



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued  
Faculté de Technologie

Mémoire de Fin d'Etude  
En vue de l'obtention du diplôme de  
**MASTER ACADEMIQUE**

Domaine: Sciences et Technologies  
Filière: Génie des Procédés  
Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:  
BELHIRECHE NABILA  
BELEDJALE ISMAHANE

### Thème

*Contribution à la préparation des matériaux  
adsorbant à partir des sous produits du palmier  
dattier*

Soutenu le 25 /05/2016

### Devant le Jury:

Mr ISSAM BOUDOUH	Président	Université d'El Oued.
Mr M <sup>ed</sup> .T.OUCIF KHALED	Examineur	Université d'El Oued.
Mr LAID ZEGHOUD	Rapporteur	Université d'El Oued.

2015/2016

## *REMERCIEMENT*

*Nous remercions en premier lieu le bon dieu...  
Nous Remercions tous les enseignants de l'université  
Hamma Lakhdar Particulièrement notre exemple  
l'encadreur : Zeghoud Laid.*

*Mes remerciements les plus vifs vont aussi aux  
enseignants d'hydraulique : Mme.*

*Lami Nassima, Mr. Ouakouak  
Abdelkader, Mr. Berrani Djamel*

*Nous remercions tous mes collègues et amis pour leur aide  
et leur soutien, et tous ceux qui ont contribué à la  
réalisation de ce travail.*

*Nous tiens à présenter par occasion tout mon respect à  
tous les enseignants qui ont contribué à ma formation  
du primaire jusqu'au cycle universitaire.*

*NABILA- ISMAHANE*

## Abréviations

<i><b>Symbole</b></i>	<i><b>Désignations</b></i>	<i><b>Unité</b></i>
<i><b>a</b></i>	<i>Coefficient d'adsorption de Langmuir</i>	<i>l/mg</i>
<i><b>A<sub>m</sub></b></i>	<i>Surface moléculaire du bleu de méthylène</i>	<i>nm<sup>2</sup></i>
<i><b>BM</b></i>	<i>Bleu de Méthylène</i>	<i>/</i>
<i><b>C<sub>0</sub></b></i>	<i>Concentration initiale</i>	<i>mg/l</i>
<i><b>C<sub>e</sub></b></i>	<i>Concentrations à l'équilibre</i>	<i>mg/l</i>
<i><b>C</b></i>	<i>Constante de Partition</i>	<i>/</i>
<i><b>CA</b></i>	<i>Charbon actif</i>	<i>/</i>
<i><b>CAP</b></i>	<i>Charbon actif en poudre</i>	<i>/</i>
<i><b>CAG</b></i>	<i>Charbon actif en grain</i>	<i>/</i>
<i><b>CH<sub>3</sub>OH</b></i>	<i>Méthanol</i>	<i>/</i>
<i><b>C<sub>n</sub></b></i>	<i>Concentration de thiosulfate de sodium</i>	<i>mol/l</i>
<i><b>C<sub>o</sub></b></i>	<i>Concentration de la solution initiale d'iode</i>	<i>mol/l</i>
<i><b>IC</b></i>	<i>Indice de classification</i>	
<i><b>D<sub>f</sub></b></i>	<i>Coefficient de diffusion</i>	<i>/</i>
<i><b>D<sub>s</sub></b></i>	<i>Coefficient de diffusion</i>	<i>/</i>
<i><b>DO</b></i>	<i>Densités optiques</i>	<i>/</i>
<i><b>Ha</b></i>	<i>Haute affinité</i>	<i>/</i>
<i><b>H</b></i>	<i>Taux d'humidité</i>	<i>%</i>
<i><b>HCl</b></i>	<i>Acide chlorhydrique</i>	<i>/</i>
<i><b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b></i>	<i>Acide phosphorique</i>	
<i><b>IRTF</b></i>	<i>Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier</i>	<i>/</i>
<i><b>K<sub>F</sub></b></i>	<i>Capacité d'adsorption</i>	<i>L/g</i>
<i><b>K<sub>f</sub></b></i>	<i>Le coefficient de transfert</i>	<i>/</i>
<i><b>KOH</b></i>	<i>Potasse</i>	<i>/</i>
<i><b>KBr</b></i>	<i>Bromure de potassium</i>	<i>/</i>
<i><b>L</b></i>	<i>Langmuir</i>	<i>/</i>
<i><b>m</b></i>	<i>Masse de l'adsorbant</i>	<i>g</i>
<i><b>m<sub>c</sub></b></i>	<i>Masse de charbon actif</i>	<i>g</i>
<i><b>m<sub>t</sub></b></i>	<i>Masse du charbon actif et du méthanol</i>	<i>g</i>
<i><b>m<sub>0</sub></b></i>	<i>Masse initiale du CA utilisée</i>	<i>g</i>
<i><b>m<sub>f</sub></b></i>	<i>Masse du CA après séchage</i>	<i>g</i>
<i><b>n</b></i>	<i>L'affinité de l'adsorbât</i>	<i>/</i>

<b>NaOH</b>	Hydroxyde de sodium	/
<b>Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>5H<sub>2</sub>O</b>	Sodium thiosulfate pentahydrate	
<b>pH<sub>PZC</sub></b>	pH du point de charge zéro	/
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
<b>q<sub>m</sub></b>	Capacité maximum d'adsorption	mg/g
<b>Q<sub>I<sub>2</sub></sub></b>	Quantité d'iode adsorbée	mg/g
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de corrélation	/
<b>R</b>	Rendement	%
<b>S</b>	Sigmoïde	/
<b>S<sub>BM</sub></b>	Surface spécifique	m <sup>2</sup> /g
<b>UV</b>	Ultra violet	/
<b>V</b>	Volume de l'adsorbat	L
<b>V<sub>1</sub></b>	Volume occupé de charbon actif	ml
<b>V<sub>2</sub></b>	Volume occupé de charbon actif et du méthanol	ml
<b>V<sub>total</sub></b>	Volume du charbon actif et du méthanol	ml
<b>V<sub>n</sub></b>	Volume de thiosulfate de sodium	ml
<b>V<sub>I<sub>2</sub></sub></b>	Volume d'iode dosé	ml
<b>V<sub>abs</sub></b>	Volume d'adsorption	ml
<b>vit</b>	Vitesse d'agitation	tr/min
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	Chlorure de zinc	/
<b>max</b>	Longueur d'onde maximale	nm
<b>méthanol</b>	Masse volumique du méthanol	g/cm <sup>3</sup>
<b>a</b>	Masse volumique apparente du charbon actif	g/cm <sup>3</sup>
<b>R</b>	Masse volumique réelle du charbon actif	g/cm <sup>3</sup>
	Porosité	%
	Fraction de vide externe	/

## Liste des figures

<b>Figure (I.1):</b> Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe 2- diffusion interne (dans les pores ) 3- migration en surface .....	05
<b>Figure (I.2):</b> Principaux types d'adsorption .....	07
<b>Figure (I.3):</b> Les étapes de la cinétique d'adsorption .....	10
<b>Figure (I.4):</b> Une feuille de graphène .....	14
<b>Figure (I.5):</b> Représentation schématique des microstructures du charbon actif .....	14
<b>Figure (I.6):</b> Vue schématique d'un grain de charbon actif .....	15
<b>Figure (II.1):</b> Datte et noyau du palmier dattier .....	17
<b>Figure (II.2):</b> Noyaux de dattes brutes .....	18
<b>Figure (II.3):</b> Poudre des noyaux de dattes .....	18
<b>Figure (II.4):</b> Protocole de préparation de charbon actif.....	20
<b>Figure (II.5):</b> La spectromètre infrarouge.....	23
<b>Figure (II.6):</b> La spectromètre UV-Visible.....	24
<b>Figure (II.7):</b> Spectres d'absorption en UV-visible des BM ( $C_{colorant}=100mg/L$ ) .....	25
<b>Figure (II.8):</b> Courbe d'étalonnage du BM en solution aqueuse à 650nm .....	25
<b>Figure (III.1):</b> Détermination du $pH$ isoélectrique $pH_{pzc}$ .....	28
<b>Figure (III.2):</b> Spectres Infrarouge de charbon actif .....	29
<b>Figure (III.3):</b> Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM sur les CA à: ( $m=0.5g$ , $pH= 7.30$ , $C_0=15mg/l$ , $T=24C^\circ$ , $V=50ml$ et $Vit=500tr/min$ ) .....	30
<b>Figure (III.4):</b> Effet de la masse des CA sur l'adsorption du BM à: ( $pH= 7.30$ , $C_0=15mg/l$ , $T=24C^\circ$ , $V=50ml$ , $t=30min$ et $Vit=500tr/min$ ) .....	31
<b>Figure (III.5):</b> Effet du $pH$ sur l'adsorption du BM sur charbon actif à: ( $m=0.5g$ , $V=50ml$ , $T=24^\circ C$ , $C_0=15mg/l$ , $t=30min$ et $vit=500 tr/min$ ) .....	32
<b>Figure (III.6):</b> Variation des rendements d'élimination de BM en fonction du concentration initiale à: ( $m=0.5g$ , $V=50ml$ , $T=24^\circ C$ , $pH=6$ , $t=30min$ et $vit=500 tr/min$ ).....	30
<b>Figure (III.7):</b> Isotherme d'adsorption du BM sur le charbon actif à: ( $m=0.5g$ , $V=50ml$ , $T=24^\circ C$ , $pH=6$ , $t=30min$ et $vit=500 tr/min$ ) .....	34
<b>Figure (III.8):</b> Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du BM sur CA .....	35
<b>Figure(III.9):</b> Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du BM sur CA .....	36

## Liste des tableaux

<b>Tableau (I.1):</b> Distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	03
<b>Tableau (I.2):</b> Caractéristique des principaux adsorbants industriels .....	11
<b>Tableau (II.1):</b> Composition du noyau .....	17
<b>Tableau (II.2):</b> Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène .....	24
<b>Tableau (III.1):</b> L'humidité, La porosité et la masse volumique apparente et réelle pet des matériaux bruts et de charbon actif étudié .....	27
<b>Tableau (III.2):</b> Détermination du $pH$ équilibre et $pH$ isoélectrique du $CA$ .....	28
<b>Tableau (III.3):</b> Les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et nombre d'ondes .....	29
<b>Tableau (III.4):</b> Les constantes de l'isotherme de Freundlich .....	35
<b>Tableau (III.5):</b> Les constantes de l'isotherme de Langmuir .....	37

# *Sommaire*

# Sommaire

*Remerciements*

*Abréviation*

*Liste des figures*

*Liste des Tableaux*

*Introduction générale*..... 01

## *Chapitre I: Généralité sur l'adsorption et les matériaux adsorbants*

<b>Introduction</b> .....	02
<b>I/1-Généralité sur l'adsorption</b> .....	02
<b>I/1-1-Définition de l'adsorption</b> .....	02
<b>I/1-2-Les types d'adsorption</b> .....	02
I/1-2-1-L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	02
I/1-2-2-L'adsorption physique (ou physisorption).....	03
<b>I/1-3-Les facteurs influençant l'adsorption</b> .....	04
<b>I/1-4 -Le mécanisme d'adsorption</b> .....	05
<b>I/1-5- Isothermes d'adsorption</b> .....	06
I/1-5-1 Classification des isothermes d'adsorption.....	06
<b>I/1-6-Modélisation de l'équation d'adsorption</b> .....	08
I/1-6-1-Isotherme de Langmuir.....	08
I/1-6-2-Isotherme de Freundlich .....	09
<b>I/1-7-La Cinétique d'adsorption</b> .....	09
<b>I/1-8-Domaine d'application de l'adsorption</b> .....	10
<b>I/2-Généralité sur les matériaux adsorbants</b> .....	11
<b>I/2-1-Définition d'un adsorbant</b> .....	11
<b>I/2-2- Principaux types d'adsorbants</b> .....	11
<b>I/2-3-Les propriétés physiques des adsorbants</b> .....	11
<b>I/2-4- Le charbon actif comme adsorbant</b> .....	12
<b>I/2-4-1-Préparation du charbon actif</b> .....	12
<b>I/2-4-2-Types de charbon actif</b> .....	13
<b>I/2-4-3- Structure et texture du charbon actif</b> .....	13
<b>I/2-4-4-Utilisation du charbon actif</b> .....	15

