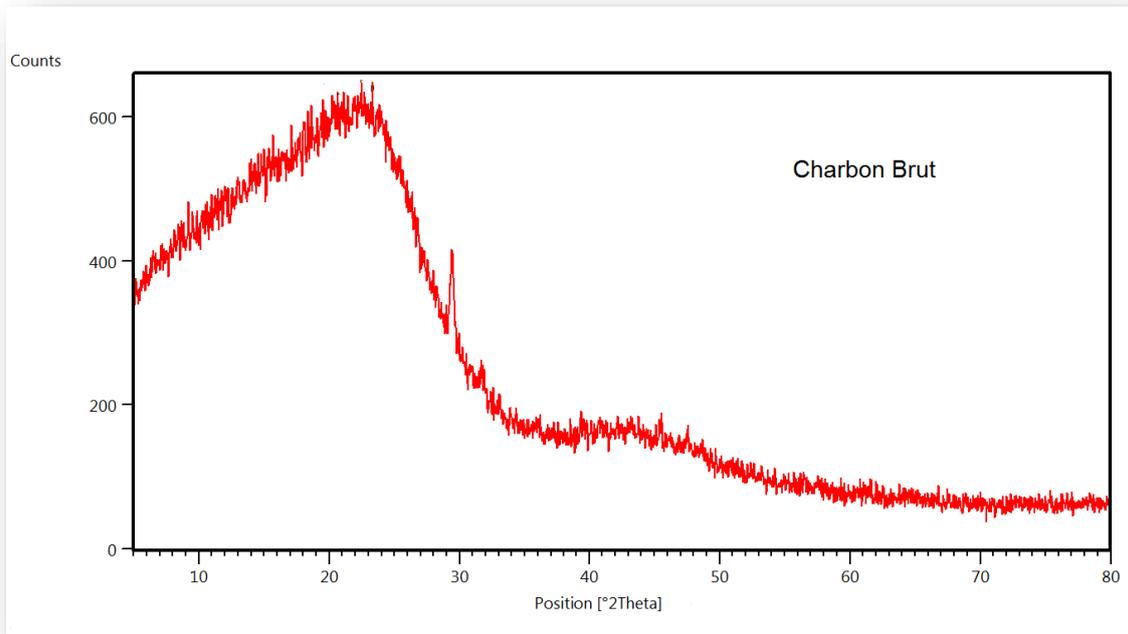
**Figure III. 14** : MEB, image de charbon actif ( a base noyaux d'olives)

**Figure III. 14** présentes les micrographes du MEB (microscope électronique à balayage) du charbon actif (noyaux d'olives), on observe une porosité très développée sur toute la surface d'échantillon avec une certaine hétérogénéité. Il est clair qu'aux grossissements pratiqués, les micropores dont les diamètres sont inférieurs à  $1.65\mu\text{m}$  .

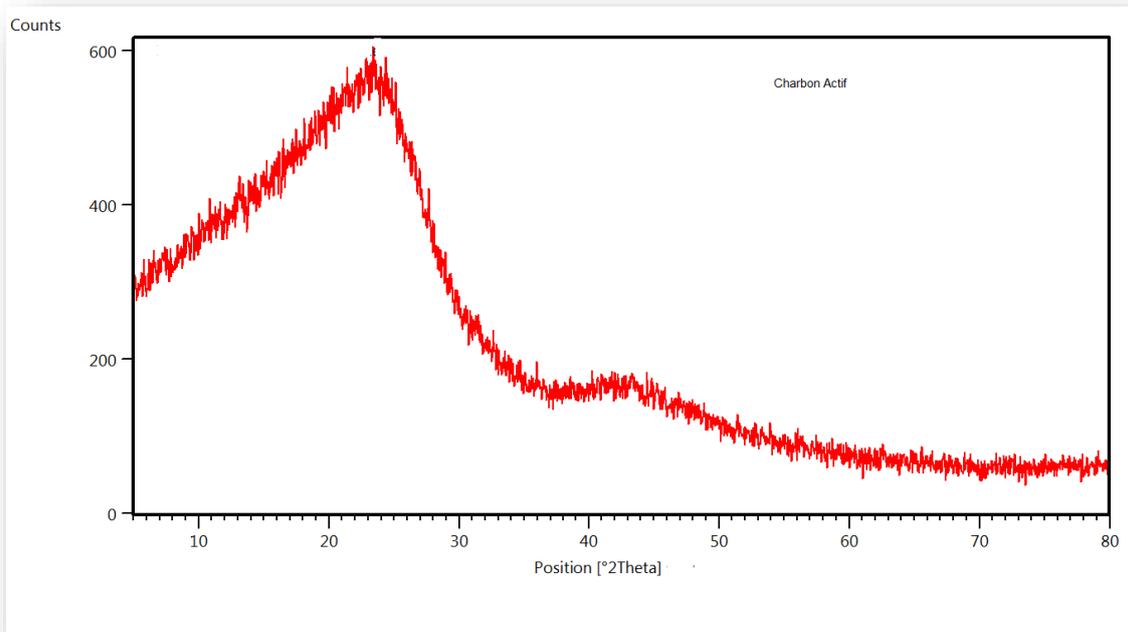
### III.7. 2. Spectre de diffraction de rayon X du charbon actif et charbon brute

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

faible, les raies de diffraction apparaissent larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. Les résultats de diffraction des rayons X pour les deux charbons de noyaux d'abricots (brut et actif) obtenus par l'activation avec  $H_3PO_4$  sont représentés sur les **Figure (III. 15 et III. 16)**.