## *Chapitre II : Matériels et méthodes*

<b>Introduction</b> .....	16
<b>II/1- Matériel</b> .....	16
<b>II/1-1- Petite Matériel</b> .....	16

II/1-2-Appareillage.....	16
II/1-3-Produits utilisés.....	16
II/2- Méthode.....	17
II/2-1-Origin de noyaux de dattes .....	17
II/2-2-Préparation des charbons actifs.....	18
II/2-2-1-Traitement des noix.....	18
II/2-2-2-Carbonisation (ou pyrolyse).....	19
II/2-2-3-Activation chimique du charbon.....	19
II/2-3-Caractéristique physico-chimiques de matériaux brut et charbon actif.....	21
II/2-3-1-La porosité.....	21
II/2-3-2-La masse volumique apparent.....	21
II/2-3-3-La masse volumique réelle.....	21
II/2-3-4-Taux d'humidité.....	21
II/2-3-5-pH des charbons.....	22
II/2-3-6-Le pH de point de charge nulle (pH <sub>PZC</sub> ).....	22
II/2-3-7-Indice d'iode.....	22
II/2-3-8-La caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	23
II/2-4-Application à l'adsorption.....	23
II/2-4-1-Présentation de colorant.....	23
II/2-4-2-Analyse quantitative.....	24
II/2-3-8-La caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	23
II/2-4-Application à l'adsorption.....	23
II/2-4-1-Présentation de colorant.....	23
II/2-4-2-Analyse quantitative.....	24

### *Chapitre III : Résultats et discussions*

III/1- Résultats des caractéristiques physicochimiques de l'adsorbant CA et matériaux brut.....	27
III/1-1- L'humidité, la masse volumique apparente, la masse volumique réelle et porosité.....	27
III/1-2- pH d'équilibre et pH isoélectrique pH <sub>PZC</sub> .....	27
III/1-3- Détermination de l'Indice d'iode.....	28
III/1-4- La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier..	28
III/2-Etude des paramètres influençant sur l'adsorption des BM sur charbon actif...	30
III/2-1- Effet du temps de contact.....	30
III/2-2-Effet de la masse du charbon actif.....	31
III/2-3-Effet du pH.....	32
III/2-4-L'effet de la concentration initiale du BM.....	33
III/3-Modélisation des Isothermes d'adsorption du BM.....	34
III/3-1-Isothermes simples d'adsorption.....	34
III/3-2-Application du modèles de Freundlich.....	34
III/3-3-Application du modèles de Langmuir.....	36
<i>Conclusion générale</i> .....	38
<i>Références bibliographiques</i> .....	39
<i>Annexe</i>	



*Introduction*  
*générale*

## ***Introduction générale***

Le palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) joue un rôle économique, social et écologique très important pour les populations des régions arides et semi-arides. Il est directement ou indirectement source de vie, par la production des dattes et par les divers usages de ses sous produits au profit des oasis et de leurs cheptels . En Algérie les cultivars de dattes sont nombreux et sont estimés à plus de 900 .Ces ressources génétiques sont très mal exploitées à l'exception de Deglet Nour et à degré moindre, Ghars, Degla Beida et Mech Degla qui présentent une importance économique majeure .

Les noyaux comme sous-produits sont dans la plupart des pays producteurs de dattes jetés ou partiellement incorporés dans l'alimentation animale. Leur valorisation dans l'alimentation humaine reste très faiblement explorée en dehors de quelques applications traditionnelles .Les noyaux des dattes renferment des composants extractibles à valeur ajoutée élevée. Ils sont aussi riches en protéines, fibres alimentaires, composés phénoliques, antioxydants et peuvent être utilisés pour l'amélioration de la valeur nutritionnelle des produits incorporés[1].

L'objectif de notre projet est la valorisation de sous produits de palmiers dattiers (noix de datte) et contribuer à la préparation du matériau adsorbant. Ces matériaux peuvent être utilisés dans le traitement de l'eau et l'élimination des polluants de toutes sortes.

L'intérêt de ce projet provient de deux manières, dans la première étape, nous voulons éliminer ces déchets, et dans la deuxième étape, nous allons traiter ces fibres pour obtenir des matériaux à valeur ajoutée (c'est la préparation des bio-sorbants ou bien des adsorbants). Ainsi, notre travail comporte trois chapitres :

Le premier chapitre: Des généralités sur le phénomène d'adsorption et expose quelques modèles d'isothermes d'adsorption, les adsorbants et le charbon actif.

Deuxième chapitre, traite de la préparation et la caractérisation de charbon fabriqué à partir des noyaux de dattes.

Le dernier chapitre regroupe les caractérisations physicochimique de charbon actif préparé et les résultats des essais d'optimisation de l'adsorption de colorant cationique (bleu de méthylène) sur le charbon actif synthétisé avec une discussion globale.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

*Chapitre I:*  
*Généralité sur*  
*l'adsorption et*  
*les matériaux*  
*adsorbants*

## **Chapitre I: Généralité sur l'adsorption et les matériaux adsorbants**

### **Introduction:**

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

### **I/1-Généralité sur l'adsorption:**

#### **I/1-1-Définition de l'adsorption:**

L'**adsorption** est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le mot **adsorption** indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot **absorption** qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide. Le solide est alors appelé **adsorbant** et le fluide susceptible d'être retenu à la surface du solide est l'**adsorbable**. La **désorption** est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide. Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et le fluide adsorbable et conduisent traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption : l'**adsorption physique** (ou physisorption) et l'**adsorption chimique** (ou chimisorption)[2].

#### **I/1-2-Les types d'adsorption:**

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

**I/1-2-1-L'adsorption chimique (ou chimisorption):**

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [3].

**I/1-2-2-L'adsorption physique (ou physisorption):**

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide. il peut s'agir :

- A. D'interaction ou de répulsion entre espèces chargées,
- B. D'interaction entre dipôles,
- C. D'interaction de type *Van Der Waals*,
- D. Des liaisons hydrogène,

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [4].

**Tableau ( I.1):** Distinction entre l'adsorption physique et chimique [5].

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
Temperature du processus	Relativement basse	Plus élevée
chaleur d'adsorption	5 kcal/mol environ	10 kcal/mol environ
liaisons	Physique Van Der Waals	Chimiques
Cinétique	Rpide, reversible	Lent, irreversible
specificitié	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Desorption	Facile	Difficile
Couche formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

**I/1-3- Les facteurs influençant l'adsorption:**

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [6]:

**A. Surface spécifique :**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [7].

**B. Porosité :**

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [8].

**C. Nature de l'adsorbât :**

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : Les composées aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

L'introduction, dans le composés du group hydroxyle, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [9].

**D. Nature et choix de l'adsorbant :**

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre paramètres essentiels qui sont : la distribution de la taille des particules, le facteur de forme, la distribution de la taille des pores et la surface spécifique [8].

**E. Polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire [10].

**F. pH :**

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre mieux adsorbée qu' une autre chargée [11].

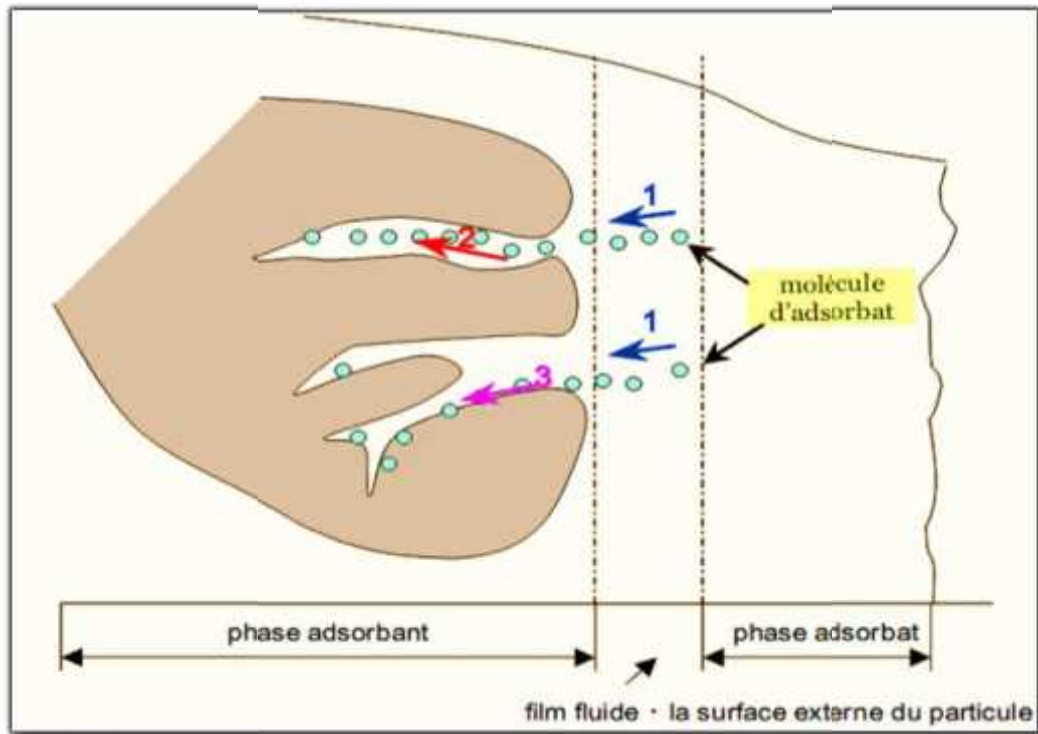
### G. Température :

Les processus de l'adsorption que ne se compliquent pas par des réaction chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'on une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [9].

#### I/1-4 -Le mécanisme d'adsorption:

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (*Figure I.1*) .



**Figure( I.1):** Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide

1-diffusion externe 2- diffusion interne (dans les pores ) 3- migration en surface[5].

**A.** Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

**B.** Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

C. Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également un contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant[12].

### **I/1-5- Isothermes d'adsorption:**

Le phénomène d'adsorption, quand il correspond à un état d'équilibre (cas de la physisorption mais nécessairement de la chimisorption), est généralement présenté par une courbe d'isotherme d'adsorption (ou isotherme). L'isotherme est une courbe qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration du soluté adsorbable en solution  $C_e$  (mg/L), à une température constante [10]. Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en ( $\mu\text{moles}$ ,  $\mu\text{g}$  ou  $\text{mg}$ ) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \left[ \frac{(C_0 - C_e)}{m} \right] \times V \dots\dots\dots(I.1)$$

Avec,

$q_e$  : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_e$  : concentrations à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

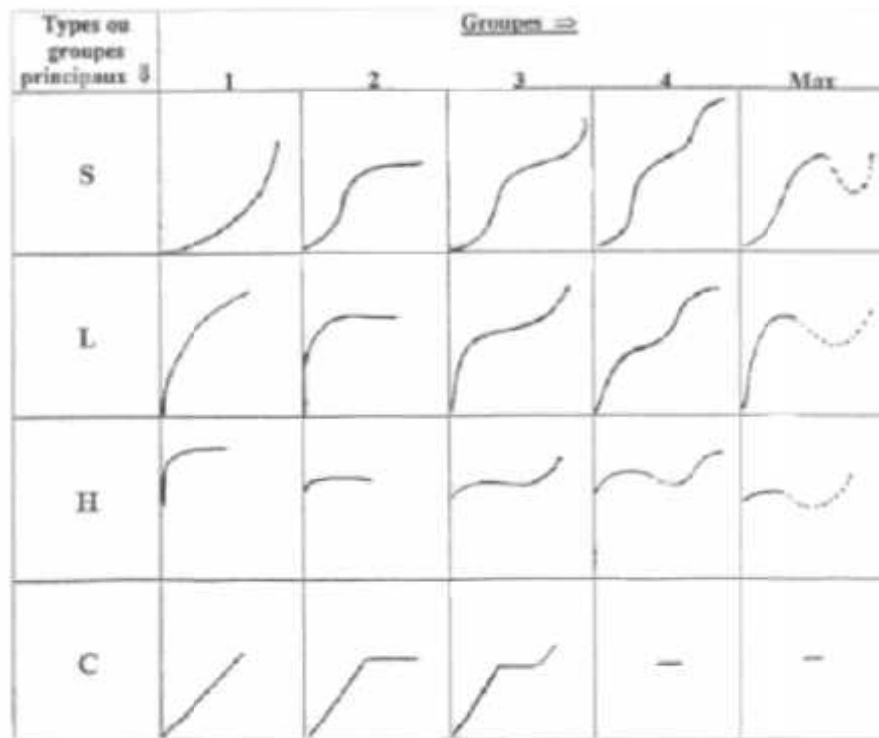
$V$  : volume de l'adsorbat (L)

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

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de ( $q_e$ ) en fonction de ( $C_e$ ) [13].

### **I/1-5-1-Classification des isothermes d'adsorption:**

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La (**Figure I.2**) illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure( I . 2):** Principaux types d'adsorption [13]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- A.** Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- B.** Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- C.** L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- D.** Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [14].

➤ **Classe S :**

Les isothermes de cette classe présentent une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est du aux molécules qui s'attirent par des forces de *Van Der Waals* et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [5].

➤ **Classe L :**

Le modèle de Langmuir « *standard* », indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue

lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [15].

➤ **Classe H :**

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, souvent observé pour des solutés absorbés sous forme de micelles. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale [16].

➤ **Classe C:**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [13].

**I/1-6-Modélisation de l'équation d'adsorption:**

**I/1-6-1-Isotherme de Langmuir :**

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. S'il fut tout d'abord mis en place sur la base de considérations cinétiques (égalité des vitesses d'adsorption et de désorption) [17].

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- A. L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'un monocouche ;
- B. Tous les sites d'adsorption énergétiquement équivalents et la surface est uniforme ;
- C. Une seule molécule peut s'adsorber par un site ;
- D. Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [18].

A l'équilibre on a la relation suivante :

$$q_e = \left[ \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e} \right] \dots\dots\dots(I.2)$$

Dont la meilleure linéarisation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{a C_e} \dots\dots\dots(I.3)$$

Où

$C_e$  : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : Capacité maximum d'adsorption (mg/g).

$a$  : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg) [19].

### I/1-6-2-Isotherme de Freundlich :

Ce modèle postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique [20]. L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique (I.4).

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots(I.4)$$

$K_F$  ( $L.g^{-1}$ ) et  $n$  sont des constantes associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbât vis-à-vis de l'adsorbant qu'il faut évaluer pour chaque température par le tracé du graphe  $\ln q_e = f(\ln C_e)$ . L'équation de Freundlich (I.5) sous sa forme logarithmique est plus utile[8].

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \dots\dots\dots(I.5)$$

### I/1-7- La Cinétique d'adsorption:

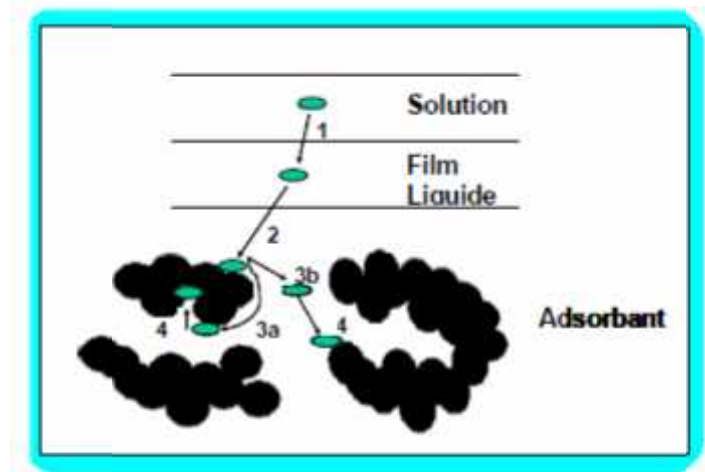
La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus [21] :

**A. 1<sup>ère</sup> étape :** (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

**B. 2<sup>ème</sup> étape :** (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert  $K_f$ ).

**C. 3<sup>ème</sup> étape :** la diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbât peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_f$ ), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_s$ ).

**D. 4<sup>ème</sup> étape : l'adsorption [22].**

**Figure (I. 3) :** Les étapes de la cinétique d'adsorption

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique. De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbant et des conditions extérieures. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés [12].

**I/1-8- Domaine d'application de l'adsorption:**

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

- A. La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- B. 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, voire une toxicité;
- C. La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange [23].

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;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;

- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse [24].

## I/2-Généralité sur les matériaux adsorbants:

### I/2-1- Définition d'un adsorbant :

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  et jusqu'à ou plus de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité adsorbé par unité de masse d'adsorbant) [17].

### I/2-2- Principaux types d'adsorbants:

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau (I.2).

**Tableau( I.2):** Principales caractéristiques physiques des adsorbants [25].

<i>Adsorbant</i>	<i>Surface spécifique (<math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</i>	<i>Taille des pores (nm)</i>	<i>Porosité interne</i>	<i>Masse volumique apparente (<math>\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}</math>)</i>
<i>Charbons actifs</i>	400 à 2 000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
<i>Tamis moléculaires carbonés</i>	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5	500 à 700
<i>Zéolites</i>	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
<i>Gels de silice</i>	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
<i>Alumines actives</i>	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
<i>Adsorbants à base de polymère</i>	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

### I/2-3-Les propriétés physiques des adsorbants :

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- A. Porosité interne ;
- B. Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac;
- C. Masse volumique apparente de la couche en vrac ;

D. Masse volumique de la particule ;

E. Masse volumique vraie;

F. Surface spécifique des pores;

G. Rayon moyen des pores;

H. Capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais [16].

#### **I/2-4- Le charbon actif comme adsorbant:**

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée ( $700-1500m^2/g$ ) et une porosité également très élevée [26]. Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC) donne la définition suivante pour le charbon actif : « c'est un produit carbone noire insoluble, sans odeur ni saveur, doté d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne » [27].

#### **I/2-4-1-Préparation du charbon actif:**

La préparation d'un charbon actif comprend les deux étapes suivantes :

##### **A. La carbonisation:**

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre  $400$  et  $1000^\circ C$ . Les hétéro atomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé[28].

##### **B. L'activation:**

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique [29].

##### **➤ L'activation physique :**

Consiste en une oxydation thermique d'un charbon à une température variant entre  $300^\circ C$  et  $1000^\circ C$  en présence de l'oxygène, du gaz carbonique ou de la vapeur d'eau. Ce traitement est relativement long et peut durer de  $10$  à  $48 h$  et même plus [30].

➤ **L'activation chimique :**

L'activation chimique est généralement réalisée en plusieurs étapes mais elle ne comporte qu'un seul traitement thermique. Dans un premier temps, il s'agit de mettre en contact l'agent activant et la matière première, les agents oxydants les plus utilisés sont l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), la potasse ( $KOH$ ) et le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) [3]. Favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans l'activation physique. Après réaction, le matériau est lavé abondamment à l'eau afin d'éliminer toute trace d'agent chimique restant. Le traitement des précurseurs par cet agent activant améliore le développement de la structure poreuse [11].

**I/2-4-2-Types de charbon actif :**

Ils se présentent sous Deux formes selon les applications :

**A. Charbon actif en poudre (CAP) :**

Dans ce cas, la granulométrie maximale est fixée en pratique à 0,2 mm. Ce type de charbon actif est surtout destiné aux traitements des composés en phase gazeuse. Les traitements en phase aqueuse s'opèrent en incorporant continuellement le CAP et des agents flocculants au liquide à traiter puis les maintenir en contact sous une bonne agitation pendant 15 à 60 minutes. La dose à employer est variable et doit être déterminée par des essais en laboratoire [31].

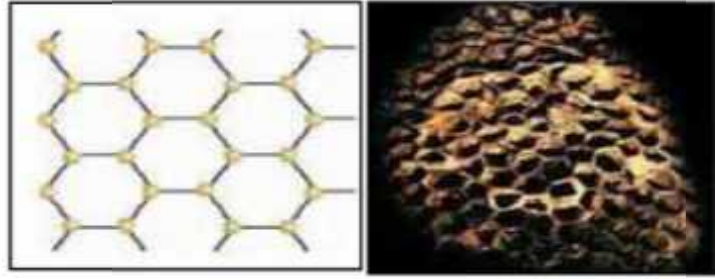
**B. Charbon actif en grain (CAG) :**

Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 -10 mm. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique [32].

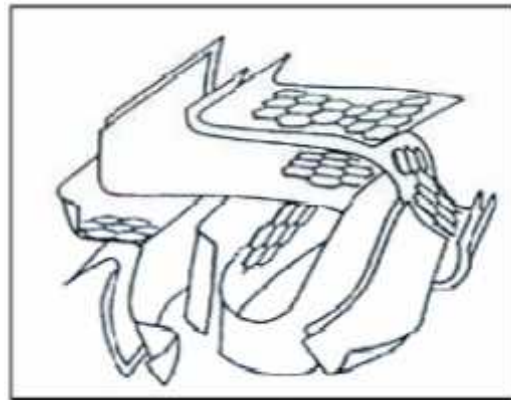
**I/2-4-3-Structure et texture du charbon actif :**

**A. Structure du charbon actif :**

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (**Figure I.4**). Le nuage d'électrons délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (**Figure I.4**) [33].



**Figure (I.4):** Une feuille de graphène [19]



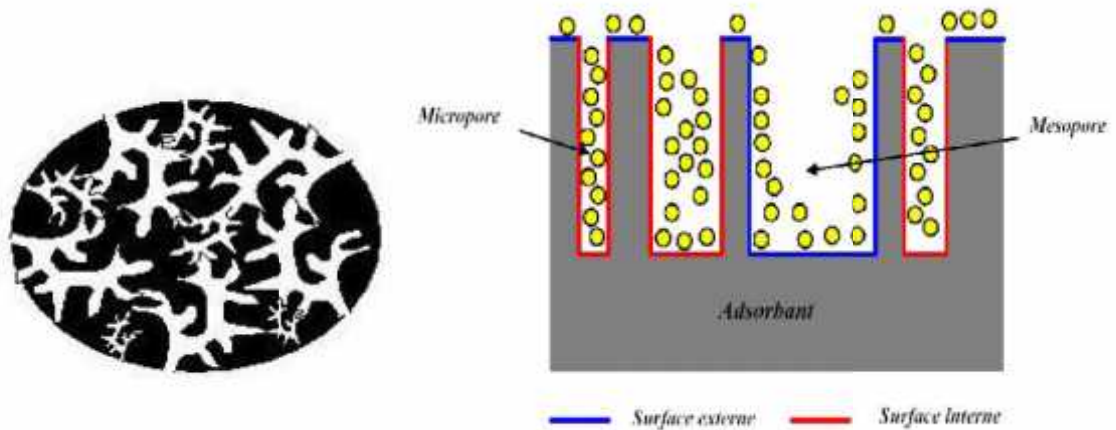
**Figure (I.5):** Représentation schématique des microstructures du charbon actif [33]

### B. Texture du charbon actif :

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores il s'agit des [22] :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- Mésopores : largeur entre 2 nm et 50 nm.
- Macropores : largeur supérieure à 50 nm [34].