**Figure III. 15:** spectre de diffraction de Rayon X de charbon brute ( a base noyaux d'olives)

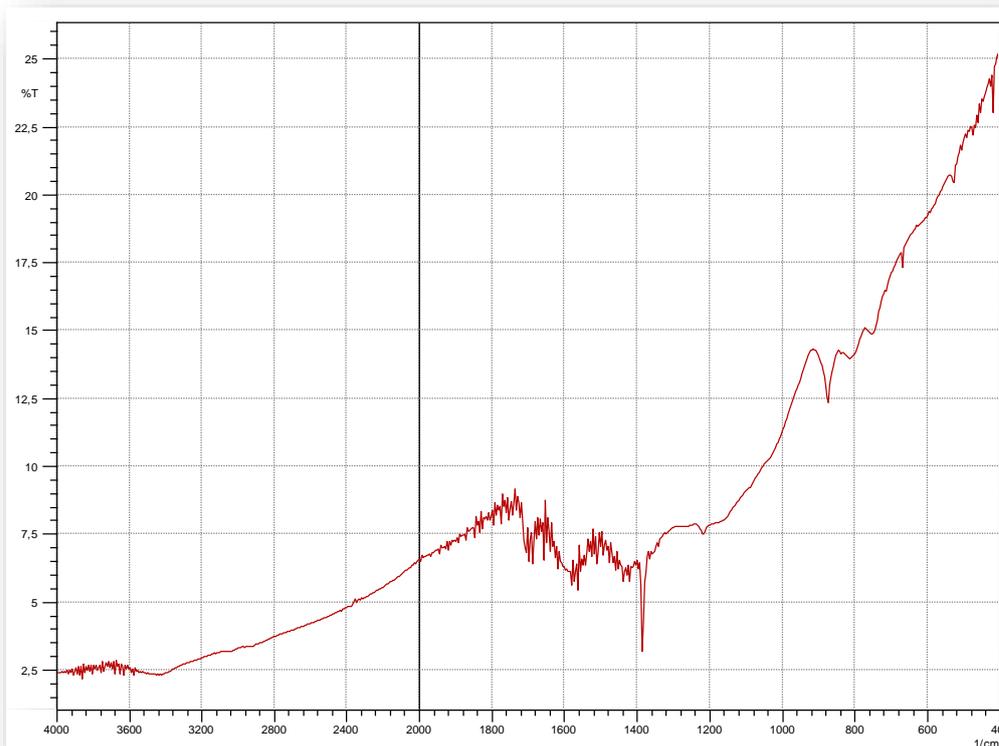


**Figure III. 16:** spectre de diffraction de Rayon X de charbon actif ( a base noyaux d'olives)

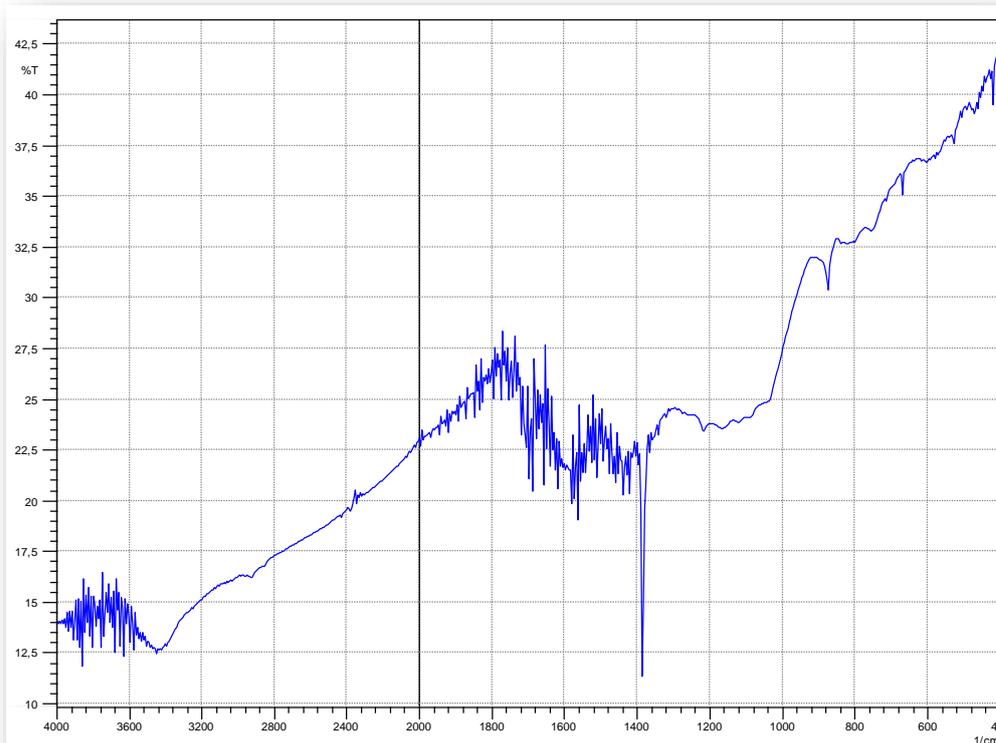
Le profil de DRX de charbon brute et activée présenté dans les **Figures(III. 15, III. 16)** montre que ces matériaux ont une structure amorphe( non cristallat) . Les échantillons des noyaux d'olives brutes et noyaux d'olives activée CA présentent quelques pics qui peuvent être provoqués par l'utilisation d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  concentré lors de l'activation chimique ou par la chaleur pendant l'activation thermique.

### II.7.3. Analyse structurale par spectroscopie infrarouge IR :

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire de sciences des matières d'Université biskra , afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type (**FTIR 8400S Shimadzu**) utilisant la technique de la pastille **KBr** sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000  $cm^{-1}$



**Figure III. 17** : Analyse par spectroscopie infrarouge(IRTf) de charbon brute ( a base noyaux d'olives)



**Figure III. 18:** Analyse par spectroscopie infrarouge(IRTF) de charbon actif ( a bas enoyaux d'olives).

**La figure (III.18)** montre différentes bandes d'adsorption caractéristique forte, large et moyenne, ces dernières sont attribuées à l'existence des fonctions organiques telles que :

(-OH, -C=C, N-O... alcanes, Alcyne et Groupes Nitro aliphatique.....).

Dans le **Tableau III.3**, on résume les principales fréquences caractérisant le charbon brute (noyaux d'abricots).

**Tableau III.3 :** Bandes caractérisé du chacun charbon actif et brute .

Echantillons	Bande (cm-1)	Nature de la bande	Fonction probable
	3440	Forte(3200-3550)	<b>-O-H</b> lié
	1710	Forte (1710-1720)	<b>- C=O</b> cétone saturé
	1570	Moyenne (1400-1600)	<b>-C=C</b> (linéaire,cyclique)
	1380	forte (1370-1380)	<b>C-NO<sub>2</sub></b> (groupe Nitro Aliphatique)

<b>Charbon brut</b>	1370	Forte ( 1345-1385)	<b>N-O Nitro</b>
	1350	Forte ( 1345-1385)	<b>N-O Nitro</b>
	1210	Moyenne (1210-1250)	<b>C-O etheroxy</b>
	880	Moyenne (835-910)	<b>=C-H Aromatique</b>
	800	Moyenne (800-860)	<b>=C-H Aromatique</b>
	750	Forte (730-770)	<b>=C-H Aromatique</b>
	690	Forte (600-700)	<b>=C-H Alcynes</b>
	<b>Charbon actif</b>	3440	Forte(3200-3550)
2960		Forte (2800-3000)	<b>C-H Aldéhyde</b>
1710		Forte (1710-1720)	<b>C=O cétone saturé</b>
1570		Moyenne (1400-1600)	<b>C=C</b> (linéaire,cyclique)
1380		Intense (1370-1380)	<b>C-NO<sub>2</sub>(groupe Nitro Aliphatique)</b>
1370		Forte ( 1345-1385)	<b>N-O Nitro</b>
1350		Forte ( 1345-1385)	<b>N-O Nitro</b>
1210		Moyenne (1210-1250)	<b>C-O etheroxy</b>
1210		Moyenne (1210-1250)	<b>C-O etheroxy</b>
880		Moyenne (835-910)	<b>=C-H Aromatique</b>