Les micropores composent la plus grande partie de la surface interne d'un CA, et ils sont responsables d'environ 90 à 95 % de la surface totale. Dans un charbon majoritairement microporeux utilisé en traitement de l'eau, la surface spécifique est distribuée de la façon suivante : environ  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  dans les micropores, de 10 à  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  dans les mésopores et  $< 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  dans les macropores [35].



**Figure( I.6) :** Vue schématique d'un grain de charbon actif [27]

#### I/2-4-4-Utilisation du charbon actif :

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés :

- A. Séparation de composés minéraux et organiques,
- B. Purification d'effluents liquides et gazeux par extraction de polluants,
- C. Traitement des odeurs, décoloration, récupération de métaux précieux, l'or en particulier... En médecine [36],
- D. Synthèse chimique et craquage catalytique: le charbon actif peut agir comme catalyseur ou comme support des catalyseurs à base de métaux précieux,
- E. Support bactérien: ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie aux traitements des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées [27].

*Chapitre II:*  
*Matériels et*  
*méthodes*

## Chapitre II: Matériel et Méthode

### Introduction

Ce chapitre, est consacré à la préparation de charbon actif à partir des noix de datte et sa caractérisation, ainsi comme le taux de humidité, porosité, la masse volumique apparente, la masse volumique réel, indice du iode, essai du bleu méthylène.....etc.

### II/1- Matériel:

#### II/1-1- Petite Matériel:

A. Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, béchers, pipettes, entonnoirs, éprouvettes, tubes à essai, flacons...etc.

B. Papier filtre.

#### II/1-2-Appareillage:

A. Spectrophotomètre UV-Visible 1800 (SHIMADZO) piloté par un ordinateur.

B. Agitateur magnétique chauffant type ZELP.

C. Une étuve type BINDER (maximum 400 °C ).

D. pH mètre, type CONSERT(multé paramètre analysé).

E. Spectrophotomètre Infrarouge FTIR – de marque PERKIN ELMER PYE UNICAM.SP3-300.

F. Une Balance analytique type EHAIS.

G. Tamiseur à effet 3-D type AS200 basic.

H. Broyeur mixeur waring Blendoe.

I. Four à moufles type LM 312.06.

#### II/1-3-Produits utilisés:

A. Acide chlorhydrique HCl ( 35-37% ).

B. Hydroxyde de sodium NaOH.

C. Methanol CH<sub>3</sub>OH ( = 0,791g/cm<sup>3</sup> ).

D. Solution d'iode (0,02M).

E. Sodium thiosulfate pentahydrate Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>5H<sub>2</sub>O.

F. Bleu de méthylène.

G. Acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%).

## II/2- Méthode:

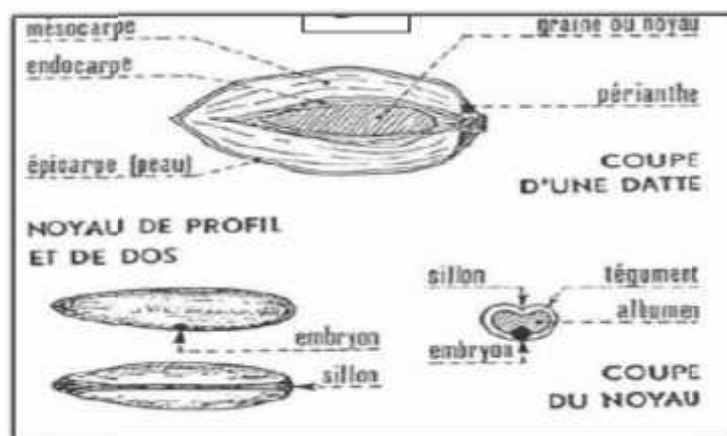
### II/2-1-Origine de noyaux de dattes :

Le palmier dattier a été dénommé **phœnix dactylifera** par Linné en 1734. **Phoenix** provient du latin **phœnix** qui signifie dattier chez les phéniciens et **dactylifera** dérive du grec **daktulos** qui veut dire doigt, allusion faite à la forme du fruit. Le dattier est nommé **Nakhla** ou **tamr** en arabe, **Date palm** en anglais, **Dattel palme** en allemand, **Palmera datilera** en espagnole et **afar** en Somalie [30].

**Tableau (II.1) :** Composition du noyau [37].

<i>Eléments</i>	<i>Teneur (%)</i>
<i>Eau</i>	6.46-7.7
<i>Huiles</i>	8.49-8.8
<i>Protéines</i>	5.22
<i>Glucides</i>	62.51
<i>Fibres</i>	16.2
<i>Cendres</i>	1.12

Les noyaux de dattes ont été récoltés dans la région d'El-Oued. L'Algérie (*Sud Est d'Algérie*), on a choisi variétés (les plus disponibles), la variété Ghars (G).



**Figure (II.1) :** Datte et noyau du palmier dattier [38]

**II/2-2-Préparation des charbons actifs:**

**II/2-2-1-Traitement des noix :** Le traitement des noix comporte 4 étapes physiques qui sont: le lavage, le séchage, le broyage et finalement le tamisage.



**Figure (II.2) :** Noyaux de dattes brutes

**A. Lavage :** Les noix sont laissées bouillir dans l'eau distillée pendant 20 minutes. Cette opération est répétée cinq (05) fois.

**B. Séchage :** Le séchage des matériaux a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, à une température de 130 °C pendant 24 heures [24].

**C. Broyage :** Les noix sont broyées pour d'obtenir des matériaux homogènes, broyés à l'aide du broyeur de type *mixeur waring Blendoe*.



**Figure( II.3):** Poudre des noyaux de dattes

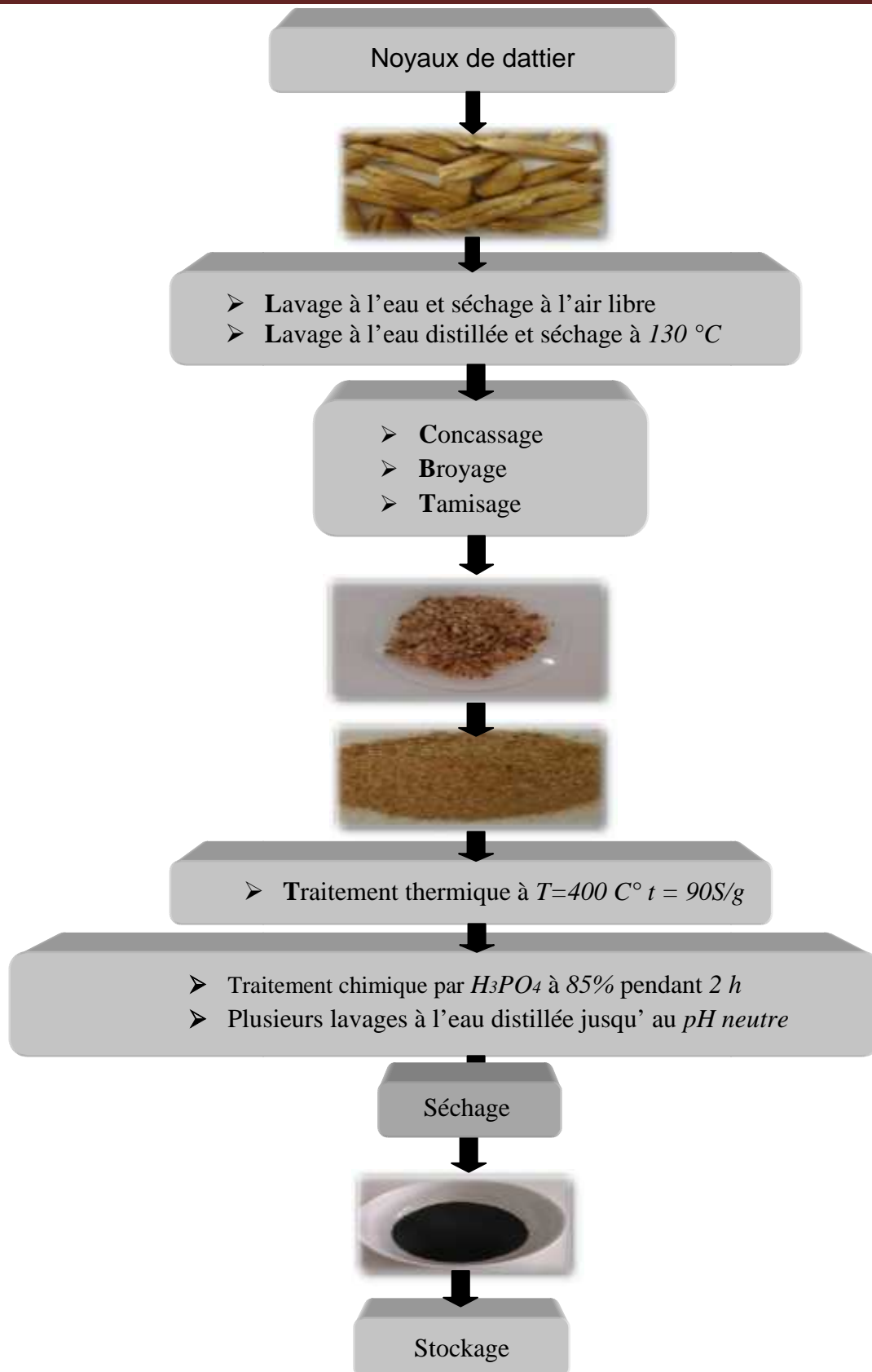
**D. Tamisage :** Les tamisées des matériaux pour ne retenir que la fraction comprise entre 0,5 et 1 mm, par tamiseur à effet 3-D type AS200 basic.

**II/2-2-2-Carbonisation (ou pyrolyse) :**

Cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé à une température de 400°C dans un four à moufle pendant une durée de carbonisation dépend éventuellement de la quantité de matière employée et est de l'ordre de 90 secondes par gramme de noix sèches. Le charbon active obtenus ont été carbonisés et tamisés pour obtenu a montré que le diamètre de ses particules est compris entre 0.5 et 1 mm.

**II/2-2-3-Activation chimique du charbon :**

Les noix carbonisées (10g) sont imprégnées à température ambiante avec les solutions des agents d'activation (3.5 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 96.5 ml eau distillé) durant 2 heures. Une fois filtrés les charbons activés sont lavés à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un *pH* neutre puis séchés à l'étuve à une température de 120 °C pendant 24 heures. Les charbons actifs obtenus sont conservés dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'au moment de l'emploi.



**Figure (II.4):** Protocole de préparation de charbon actif

**II/2-3-Caractéristique physico-chimiques de matériaux brut et charbon actif :**

Les matériaux brut et charbon actif a été caractérisé dans paramètres sont déterminés :

**II/2-3-1-La porosité :**

La mesure de la porosité consiste à mettre dans une éprouvette, une masse de charbon actif  $m_1$  équivalente à un volume  $V_1$  de 1ml à laquelle est ajouté du méthanol jusqu'à atteindre, un volume totale  $V_{total}$  de 2ml correspondant à une masse totale  $m_t$ .

La porosité est calculée au moyen de l'équation suivante :

$$\rho' (\%) = \left[ \left( \frac{m_t - m_1}{\rho_{\text{méthanol}}} \right) - V_2 \right] / V_T \times 100 \dots\dots\dots(II.1)$$

$$V_2 = V_{total} - V_1 = 1ml$$

$\rho_{\text{méthanol}}$  : Masse volumique du méthanol [30].