	800	Moyenne (800-860)	=C-H Aromatique
	750	Forte (730-770)	=C-H Aromatique
	690	Forte (600-700)	=C-H Alcynes

*CHAPITRE IV*  
*Résultats et discussion*

## **Chapitre IV      Résultats et discussion**

---

### **IV.1.Introduction :**

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité de charbon synthétisé à partir des résidus des noyaux d'olives pour l'épuration et l'élimination des colorants dans la solution, et nous sommes intéressés à l'étude d'adsorption du bleu méthylène sur le charbon et nous faisons la discussion de tous les résultats expérimentaux obtenus à partir d'une analyse statique

### **IV. 2. Essais d'adsorption**

Tous les essais d'adsorption sont réalisés suivant un même protocole expérimental

Pour la réalisation d'un essai d'adsorption par l'agitation ; nous utilisons d'un appareil qu'on appelle le jar test ; il consiste en une rangée de béchers alignés sous un appareillage permettant de tous les agiter à la même vitesse. Les différents béchers sont des béchers de 500 ml on introduit un volume de 250 ml de bleu de méthylène (BM) de concentration connue et une masse suffisante de charbon , Le type de jar teste utilisé est « **VELP SCIENTIFICA, JLT6 Flocculation Tester** » et la vitesse qui se réglé à 250 tr/min.



**Figure IV.1 : appareil de jar test**

- Après les essais d'adsorption on fait la séparation solide liquide par décantation et la méthode de filtration sur papier filtre.

### IV. 3. Les paramètres d'adsorption

#### IV. 3. 1. La quantité adsorbée :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m} \quad (\text{IV.1})$$

Où les paramètres suivants représentent :

$C_0$ : Concentration initiale du soluté (mg/l)

$C_e$ : Concentration du soluté à l'équilibre (finale) (mg/l)

$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$m$  : Masse de l'adsorbant (g)

$X$  : Masse adsorbée (mg) ;  $X = (C_0 - C_f) \cdot V$

$V$  : Volume de la solution (L).

On peut également quantifier la quantité adsorbée par E

#### IV. 3. 2. Le rendement d'élimination E :

Le rendement d'élimination des colorants est défini par :

$$E\% = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

Où :

$C_0$ : Concentration initiale du composé organique testé (mg/l).

$C_r$  : Concentration résiduelle du composé organique testé à l'équilibre (mg/l)

IV.4. Etude d'élimination (l'adsorption) de le bleu méthylène surle charbon brut :

1. Effet de la concentration initiale de bleu méthylène :

L'effet de la concentration initiale de bleu méthylène sur l'adsorption par charbon brut a été étudié, en variant la concentration initiale de 5 à 30 mg/L, en présence de 0.25 g/250mL de l'adsorbant dans les solutions, et un temps de contact de 90 min et la Vitesse d'agitation (V=250tr/min), T=20 C° et pH=5.9, les résultats sont présentés par les figures (IV.2.a) et (IV.2.b) suivante :

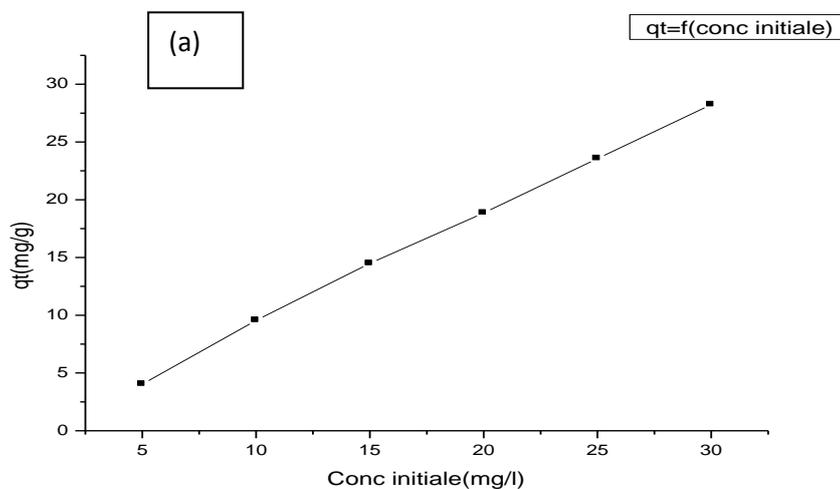


Figure IV.2.a : variation de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction de la concentration initiale d'adsorbat (BM)

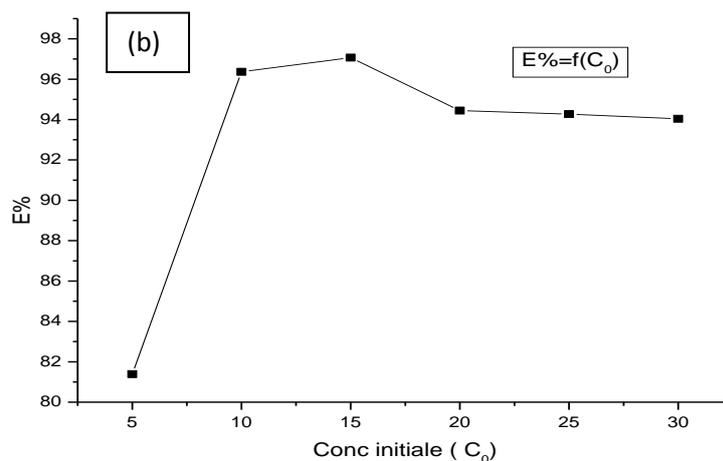


Figure IV.2.b : variation du taux d'élimination du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction de la concentration initiale d'adsorbat (BM).

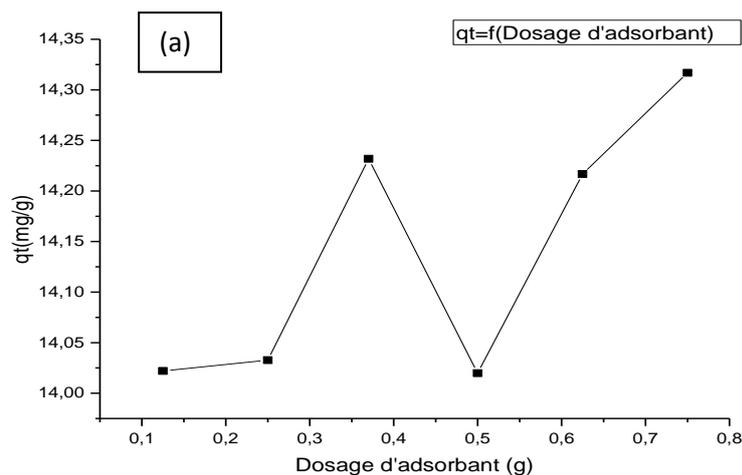
Les figure (IV.2.a) et (IV.2.b) montrent que la quantité de bleu méthylène adsorbée par charbon brut utilisés lors de cette étude à l'équilibre est d'autant plus importante, cela est expliqué par la disponibilité des sites actifs a la surface du matériau adsorbant, qui peuvent fixer le bleu méthylène, nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraine une augmentation du rendement d'élimination de (BM). Jusqu'à la stabilisation de phénomène. Cela à cause d'attaque l'ion qui provoque la réorganisation du réseau amorphe du charbon préparé, alors ils ont tendance de fixer d'autres particules qui se trouvent en solution.

Puis, nous n'observons que la diminution et ensuite une stabilisation du rendement d'adsorption en raison de la saturation des sites d'adsorption.

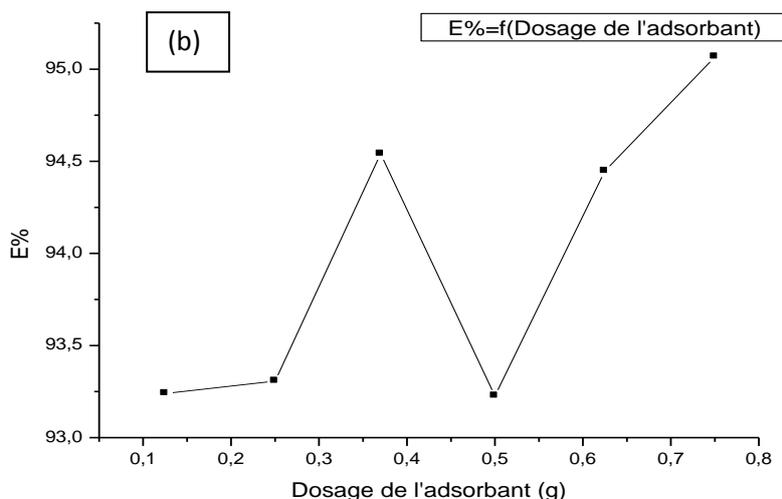
## 2. L'effet de la masse d'adsorbant :

L'effet de la masse d'adsorbant est présenté à différentes masses d'adsorbant (**0.125; 0.25 ; 0.375 ; 0.5 ; 0.625 ; 0.75 g/L**) mélangés avec **250ml** de la solution du BM à une concentration initiale de bleu méthylène est égale à **20mg/L**, **T= 20°C**, **pH=5.9**, **V=250tr/min**, et un temps de contact de **90 min**.

Les résultats sont présentés dans les figure (IV.3.a) et (IV.3.b) suivantes :



**Figure IV.3.a : variation de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction du dosage d'adsorbant (la masse d'adsorbant).**



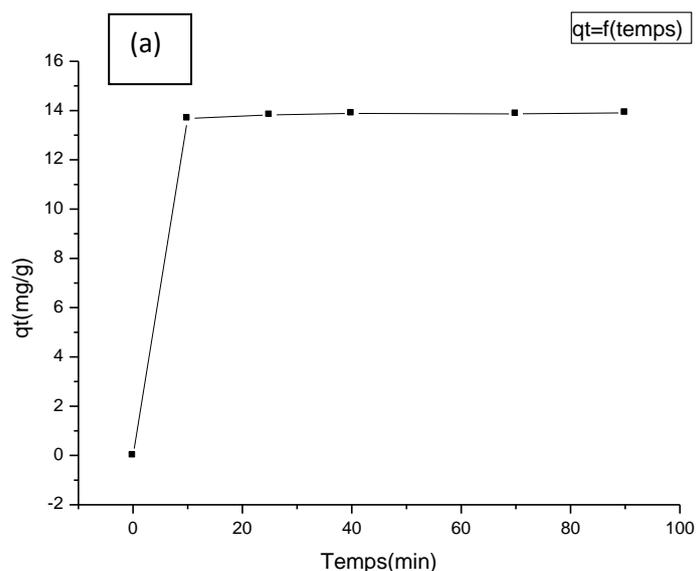
**Figure IV.3.b : variation de taux d'élimination du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction du dosage d'adsorbant (la masse d'adsorbant).**

Les Figure (IV.3.a)(IV.3.b): pour les 3 masses choisies (0,37 ;0,625 ; 0,75 g) les pourcentages maximums d'élimination du BM ce qui montre une augmentation du pourcentage d'élimination du colorant en fonction de la masse d'adsorbant. Cette augmentation est due aux sites disponibles d'adsorption et à la surface de charbon, qui sont entièrement exposés. D'autre part une diminution de la quantité et le rendement adsorbée lorsqu'on augmente la masse d'adsorbant de 0,5 g ceci peut être attribué au gradient de concentration du BM entre la solution et la surface du matériau adsorbant et on peut aussi l'expliquer en disant que cette diminution est due stabilisation des sites.

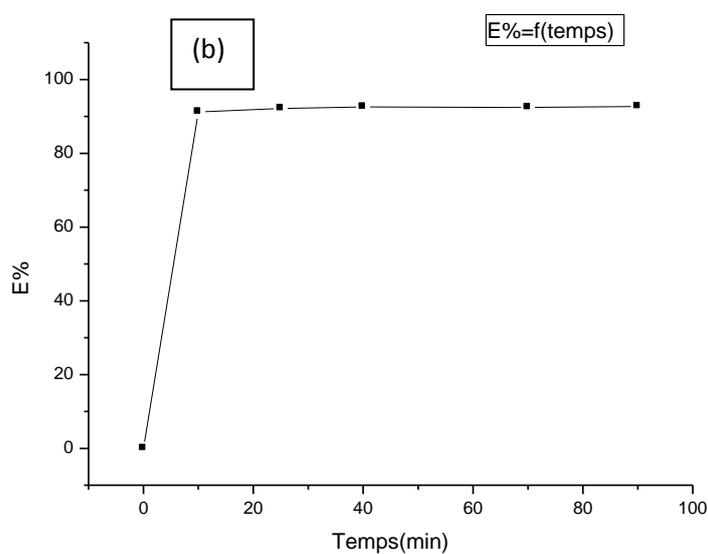
### 3. L'effet de temps d'agitation

Pour bien voir l'effet de temps du contact sur l'adsorption du BM sur charbon brut, nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différents (**10, 25, 40, 70 et 90 min**), des solutions de **250ml** de BM, dans une concentration initiale d'adsorbant est **20mg/l**, l'adsorbant, au **pH=5.9** de la solution, à une température de **20 °C**, sous une vitesse d'agitation de **250tr/min**.