$\rho'$  : La porosité.

**II/2-3-2-La masse volumique apparente  $\rho_a$  ( $g/cm^3$ ) :**

Cette grandeur est mesurée en disposant dans une éprouvette graduée, une masse d'un charbon actif  $m_c$  ( $g$ ) jusqu'à occuper un volume  $V_T$  ( $cm^3$ ). Une fois pesée la masse volumique apparente est calculée par l'équation suivante [30] :

$$\rho_a = \frac{m_c}{V_T} \dots\dots\dots(II.2)$$

**II/2-3-3-La masse volumique réelle  $\rho_R$  ( $g / cm^3$ ) :**

Connaissant la masse volumique apparente et la porosité, la densité réelle est calculée comme suit [30] :

$$\rho_R = \frac{\rho_a}{(1 - \rho')} \dots\dots\dots(II.3)$$

**II/2-3-4-Taux d'humidité :**

Représente la quantité d'eau physiquement liée au charbon actif. La valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse [39]. On a placé une masse (5g) du charbon et (3g) du brut dans l'étuve à 105 °C pendant une heure. A sa sortie de l'étuve, on le met pendant 30 minutes dans un dessiccateur et on le repesé. L'humidité ( $H$  en % massique) est donnée alors par la formule suivante [21]:

$$H(\%) = \left( \frac{m_0 - m_f}{m_0} \right) \times 100 \dots\dots\dots(II.4)$$

### II/2-3-5-pH des charbons:

Le pH de charbon actif a été mesuré dans une suspension d'eau distillée 1L de 1 g d'adsorbant; on laisse le mélange au repos pendant 24 heure, puis on mesure son  $pH$  à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante. L'opération est répétée trois fois afin d'avoir un  $pH$  moyen [21].

### II/2-3-6-Le pH de point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) :

C'est le  $pH$  de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle [40]. Pour déterminer le  $pH_{pzc}$  est de placer 50ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le  $pH$  de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de  $NaOH$  ou  $HCl$  (0.1M) . On ajoute ensuite à chaque flacon 50mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le  $pH$  final est alors déterminé[33]. Le  $pH_{pzc}$  est le point où la courbe  $pH_{final} = f(pH_{initial})$  intercepte la ligne  $pH_{final} = pH_{initial}$  [35].

### II/2-3-7-Indice d'iode :

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide , donnant une indication sur la microporosité de charbon actifs [41]. Dans un bécher de 100 ml, on pèse environ  $m = 0.2g$  de charbon préalablement étuvé à 110 °C pendant 24 h. On ajoute à la pipette 20 ml de la solution d'iode à 0,02 N et on agite pendant 4 à 5 min. On filtre le mélange sur papier filtre et on prélève 10 ml du filtrat que l'on met dans un erlenmeyer. A partir de la burette, on verse du thiosulfate de sodium dans l'erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'à la décoloration totale de la solution; soit  $V_n$  le volume en ml de thiosulfate juste nécessaire.

La quantité d'iode adsorbée ( $mg / g$ ) est donné par la relation suivante[32]:

$$Q_{I_2} = \frac{\left[ C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] * M_{I_2} * V_{abs}}{m_{CA}} \dots\dots\dots(II.5)$$

$V_n$  : Le volume de thiosulfate de sodium (en ml).

$C_n$  : La concentration de thiosulfate de sodium (0,1mol /l).

$C_0$  : La concentration de la solution initiale d'iode (0,02mol/l).

$V_{I_2}$  : Le volume d'iode dosé (10ml).

$M_{I_2}$  : La masse molaire de l'iode (253,81 g/mol).

$V_{abs}$  : Le volume d'adsorption (20ml).

$m_{CA}$  : Masse de charbon actif (en g).

### II/2-3-8-La caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer les fonctions principales de l'adsorbant, Le spectromètre utilisé est de marque «PERKIN ELMER PYE UNICAM.SP3-300» piloté par un micro-ordinateur. Des études par spectroscopie-infrarouge (en transmission) des charbons actifs ont été effectuées sur un spectromètre FT-IR (nombre d'onde compris entre 450 et 4000  $cm^{-1}$ ) Des pastilles constituées d'un mélange de charbon actif et de bromure de potassium (KBr).



**Figure (II.5):** La spectromètre infrarouge

### II/2-4-Application à l'adsorption :

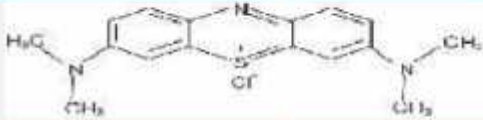
Examen de l'adsorption, sur le charbon actif, d'un certain nombre de micropolluants organiques susceptibles de polluer les eaux. Comme le bleu de méthylène a été également étudié.

#### II/2-4-1-Présentation de colorant:

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

organique appartenant à la famille des Xanthines [6]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organique de taille moyenne.

**Tableau (II.2) :** Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène[12].

Caractéristique	Résultats
Structure	
Masse Molaire	319,85 g.mol <sup>-1</sup>
Solubilité dans l'eau	Élevée
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible

#### II/2-4-2- Analyse quantitative :

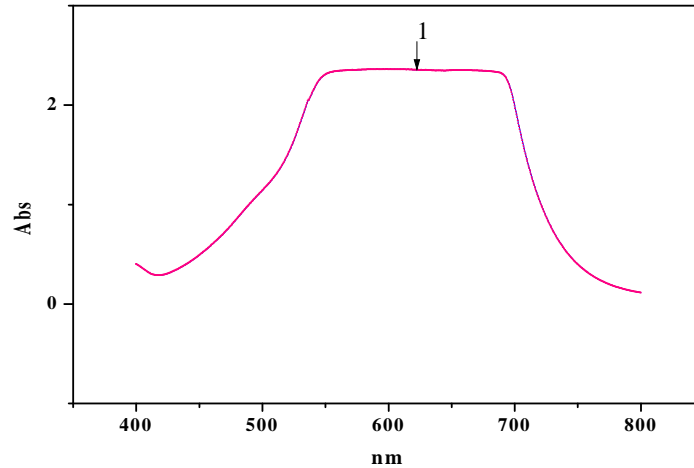
Le spectromètre UV-Visible que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre " 1800 (SHIMADZO)" piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm[19].



**Figure (II.6):** La spectromètre UV-Visible

#### A. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{max}$ ) :

La détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption(  $\lambda_{max}$  ), a été faite par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration de 100 mg/L en colorant, entre 400 et 800 nm. Ces spectres montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM (650nm).

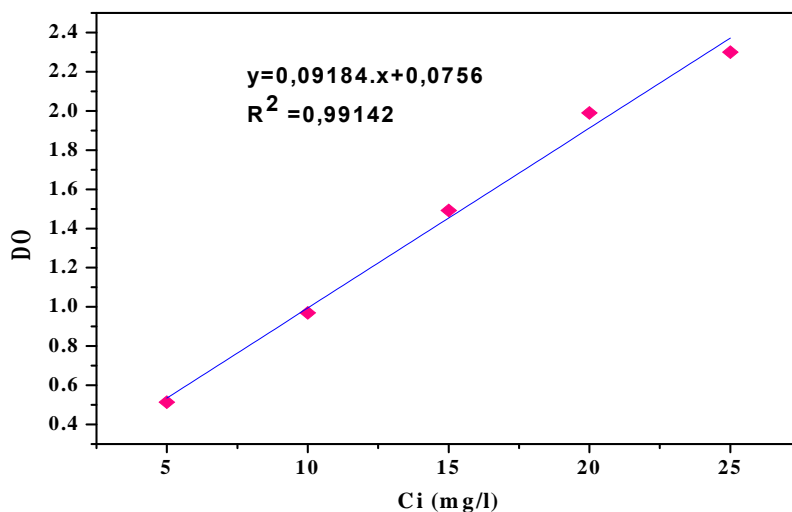


**Figure(II.7):** Spectres d'absorption en UV-visible des *BM* ( $C_{colorant}=100\text{mg/L}$ )

### B. Traçage de la courbe d'étalonnage :

Les courbes d'étalonnages ont été obtenues en mesurant par spectrophotomètre *UV-visible*, les densités optiques (*DO*) en fonction des concentrations des solutions aqueuses de *BM* compris entre 5 et 25 mg/l, afin d'établir les courbes d'étalonnage absorbance ( $DO = f(\text{concentrations en bleu de méthylène})$ ). Les données expérimentales rapportées dans la figure (II.8) indiquent la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de régression élevé ( $R^2 = 0.99142$ ). La concentration en *BM* inconnue déterminée à partir de l'équation de *Beer-Lambert* droite de régression linéaire suivante :

$$C(\text{mg.l}^{-1}) = \left[ \frac{(DO - 0.0756)}{0.09184} \right] \dots\dots\dots(II.6)$$



**Figure (II.8):** Courbe d'étalonnage du *BM* en solution aqueuse à 650nm

### C. Essais d'adsorption du BM sur charbon actif:

Cette étude fondamentale consiste à l'estimation de l'influence des certains paramètres réactionnels sur l'élimination de bleu de méthylène sur l'adsorbant charbon actif tel que :

- L'effet du temps d'agitation : l'étude de l'effet du temps d'agitation à été réalisées entre 10 minutes et 60 minutes.
- L'effet du la masse de l'adsorbant CA: la masse du CA a été variée entre 0.1 à 0.6g.
- L'effet du pH de traitement: le pH des solutions a été variée entre 2 à 10.
- L'effet de la teneur initiale de BM: ce paramètre à été étudié avec des solution à déférant concentration en BM.

A l'issue de chaque essai, l'analyse des filtrats au moyen du spectrophotomètre UV-Visible permet la détermination de la concentration résiduelle du BM étudié ( $C_e$ ).

La quantité de colorant adsorbée par unité adsorbant ( $mg$  colorant /g de biosorbant) a été calculée en fonction d'un bilan massique la concentration de colorant en utilisant l'équation [43].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \dots\dots\dots(II.7)$$

Avec,

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

$C_e$  : Concentration d'équilibre de colorant en solution ( $mg. L^{-1}$ );

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

$m$  : Masse de la bio-sorbants;

Le rendement d'élimination de colorant est calcule par équation suivant:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \dots\dots\dots(II.8)$$

*Chapitre III:*  
*RESULTATS ET*  
*DISCUSSION*

### **Chapitre III: Résultats et discussion**

#### **III/1- Résultats des caractéristiques physicochimiques de l'adsorbant CA et matériaux brut :**

##### **III/1-1-L'humidité, la masse volumique apparente, la masse volumique réelle et porosité:**

Les résultats d'analyses d'humidités, La porosité et la masse volumique apparente et réelle des matériaux brut et de charbon actif étudié sont indiqués dans le tableau (III.1).

**Tableau (III.1) :** L'humidité, La porosité et la masse volumique apparente et réelle des matériaux bruts et de charbon actif étudié.

<i>Echantillon</i>	<i>matériaux bruts</i>	<i>charbons actif</i>
<b>Porosité%</b>	13.1921	26.4412
<b>masse volumique apparente <math>a</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0.6853	0.4087
<b>masse volumique réelle <math>R</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0.7894	0.5556
<b>Humidité %</b>	1.42	0.528

**A.** La carbonisation à 400 °C a permis l'élimination de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de certains hydrocarbures légers tel que le méthane de la masse du précurseur et Un agent d'imprégnation diminue la formation des produits goudronneux et les liquides pouvant obstruer les pores et inhiber le développement de la structure poreuse du charbon actif. effet de la carbonisation et de l'activation chimique Elle s'est traduite par une réduction de la masse volumique apparente et par conséquent, une augmentation du porosités [30].

**B.** Les valeurs du taux d'humidité sont faibles ne dépassant pas les 5%; cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100 °C [24].

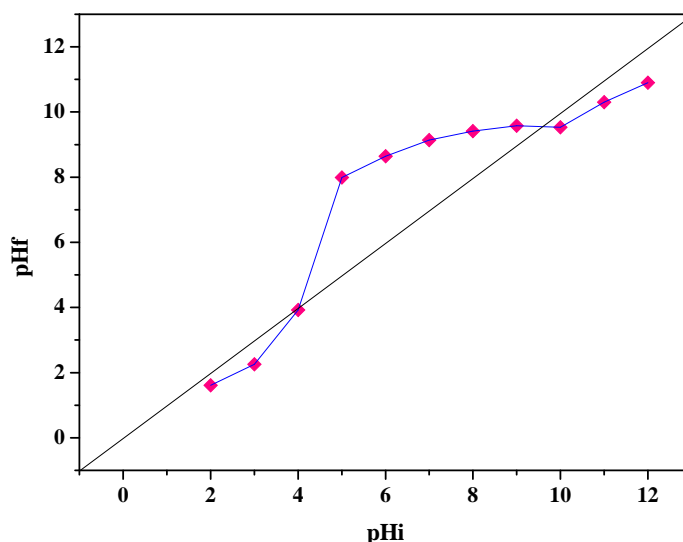
##### **III/1-2- pH d'équilibre et pH isoélectrique $pH_{pzc}$ :**

Les résultats du  $pH$  de charbon actif sont regroupés dans le tableau (III.2).

**Le tableau (III.2) :** Détermination du  $pH$  équilibre et  $pH$  isoélectrique du CA.

N° de l'essai	$pH$	$pH$ équilibre	$pH_{PZC}$
1	9.46	9.47	9.52
2	9.49		
3	9.47		

Le tableau montre que les valeurs du  $pH_{pzc}$  (figure III.1) sont du même ordre de grandeur que les  $pH$  d'équilibre. Les charbons actifs ont une surface de caractère basique, Le traitement thermique a aussi favorisé le caractère basique[40].



**Figure( III.1) :** Détermination du  $pH$  isoélectrique  $pH_{pzc}$

### **III/1-3- Détermination de l'Indice d'iode :**

Les résultats de l'indice d'iode obtenus sont :  $I_2$  (mg/g) = 418.7865 mg/g ces résultats restent comparables avec la littérature [43]  $I_2$  (mg/g) = 632mg/g et 485mg/g pour la épi de maïs, ces matériaux sont activés par  $H_3PO_4$  (1:2 w/w).

### **III/1-4- La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :**

L'analyse du spectre infrarouge des charbons actifs CA nous a permis d'identifier cinq signaux majoritaires (Figure III. 2) :

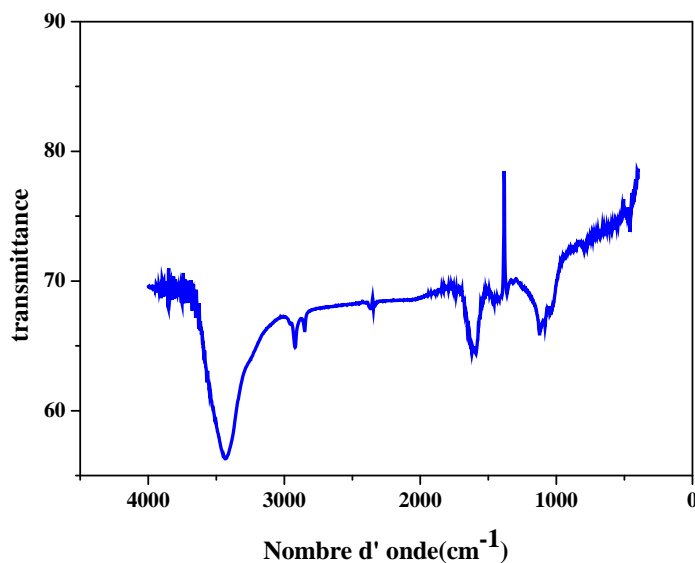
A. une large bande à  $3478\text{ cm}^{-1}$  et  $3462\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'allongement des groupements  $OH$  (de structure de la coquille et de l'eau)[44] .

B. les signaux  $2803$  et  $2893\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux liaisons **C-H** symétrique et asymétrique[45].

C. le signal  $1705\text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons **C=O** des fonctions acides carboxyliques

D. les signaux  $1583$  et  $1604\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons **C=C** de cycles aromatiques[45].

E. une large bande entre  $1000$  et  $1120\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la déformation dans le plan des **C-O** aliphatiques[44].



**Figure (III.2):** Spectre Infrarouge de charbon actif

**Le tableau (III.3):** Les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et nombre d'ondes.

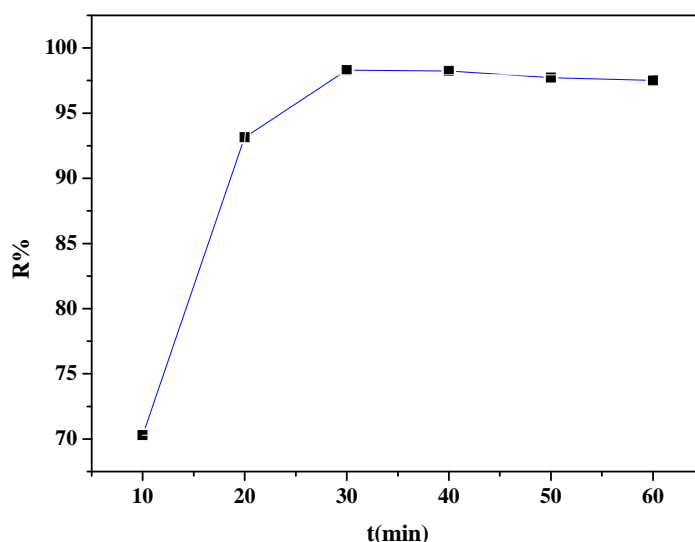
	<i>Liaison</i>	<i>Nature</i>	<i>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i>
<i>Charbon actif</i>	<i>O-H</i>	<i>Elongation</i>	<i>3 478 - 3 462</i>
	<i>C-H</i>	<i>Elongation</i>	<i>2803 - 2893</i>
	<i>C=O</i>	<i>Elongation</i>	<i>1705</i>
	<i>C=C</i>	<i>Elongation</i>	<i>1583 -1604</i>
	<i>C-O aliphatique</i>	<i>Deformation</i>	<i>1 000 - 1 120</i>

## III/2-Etude des paramètres influençant sur l'adsorption des *BM* sur charbon actif:

### III/2-1- Effet du temps de contact:

L'évolution des rendements d'élimination de *BM* en fonction du temps de contact (10, 20, 30, 40, 50, 60 minutes) est suivie pour une concentration initiale de *BM* de 15 mg/l, une masse de charbon actif en grains 0.5g, en milieu à  $pH = 7.30$ . les échantillons sont filtrés pour mesurer en fin les concentrations résiduelles du *BM* par spectrophotométrie UV-Visible à 650 nm.

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du *BM* sur le *CA* sont montrés dans le tableau (03) en annexe et le courbe sont présentée dans la figure (III.3).



**Figure( III.3) :** Influence du temps de contact sur l'adsorption du *BM* sur les *CA*  
à : ( $m=0.5g$ ,  $pH= 7.30$ ,  $C_0=15mg/l$ ,  $T=24C^\circ$ ,  $V=50ml$  et  $Vit=500tr/min$ )

La figure (III.3), représentant l'évolution du rendement d'élimination de colorant *BM* en fonction du temps met en évidence deux parties :

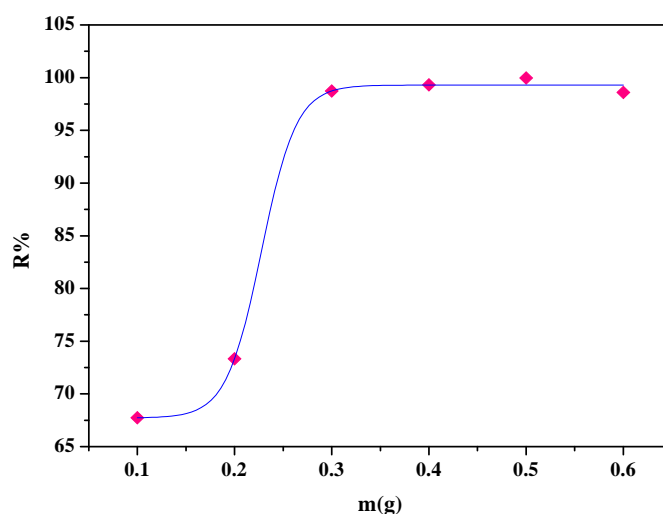
La première partie : L'adsorption est tout d'abord rapide et transitoire, Cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de la réaction, peut être interprète par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps[46].

La deuxième partie est devenue stable au bout de 30 minutes où le régime permanent est atteint peut être expliqué par la molécule elle a besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant, pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés)[33]. Les rendements d'élimination observés sont de l'ordre de 98.28%, pour une concentration en colorant de 15mg/l et un temps de contact de 30min.

### **III/2-2- Effet de la masse du charbon actif:**

Nous avons suivi l'évolution du rendement d'élimination de *BM* pour des doses variables de l'adsorbant (0.1; 0.2 ; 0.3 ; 0.4; 0.5 et 0.6 g). Les essais ont été réalisés en fixant la concentration initiale de *BM* de 15 mg/l et en milieu à  $pH = 7.30$ . Après agitation de 30 minutes les échantillons sont filtrés pour mesurer en fin les concentrations résiduelles du *BM* par spectrophotométrie UV-Visible à 650 nm.

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau (04) en annexe et la figure (III.4).



**Figure (III.4) :** Effet de la masse des CA sur l'adsorption du *BM*

à : ( $pH = 7.30$ ,  $C_0 = 15\text{mg/l}$ ,  $T = 24\text{C}^\circ$ ,  $V = 50\text{ml}$ ,  $t = 30\text{min}$  et  $Vit = 500\text{tr/min}$ )

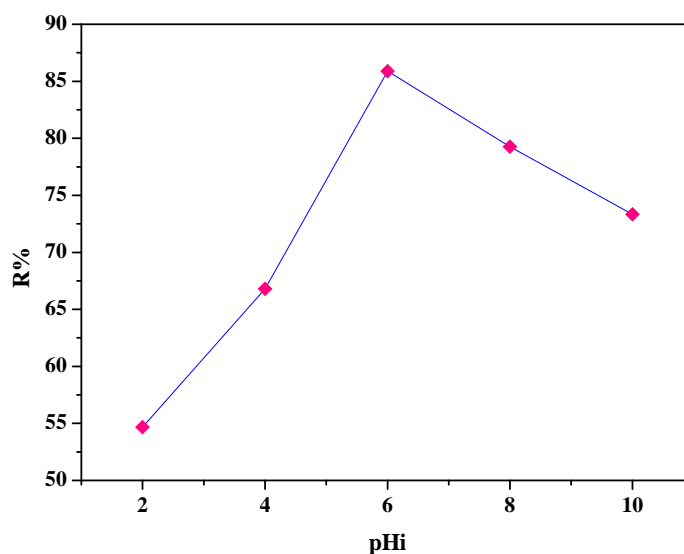
Nous observons ainsi une augmentation de l'efficacité lorsque la masse d'adsorbant introduit augmente. Pour une masse de 0.2g du charbon actif en grains, le rendement maximal atteint 73.33%, et 99.32% pour une masse de 0.4g du CA. Au delà de cette masse le taux d'adsorption est devenu stable.