Les résultats sont présentés par les figures (IV.4.a) et (IV.4.b) suivantes :



**Figure IV.4.a : variation de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction du temps de contact.**



**Figure IV.4.b : variation du taux d'élimination du bleu de méthylène sur charbon brut en fonction du temps de contact.**

Les figures (IV.4.a) et (IV.4.b) montrent que le rendement d'élimination du bleu de méthylène varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 10 minutes. En effet, la valeur maximale d'élimination correspondante à est de 92 % ceci est correspond à un échange cationique rapide et à la présence des sites actifs chargés négatifs

disponibles à la surface du matériau adsorbant .puis, nous observons une fixation du rendement d'adsorption en raison de la stabilisation des sites d'adsorption cela est dû à la saturation des sites actifs chargés négativement disponibles à la surface du matériau adsorbant.

### IV.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Quelques modèles d'adsorption sont décrits ci-dessous : Modèle de Freundlich ; et Modèle Langmuir et Modèle Temkin. L'étude des isothermes est effectuée pour comprendre le phénomène d'adsorption de BM sur le charbon brut préparé à partir noyaux d'olives. Ces isothermes sont établies à une température ambiante et sous les conditions opératoires optimisées précédemment.

#### IV.5.1. Application du modèle de Freundlich

Les résultats de l'adsorption sont modélisés ici en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich. Les équations qui servent aux modèles sont données dans ce qui suit.

L'équation de Freundlich est :

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{IV.3})$$

$K_f$ : Capacité de l'adsorbant ( $\text{lg}^{-1}$ )

$n$  : Facteur d'hétérogénéité

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

$$K_f = 7.16 (\text{lg}^{-1})$$

$$1/n = -12,51$$

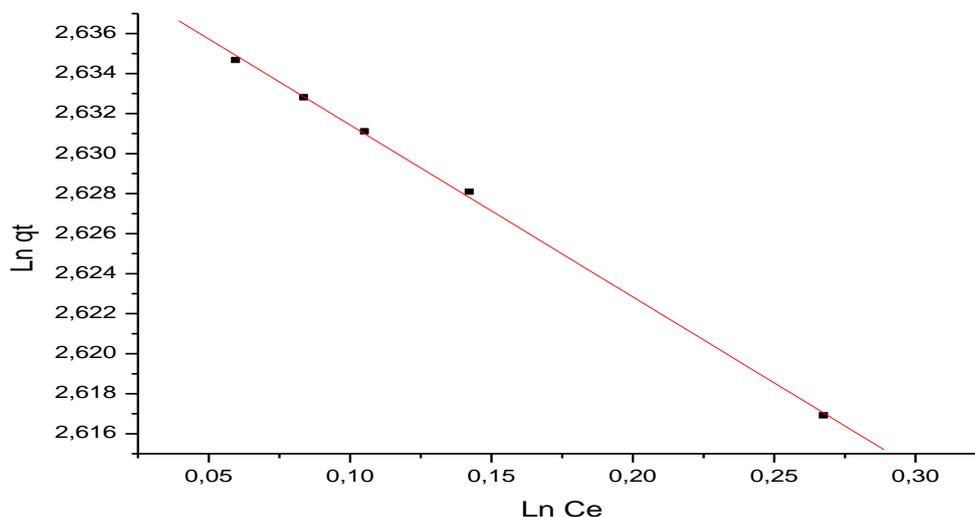
$$n = -0,0799$$

$$R^2 = 0,98$$

La valeur du paramètre d'intensité,  $1/n$ , indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- Lorsque  $n=1$ , l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. En effet, le coefficient de corrélation trouvé est de 0,98



**Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich**

### IV.5.2. Application du modèle de Langmuir

Les résultats sont aussi analysés en utilisant l'isotherme de Langmuir.

L'équation de Langmuir est :

$$q_e = \frac{q_m d C_e}{(1 + d C_e)} \quad (\text{IV.5})$$

Avec,

$q_e$  : La quantité adsorbée du soluté à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  : La concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

Les paramètres  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) et  $d$  ( $\text{l mg}^{-1}$ ) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir (Figure IV.6) nous permet d'obtenir les résultats suivants :

$$q_m = 12.71 \text{ (m}g\text{g}^{-1}\text{)}$$

$$d = -10.63 \text{ (l m}g^{-1}\text{)}$$

$$R^2 = 1$$

D'après le paramètre d'équilibre  $R_L$ , définit comme suit

$$R_L = \frac{1}{(1 + d C_0)} = 0.005$$

Nous trouvons  $0 < R_L < 1$ , donc il apparaît, à travers ces résultats, que l'isotherme de Langmuir est favorable pour le colorant BM.

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle Langmuir. En effet, le coefficient de corrélation trouvé est de 1.

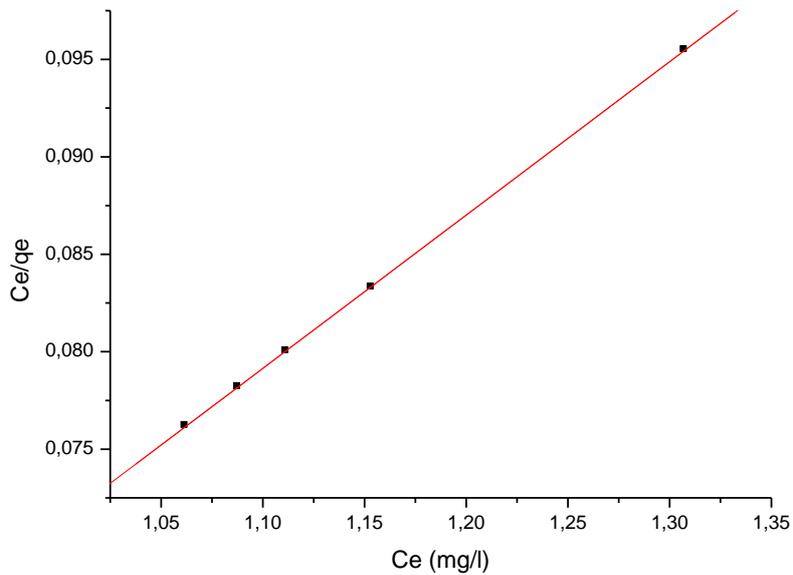


Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir

### IV.5.3. Application du modèle de Temkin

L'équation de linéarisation du modèle de Temkin

$$Q_e = [Q_m(RT/\Delta Q)] \cdot \ln C_e + [Q_m(RT/\Delta Q)] \ln K_0 \quad (IV.6)$$

On trace la droite  $Q = f(\ln C_e)$  (figure VI.7),

puis, on détermine les valeurs de A, B,  $R^2$  :

$$R^2 = 0.98$$

$$A = 14.39$$

$$B = -23,89$$

Sachant que :

$$y = 10,39x - 23,89$$

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle Langmuir. En effet, le coefficient de corrélation trouvé est de 0.98.

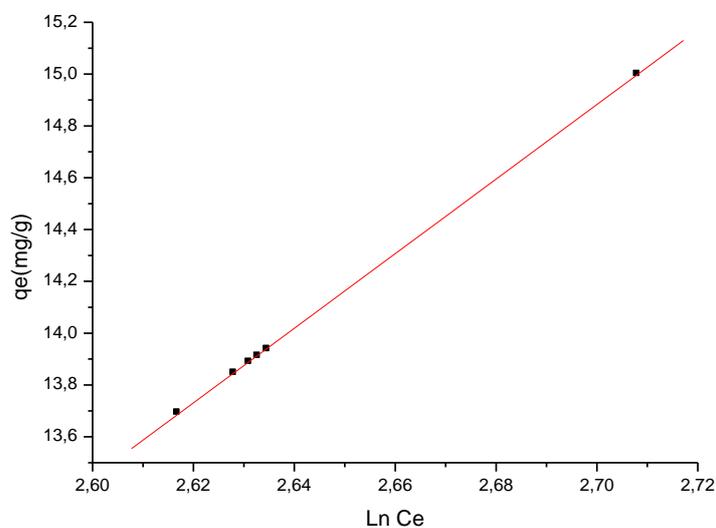


Figure IV.7 : Isotherme d’adsorption selon le modèle de Temkin

Tableau IV.1 : Coefficients de corrélation et paramètres d’adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle de Temkin après adsorption du bleu méthylène sur charbon brut préparé.

Langmuir				Freundlich			Temkin		
$Q_m$	d	$R_L$	$R^2$	n	k	$R^2$	B	A	$R^2$
12,71	-10,63	0,005	1	-0,0799	7,16	0.98	-23,89	14,39	0,98

### IV.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption

#### IV.6.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Modèle Lagergren) [46]

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre est proposé En 1898, par Lagergren et exprimé par la relation suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{IV.7})$$

$k_1$  ( $mn^{-1}$ ) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre

$q_t$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) : Capacité d'adsorption à l'instant t

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

L'intégration de l'équation donne la forme linéaire :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{IV.8})$$

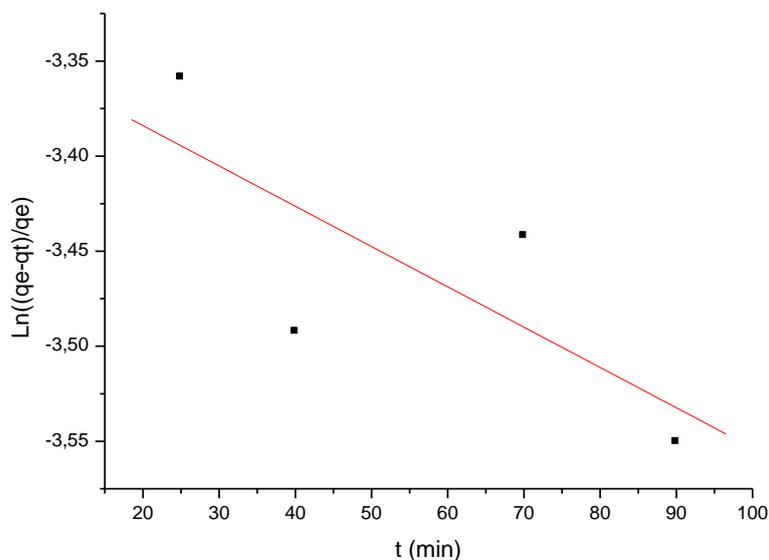


Figure IV.8 : Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre

### III.6.2 Modèle de pseudo-deuxième ordre [40] :

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.9})$$

Linéarisation

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{IV.10})$$

Où :  $q_e$  et  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et a un Temps  $t$ , et  $K_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption. Les constantes de vitesse  $K_2$  d'adsorption du colorant sur le charbon Pour le pseudo second ordre est déterminé graphiquement. Nous avons calculé les Constantes de vitesses à partir des droites obtenues  $1/q_t$  en fonction du temps  $t$ .

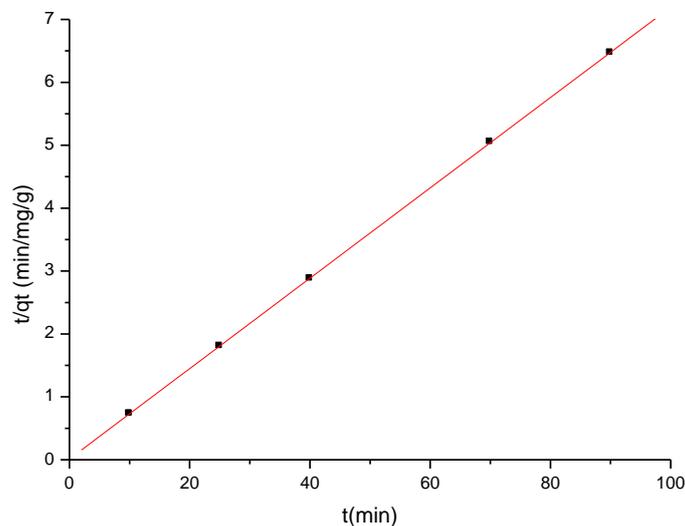


Figure IV.9 : Modèle de la cinétique du pseudo-deuxième ordre

## Chapitre IV Résultats et discussion

D'après les résultats obtenus indiqués sur les deux figures (IV.8) et (IV.9) , on remarque que le modèle de pseudo second ordre est la plus faible pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption de bleu méthylène par le charbon brut. Donc le modèle cinétique du pseudo second ordre convient très bien à l'adsorption du BM par charbon brut

**Tableau IV.2 : Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarités avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.**

Cinétique du pseudo-premier ordre			Cinétique du pseudo-second ordre		
Q <sub>e cal</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e cal</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
Non calculé	Non calculé	0, 57	13,92	0,2044	1

L'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre (Figure (IV.9)) montre que ce modèle décrit parfaitement les résultats expérimentaux car la capacité d'adsorption maximale expérimentale à l'équilibre pour l'adsorbant . Ils sont très proches et les coefficients de corrélation R<sup>2</sup>sont de l'ordre de 1 ce qui confirme la linéarité des courbes.