Cette amélioration des rendements peut être justifiée par l'augmentation de la masse de l'adsorbant[47], augmentation la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption[33].

**III/2-3- Effet du pH:**

Dans ce cadre, l'effet de  $pH$  sur l'adsorption de  $BM$  a été étudié sur une large gamme de  $pH= 2-10$ . Avec une concentration initiale de  $15mg/L$ , une masse de l'adsorbant de  $0.5g$  et à température ambiante. Le  $pH$  de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de  $HCL (0.1N)$  ou de  $NaOH (0.1N)$ . Les mélanges sont soumis à une agitation constante pendant 30minutes. Après filtration, le filtrat est récupéré et analysé par UV-Visible.

Les résultats de l'influence du  $pH$  sur l'adsorption de  $BM$  sur charbon actif sont montrés dans le tableau (07) en annexe et les courbes sont présentées dans la figure (III.5).



**Figure (III.5) :** Effet du  $pH$  sur l'adsorption du  $BM$  sur charbon actif

à : ( $m=0.5g$ ,  $V=50ml$ ,  $T=24^{\circ}C$ ,  $C_0=15mg/l$ ,  $t=30min$  et  $vit=500 tr/min$ )

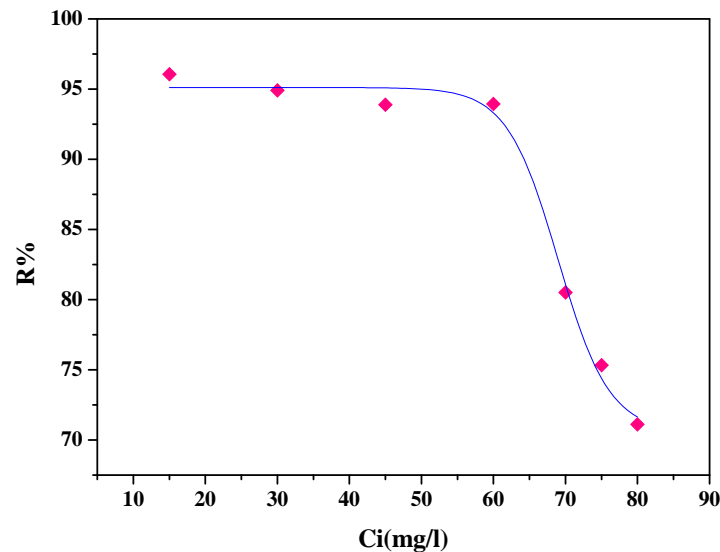
Pour  $pH=2$  on remarque une faible rendement d'élimination de  $54.66\%$ . Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du  $pH$ , la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions  $H^+$  ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au  $pH$  élevé, la concentration en  $H^+$  diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface et le rendement d'élimination du  $BM$  augmenté jusqu'à  $pH=6$  [48].

La réduction de l'élimination  $BM$  à des valeurs de  $pH$  supérieur à  $6$  peuvent être attribuée aux forces de répulsion croissantes entre la groupes fonctionnelle de surface de  $CA$  et  $BM$ , qui existe principalement sous forme d'anions[49].

**III/2-4- L'effet de la concentration initiale du BM:**

L'objet de cet essai est d'étudier l'influence de la concentration initiale de *BM* sur charbon actif. Les concentrations initiales testées sont 15 et 80mg/l, Les autres paramètres tels le masse d'adsorbant égale à 0.5g, le  $pH=6$  et temps d'agitation 30minutes.

Les résultats obtenus montrent l'influence du concentration initial du *BM* sur charbon actif sont montrés dans le tableau (08) en annexe et le courbe sont présentée dans la figure (III.6).



**Figure (III.6):** Variation des rendements d'élimination de *BM* en fonction du concentration initiale à : ( $m=0.5g$ ,  $V=50ml$ ,  $T=24^{\circ}C$ ,  $pH=6$ ,  $t=30min$  et  $vit=500 tr/min$ )

Pour des faible concentration jusque 60mg/l, on a remarqué la formation de paliers, qui indique la formation de monocouches et une saturation rapide du support suite à une meilleur diffusion des molécules du Bleu de méthylène vers les sites d'adsorption qui sont encore libres[26].

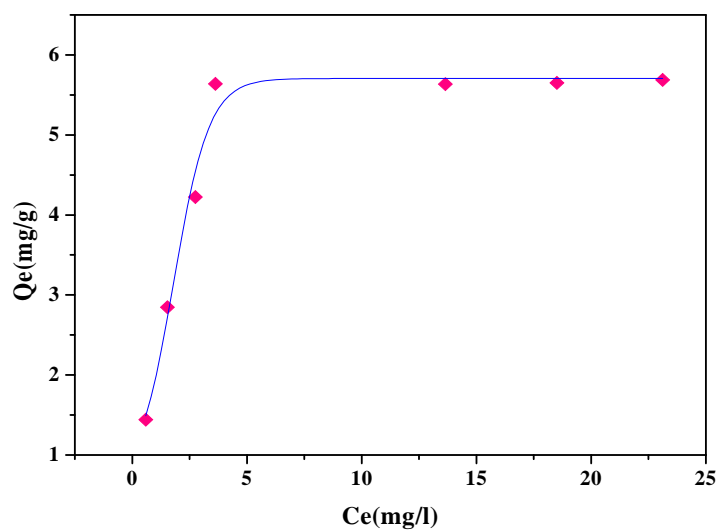
Pour des concentrations supérieur 60mg/l le rendement d' élimination du *BM* est diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en *BM*. Ce qui mene a supposer que les sites d'adsorption sur le *CA* deviennent saturée en faisant augmenter la teneur initiale en *BM* [50]. Ces résultats Semblable avec la littérature [43].

### III/2-5- Modélisation des Isothermes d'adsorption du BM :

#### III/2-5-1- Isothermes simples d'adsorption:

Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention pour les concentrations initiales ( $C_0 = 15$  à  $80$  mg/L), et identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption des ions de *BM* sur *CA*.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent dans le tableau (08) en annexe et la courbe sont présentée dans la figure (III.7), que selon la classification des isothermes d'adsorption de Giles, les isothermes sont de type *L* montrant une grande affinité entre le colorant examiné et le charbon actif [51] à une capacité maximale d'adsorption de  $5.698$  mg/g.



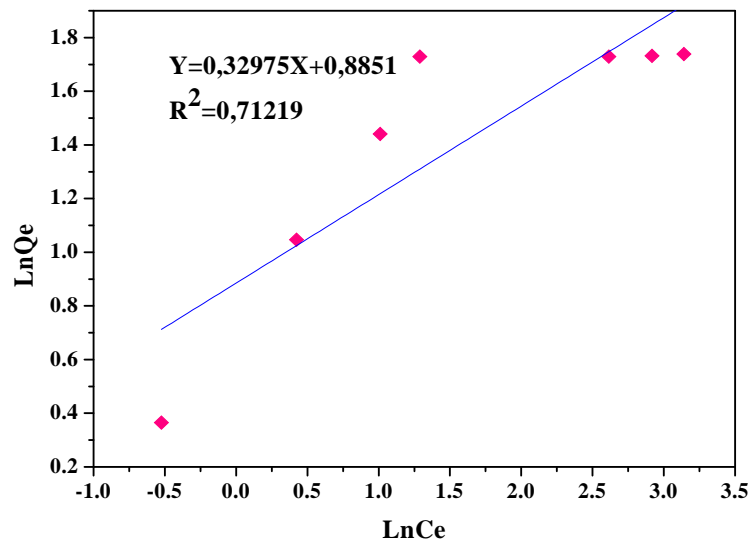
**Figure (III.7) :** Isotherme d'adsorption du *BM* sur charbon actif

à: ( $m=0.5$ g,  $V=50$ ml,  $T=24^{\circ}$ C,  $pH=6$ ,  $t=30$ min et  $vit=500$  tr/min)

Les isothermes de type *L* peuvent être expliquées par deux modèles théoriques fréquemment utilisés sont essayés à savoir les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus.

#### III/2-5-2- Application du modèles de Freundlich:

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du *BM* sur *CA* modélisés par l'équation de Freundlich linéaire  $\left(\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e\right)$  sont représentés dans le tableau (09) en annexe et la courbe sont présentée dans la figure (III.8).



**Figure (III.8) :** Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du *BM* sur *CA*

Les constantes de l'isotherme de Freundlich  $K_F$ ,  $1/n$ , les coefficients de corrélation ( $R^2$ ).

Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau (III.4).

**Tableau (III.4):** Les constantes de l'isotherme de Freundlich.

<i>Modèle de Freundlich</i>				
$K_F$ (L/mg)	$1/n$	$n$	$R^2$	Equation
2.423322	0.32975	3.03260	0.71219	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$

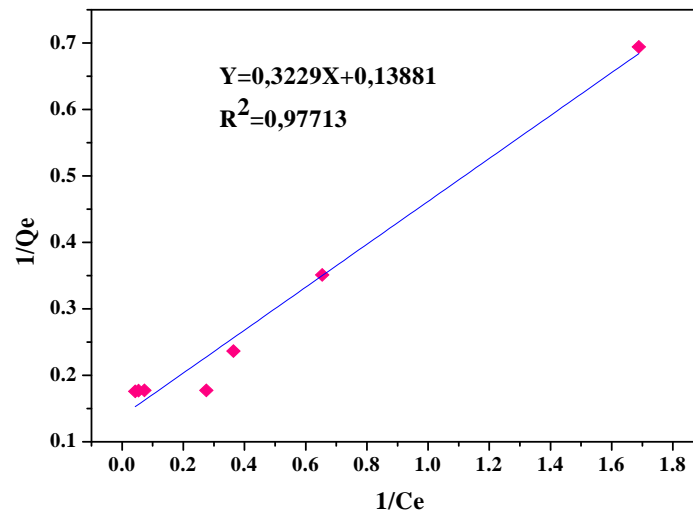
A partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans le Tableau (III.4) on observe que: Les constantes de Freundlich,  $K_F$  et  $n$  associées à la capacité d'adsorption et à l'affinité ont été déterminées, un coefficient  $K_F$  élevé, indique une bonne adsorption et une valeur de  $n$  comprise entre 1 et 10 est caractéristique d'une bonne affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant utilisé. L'adsorption du *BM* est favorable pour le *CA* car  $n > 1$  et  $K_F$  élevée [52].

Les valeurs de  $n$  de modèle de Freundlich sont supérieures de 1 ( $n > 1$ ) donc montrent que l'adsorption est favorable et physique [33].

L'adsorption de *BM* sur les *CA* obéit de façon satisfaisante au modèle de Freundlich.

### III/2-5-2- Application du modèles de Langmuir :

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du *BM* sur *CA* modélisés par l'équation de Langmuir linéaire  $\left(\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e}\right)$  sont représenté dans le tableau (09) en annexe et le courbe sont présentée dans la figure (III.9).



**Figure (III.9) :** Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du *BM* sur *CA*

#### A. Calcule de la surface spécifique:

L'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de cet adsorbant pour un soluté donné, la molécule de ce soluté devant avoir une surface acceptable. Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

Pour détermination des surfaces spécifiques  $S_{BM}$  (en  $m^2/g$ ), On peut alors déduire  $Q_m$  à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes  $\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$  [32].

La quantité maximale de *BM* adsorbé permet l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de *BM* ( $S_{BM}$ ) à partir de l'équation :

$$S_{BM} = \frac{q_m \times A_m \times 6.02 \times 10^{23}}{M_{BM}} \dots\dots\dots(III.1)$$

avec une surface moléculaire du *BM* ( $A_m$ ) de  $1,30 \text{ nm}^2$  une masse molaire ( $M_{BM}$ ) de *BM* de  $(319,853 \text{ g/mol})$ [35].