# *Conclusion générale*

## ***Conclusion générale***

---

### **Conclusion générale :**

L'objectif principal de ce travail est de valoriser un matériau naturel de récupération (de noix d'olive) se forme d'un charbon à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'adsorption de colorant le bleu de méthylène en solution aqueuse en vue d'une application aux traitements des eaux. Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :

- L'augmentation de la concentration initiale du (BM) entraîne une augmentation du rendement et la capacité d'adsorption.
- Le rendement d'élimination du (BM) augmenté avec la diminution de la masse de l'adsorbant.
- Le rendement d'élimination du charbon varie avec le temps d'agitation, on obtenu une valeur maximal d'efficacité a 10min.
- Le modèle de Langmuir décrit mieux le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur le noix d'olive.
- La cinétique d'adsorption de la (BM) sur le charbon préparé est de pseudo second ordre.
- La poudre de la coquille de la noix d'olive est un biomatériau ayant des capacités d'adsorption pas intéressantes.

Cette étude ouvre certains nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et/ ou même à la potabilisation des eaux, qui porte sur la nécessité de :

- Tester d'autres modalités de modification des matériaux.
- Tester l'efficacité de ces matériaux dans des milieux rejet.
- L'extrapolation des essais en mode continu.

## *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

---

### Références bibliographiques

[1]	<b>Belaid.K. D &amp; Kacha. S</b> , 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, 24 (2), 131–144. (2011).
[2]	<b>Sakr.F</b> , et Sennaoui.A Et Elouardi.M et Tamimi.M et Assabbane.A, Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus), J. Mater. Environ. Sci. 6 (2) 397-406, Université Ibn Zohr, Agadir. (2005).
[3]	<b>Karim, A. B etMounir. B etHachkar. M etBakasse. M et Yaacoubi. A</b> , Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 23 (4), 375–388. (2010).
[4]	<b>Mazet. M etDusart. O et Roger. M et Dussoubs-Marmier. D.</b> , Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 3 (2), 129–149 (1990).
[5]	<b>Benzekri. B. M</b> , Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé,Thèse du doctorat , Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem.(2018).
[6]	<b>Vicente Gomez-Serrano et al.,</b> Preparation of activated carbons from walnut wood: a study of microporosity and fractal dimension, Article in Smart Materials and Structures. 14 (2005) 363–368,
[7]	<b>Laribi.F</b> , Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, Mémoire de Magister , Université d'Oran Es-senia. (2008).
[8]	<b>Saidi.F.Z</b> , Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée ,Mémoire de magister , Université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen-.(2013).
[9]	<b>Benmakhlouf. T etBouiche. M</b> , Elimination d'un colorant textile basique (Rouge azucryl) par des rejets de phosphates de Djebel-Onk (Tébessa, Algérie),Mémoire master, Université A. MIRA - Béjaïa –. (2015).

## Références bibliographiques

[10]	<b>Bousnoubra. I</b> , Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO, Thèse du doctorat, Université des frères Mentouri-Constantine1. (2017).
[11]	<b>Bousnoubra. I.</b> , Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO, Thèse du doctorat, Université des frères Mentouri-Constantine1. (2017).
[12-18]	<b>Naidja. L</b> , Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, Par voie photochimique et par adsorption, Mémoire en magister, Université des frères Mentouri-Constantine. (2010).
[12-18]	<b>Bouazza. F</b> , Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Mémoire en magister, Université Abou bakerbelkaid – Tlemcen.(2012)
[12-18]	<b>Ferguene.A</b> , Adsorption d'une mixture colorant-métal lourd sur un déchet agroalimentaire, Mémoire en magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. (2009).
[19]	<b>Chenini.H</b> , Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « orange G » en milieux aqueux homogène et hétérogène, Thèse du doctorat, Université Mentouri-Constantine.
[19]	<b>Chebli.D</b> , Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse du doctorat , Université Ferhat Abbas. (2012).
[20]	<b>Aliouche.S</b> , Etude de l'alimentation d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieux aqueux , Mémoire en magister, Université Mentouri - Constantine.(2007).
[21]	<b>Lemoine.A, et Tounian.P</b> , Allergie aux colorants alimentaires : une pathologie à évoquer avec parcimonie. Revue française d'allergologie. Revue française d'allergologie, Elsevier, 2018, 58 (7), pp.506-512
[22]	<b>Nait M. N</b> , Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique ,

## Références bibliographiques

	Mémoire en magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.(2014).
[23]	<b>Ammari.S</b> et <b>Messioughi. A</b> , L'adsorption préférentielle et améliorée de différents colorants ; rouge de crésol, bleu d'évans, méthyle d'orange et vert de méthyle sur différents nanoparticules d'oxyde de fer dans un milieu aqueux : une étude comparative, Mémoire master , Université Echahid Hamma Lakhdar-El oued.(2018).
[24]	<b>Azzi. I.</b> (2014), Etude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UV visible et spectroscopie IR , Mémoire master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaghanem.(2014).
[25]	<b>Sido-Pabyam. M</b> et <b>Guèye. EtBlin. J.</b> et <b>Somé. E</b> , Valorisation de résidus de biomasse en charbons actifs-Tests d'efficacité sur des bactéries et dérivés de pesticides, Sud sciences et technologies Semestriel N°17. Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE)..(2009).
[26]	<b>Kaabache. L</b> et <b>Zennache.M</b> , Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur des adsorbants préparés à partir de grignons d'olives. Adsorption seule et en mélange, Mémoire master, Université A. Mira – Bejaya.(2018).
[27]	<b>Bouanimba.N</b> , Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse , Mémoire en magister, Université Mentouri -Constantine.(2009).
[28]	<b>Benamraoui. F</b> , Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire en magister , Université Ferhat Abbas Sétif -1 UFAS (Algerie).(2014).
[29]	<b>Gouarir. B</b> , Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux, Mémoire en magister, Université Constantine 1.
[30]	<b>ZEMOURI. K</b> et <b>ZOUGAGH. D</b> , Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco , Mémoire master , Université Abderrahmane MIRA de Bejaia.(2019).
[31]	<b>BOUALLA.Net BENZIANE.A</b> , Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebka d'Oran, Article

## Références bibliographiques

	Afrique SCIENCE 07(2)56 – 73, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.(2011
[32]	<b>LADJAL. N</b> , Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques, Mémoire en magister, Université de M'sila.(2013).
[33]	<b>ZIDANI. L</b> , ETUDE DE LA DEGRADATION DE QUATRE COLORANTS AZOIQUES PAR PHOTOCATALYSE – COMPARAISON AVEC D'AUTRES PROCEDES D'OXYDATION AVANCES (POAs) ,Mémoire en magister, UNIVERSITE DE BATNA.
[34]	<b>SLASLI. M.A</b> , Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse du doctorat, UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL. (2002).
[35]	<b>SEKIRIFA M.L</b> ,Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, Thèse du doctorat ,Université Badji Mokhtar –Annaba.(2013).
[36]	<b>BOULKRAH. H</b> , Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de magister, l'université du 20 août 1955 SKIKDA. (2008).
[37]	<b>SEDIRA.N</b> , Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de magister , Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. (2013).
[38]	<b>Ettlili. N</b> ,Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion, Thèse dudoctorat , L'institut nationalpolytechnique de lorraine.( 2008).
[39]	<b>MESSAOUDENE. H</b> et <b>REKIBI.S</b> , Adsorption du phénol et du benzène sur charbons activés issu du bois de chênezeen et du grignon d'olives, Mémoire master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.( 2015).
[40]	<b>BESSON.B. C</b> , Étude cinétique et mécanistique en liquéfaction directe du charbon Impact des conditions opératoires et du solvant donneur d'hydrogène,Thèse du

## Références bibliographiques

---

	doctorat, L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1.( 2013).
[41]	<b>Belkebir. Z</b> , VolarisationDes Déchets Agro-alimentaires cas des grignons d'olives, Mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara –Boumerdes.( 2007).
[42]	<b>BARANI.DJ</b> , Préparation d'un charbon actif à partir d'un bitume routier issu du raffinage du pétrole par activation acide, Mémoire de magister, UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI ( 2011).
[43]	<b>ZUE. M.M</b> , Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette , Mémoire master, Université des Sciences et Techniques de Masuku.( 2012).
[44]	<b>Boumaza.S</b> , Optimisationet modélisation de la fabrication du charbon actif application à l'extraction d'un colorant en solution aqueuse, Mémoire de magister, Université des sciences et de la technologies Houari boumediene. (2011).
[45]	<b>Guedidi.H</b> , Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thèse du doctorat, Université Grenoble Alpes. (2015).
[46]	<b>Alizouaoui.Z etMahchouche.W</b> , Application des co-produits naturels à la dépollution des eaux, Mémoire master, Université de Msila.(2019).

## الملخص:

في هذا العمل قمنا بإعداد مادة غنية بالكربون لتطوير عمليات الامتزاز وتقييم المنتجات الطبيعية، من نفايات الزيتون. تتكون هذه الدراسة من جزأين رئيسيين: في الجزء الأول حاولنا إعطاء الجوانب النظرية الرئيسية المتعلقة بعملية الامتزاز (العموميات على الامتزاز، حركيات الامتزاز، سعة الامتزاز، أنواع متساوي الحرارة)، العموميات على التلوث بالأصباغ وطرق إزالتها. من ناحية أخرى في الجزء الثاني، قمنا بتحضير الفحم من حفر الزيتون ودرسنا امتزاز الأصباغ (BM) على الفحم الخام المحضر ومعرفة أداء مسحوق الفحم في الاحتفاظ بالأصباغ.

يتبع الدراسة تأثير المعلمات التجريبية مثل التركيز الأولي؛ كتلة الممتزات الوقت لنتائج التجريبية التي تم الحصول عليها: امتزاز الميثيلين الأزرق في تيمتساوي الحرارة ليشدفر انو حركية الامتزاز من الدرجة الثانية الزانفتو الكربون الخام فعال للغاية في إزالة الأصباغ من المحاليل المائية.

**الكلمات المفتاحية:** الأصباغ، الميثيلين الأزرق، الكربون الخام، الكربون المنشط، الامتزاز

## Abstract:

In this work we have prepared a material rich in carbon for the development of adsorption processes and the valuation of natural products, from waste olive pits.

This study has two main parts: in the first we tried to give the main theoretical aspects related to the adsorption process (generalities on adsorption, adsorption kinetics, adsorption capacity, types of isotherms), generalities on pollution by dyes and methods of their elimination.

On the other hand in the second part, we prepared the charcoal from olive pits and studied the adsorption of dyes (BM) on a prepared raw charcoal and the knowledge of the performance of powdered charcoal in the retention of dyes.

The study is followed by the influence of experimental parameters such as the initial concentration; the mass of adsorbent, the time.

The experimental results obtained: the adsorption of the methylene blue BM follows the Freundlich isotherm and the adsorption kinetics are pseudo-second order and the crude carbon is very effective in removing dyes from aqueous solutions.

**Keywords:** dyes, methylene blue, crude carbon, activated carbon, adsorption

## Résumé :

Dans ce travail nous avons préparé un matériau riche en charbon pour Le développement des procédés d'adsorption et La valorisation des produits naturels , a partir de déchets des noyaux d'olives.

Cette étude comporte deux volets principaux : dans le premier nous avons essayé de donner les principaux aspects théoriques liés au processus de l'adsorption (généralités sur l'adsorption, cinétique d'adsorption, capacité d'adsorption, types d'isothermes), généralités sur la pollution par les colorants et les méthodes de leur élimination.

En revanche dans le deuxième volet, nous avons préparé le charbon à partir noyaux d'olives et étudié l'adsorption des colorants (BM) sur un charbon brut préparé et la connaissance de la performance du charbon en poudre dans la rétention des colorants.

L'étude est suivie par l'influence des paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale ; la masse d'adsorbant, le temps. Les résultats expérimentaux obtenus : l'adsorption de bleu de méthylène, suit l'isotherme de Freundlich et la cinétique d'adsorption est de pseudo second ordre et le charbon brut est bien efficace dans l'élimination des colorants à partir des solutions aqueuses.

**Mots clé :** colorants, bleu de méthylène, charbon brut ,charbon actif, adsorption.