Les constantes de l'isotherme de Langmuir  $q_{max}$ ,  $b$ , les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) et aire de la surface couverte (taux de couverture) par la molécule de et bleu de méthylène. Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau (III.5).

**Tableau(III.5) :** Constantes de Langmuir d'isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les CA

<i>Modèle de Langmuir</i>				
$q_m \text{ (mg/g)}$	$a \text{ (l/mg)}$	$R^2$	<i>Equation</i>	$S_{BM} \text{ ( m}^2\text{/g)}$
7.20409	0.42989	0.97713	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e}$	17.6266

A partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans le Tableau (III.5) on observe que: les coefficients de corrélation se rapprochent de l'unité ( 1). L'adsorption de *BM* sur les charbon actif peut être décrite de façon satisfaisante par le modèle de Langmuir[52].

les adsorbats ayant une masse molaire élevé ont une faible valeur de  $q_{max}$  donc l'adsorption se fait sur des sites d'adsorption d'énergie élevée[53]. L'adsorption de *BM* sur les CA obéit de façon satisfaisante au modèle de Langmuir.

*Conclusion*  
*générale*

## Conclusion générale

L'objectif de cette étude est la préparation de matériau adsorbant(charbon actif) à partir de noyaux de datte afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination des colorants cationiques *BM* ). Les agents activant utilisés sont un acide ( $H_3PO_4$ ) .

Avant d'étudier la possibilité d'éliminer le colorant, les matériaux ont été caractérisés par : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (*IRTF*), La porosité, l'humidité, la masse volumique apparent, la masse volumique réelle, le point isoélectrique et l'indice d'iode ont été également déterminés. Les caractérisations physico-chimiques ont montré que le charbon actif à partir de noyaux de datte présentent des propriétés bien distincte.

L'étude d'essais pour élimination du *BM* sur charbon actif mené de l'ensemble des résultats obtenues:

- ✓ Nous pouvons constater que les cinétiques présentent deux étapes distinctes. La première étape est rapide tandis que la deuxième est stable. Et le temps de contact nécessaire pour obtenir un équilibre est environ une 30 minute.
- ✓ L'étude sur le charbon actif montre que l'adsorption du *BM* elle favorise le milieu neutre.
- ✓ Les résultats obtenus le isothermes de charbon actif sont de type *L* et capacité maximale d'adsorption de 5.698mg/g .
- ✓ Le isotherme d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le charbon actif est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir et modèle Freundlich.

## ***Référence bibliographique***

- [1] : **M. Khali, Z. Boussena et L. Boutekrabt**, Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre. *Nature & Technologie*. N°12 pp17(2015).
- [2] : **F.ROUQUEROL, L.LUCIANI, P.LLEWELLYN, R.DENOYEL et J.ROUQUEROL**, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'Ingénieur*, traité Analyse et Caractérisation .pp 1 050 – 5.
- [3] : **T. Ferrera de Oliveira**, Etude d'un procédé de dépollution base sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans(2011).
- [4] : **N.BARKA**, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, d'Etudes Supérieures Approfondies, Université Ibn zohr, (2014).
- [5] : **N.Yahiaoui**, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou,(2012).
- [6] : **KM. Krupka**, Understanding variation in partition coefficient, kd, Values. *Enviromental protection Agency*. (1999).
- [7] : **N.BOUGDAH**, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, (2007).
- [8] : **M.ABBAS**, Valorisation du noyaux d'abricot dans la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2015).
- [9] : **S.BENDOUCHE**, utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, diplôme de magistère, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2009).
- [10] : **M. ZAMOUCHE**, Utilisation d'un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre, pour l'enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses, diplôme de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, ( 2010).
- [11] : **Z .BELKEBIR**, Valorisation des dechets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. Diplôme de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, ( 2007).
- [12] : **S.GUESMIA**, L'adsorption des colorants (bleu de methylene et chrome III) sur la bentonite, diplôme de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, (2015).

- [13] : **A.BENALI**, Préparation des composites argile chitosane, Application a la retention des colorants, Mémoire de Master, Université Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen,( 2013).
- [14] : **C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci.** 47 pp755-765 (1974).
- [15] : **E.ERRAIS**, Réactivité de surface d' argiles naturelles Etude de l' adsorption de colorants anioniques, diplôme de Docteur, Université de Strasbourg, (2011).
- [16] : **S.ARRIS , E.CHEBIRA**, Etude expérimentale de l'élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, Mémoire de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2008).
- [17] : **M.CHENINE**, Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire master, Université Kasdi MERBAH OUARGLA, (2012).
- [18] : **M.L.SEKIRIFA**, Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes, Application au traitement d'effluent aqueux, diplôme de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2012/2013).
- [19] : **A. ABDESSEMED**, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Diplôme de magister , Université Mentouri-Constantine, ( 2009).
- [20] : **H.M.F. Freundlich**, «Over the adsorption in solution», J. Physical. Chem. N°57, pp 385-471(1906).
- [21] : **C.BOUCHelta**, Etude de l'adsorption des métaux  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$  sur charbon actif en grain, Modélisation, Diplôme de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2003).
- [22] : **N. BOUZIANE**, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Diplôme de magister en chimie, Université Mentouri-Constantine, (2007).
- [23] : **E.GUECHI**, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Diplôme de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2013) .
- [24] : **N. SEDIRA**, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2012-2013).
- [25] : **L.M. SUN, F.MEUNIER**, Adsorption Aspects théoriques, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés J 2 730 pp 3.

- [26] : **M .Jelly**, Information Chimie, N°166, pp157-171 (1977).
- [27] : **M .ZIATI**, Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement, diplôme de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2012 ).
- [28] : **M. A. SLASLI**, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, grade de Docteur, Université de Neuchâtel, (2002).
- [29] : **C. AYRAL**, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. diplôme de Doctorat, L' Université de Toulouse, (2009) .
- [30] : **N .CHAOUCH**, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, Diplôme de Doctorat, Université Hadj Lakhdar – Batna, ( 2014).
- [31] : **M. L. BA**, Adsorption de métaux lourds dans des eaux usées par des charbons actifs préparés à partir de biomasses locales. Diplôme d'ingénieur, Institut International d'Ingénierie de l' Eau et de l'Environnement, ( 2007/2008)
- [32] : **M.GUEYE**, Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. Diplôme de master , Institut International d'Ingénierie de l' Eau et de l'Environnement, (2008/2009) .
- [33] : **F.Benamraoui**, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas Setuf-1 Ufas (Algérie), ( 2014) .
- [34] : **E.Fernandez Ibañez**, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, grade de Docteur, Université de Neuchâtel, (2002).
- [35] : **A. REFFAS**, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Diplôme de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [36] : **L. MELJAC**, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées. Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Grade de docteur, Université Jean Monnet de Saint Etienne,( 2004) .
- [37] : **D. Arfa**, Suivi des caractéristiques microbiologiques et physicochimiques des jus de dattes conservés par irradiation gamma, Institut supérieur des études technologiques de Zougna, (2007/2008).
- [38] : **A. DAHER MERANEH**, Détermination du sexe chez le palmier dattier :Approches histo-cytologiques et moléculaires. Grade de docteur, L' université Montpellier II, ( 2010) .

- [39] : **J. Omlin , L. Chesaux**, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2010).
- [40] : **A.KHALFAOUI Épouse DERBAL**, Etude expérimentale de l'élimination de polluants. Organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux peaux d'Orange et de Banane, Diplôme de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2012) .
- [41] : **M.GUEYE, J.BLIN et C.BRUNSCHWIG**, Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasse locales par activation chimique avec  $H_3PO_4$ , Journées Scientifique d2iE, pp.3 (2011).
- [42] : **S. Chowdhury, P. Das Saha**, Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by a waste biomaterial: hen feathers, Appl Water Sci N° 2, pp 211(2012).
- [43] : **O. G. El-Sayed, M. M. Yehia et A. A. Asaad**, Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid, Water Resources and Industry N°7,pp.68-69 (2014).
- [44] : **M.Trachi, N.Bourfis, S. Benamara, H. Gougam**, Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère, Agron. Soc. Environ. 18(4), pp 499-500(2014).
- [45] : **I. TCHAKALA, L. Moctar BAWA, G. DJANEYE-BOUNDJOU, K. S. DONI et P. NAMBO**, Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique ( $H_3PO_4$ ) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton. J. Biol. Chem. N° 6(1) pp 465(2012).
- [46] : **N.YEDDOU MEZENNER, Z.BENSAADI, H. LAGHA, A. BENSMAILI**, Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorecalcitrants en milieu aqueux, Larhyss Journal, N°11, pp 10(2012).
- [47] : **F.BOUCHEMAL, S.ACHOUR**, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre, Larhyss Journal, , N° 06, pp87(2007).
- [48] : **F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane**, Étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un biomatériau à base de cactus (adsorption study of méthylène blue on biomaterial using cactus, J. Mater. Environ. N° 6 (2) pp 402 (2015) .
- [49] : **A. Rodriguez, J.Garcia, G. Ovejero et M.Mestanza**, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics, Journal of Hazardous Materials N°172 pp 1314 (2009).

- [50] : L .YOUCEF, A .OUAKOUAK, D .BOULANOUAR et S .ACHOUR,** Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles, Larhyss Journal, N°17, pp. 44-45 (2014) .
- [51] : M. Daoud , O. Benturki,** Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile, Revue des Energies Renouvelables SIENR'14, pp159 (2014).
- [52] : D.Ouattara KRA, N'Da Arsène KOUADIO, Grah Patrick ATHEBA, B. COULIBALY, A.N'guadi Blaise, K.GBASSI Gildas, and A.TROKOUREY,** Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (auriculiformis et mangium), International Journal of Innovation and Scientific Research Vol. 13 N° 2, pp. 550-551 (2015).
- [53] : S.BEKKOUCHE,** Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO<sub>2</sub> P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons, diplôme de Doctorat, Université Mentouri Constantine, ( 2011/2012).

# ANNEXES

## A) Les tableaux :

**Tableau (01) :** Etalonnage des solutions.

<i>Concentration(mg/l)</i>	<i>DO</i>
5	0,514
10	0,97
15	1,492
20	1,99
25	2,3

**Tableau (02) :** Détermination du point isoélectrique.

<i>pH<sub>i</sub></i>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>pH<sub>f</sub></i>	1,61	2,26	3,92	7,99	8,64	9,14	9,41	9,58	9,53	10,3	10,9

**Tableau (03) :** Influence du temps de contact sur l'adsorption du BM sur les CA.

<i>Temps(min)</i>	<i>DO</i>	<i>Ce(mg/l)</i>	<i>R%</i>
10	0,485	4,457753	70,28165
20	0,17	1,027875	93,1475
30	0,0992	0,256969	98,28688
40	0,1	0,265679	98,2288
50	0,107	0,341899	97,72067
60	0,11	0,374564	97,5029

**Tableau (04):** Effet de la masse du charbon actif.

<i>M(g)</i>	<i>DO</i>	<i>Ce</i>	<i>R%</i>
0,1	1,27	13,00523	13,29849
0,2	0,443	4,000436	73,33043
0,3	0,093	0,18946	98,73693
0,4	0,085	0,102352	99,31765
0,5	0,076	0,004355	99,97096
0,6	0,095	0,211237	98,59175

**Tableau (05):** Courbes d'étalonnage de BM pour différentes valeurs de pH.

<i>Concentration (mg/l)</i>	<i>Densité optique</i>					
	<i>pH=2</i>	<i>PH=3</i>	<i>PH=4</i>	<i>pH=5</i>	<i>PH=6</i>	<i>PH=7</i>
5	0,157	0,548	0,402	0,466	0,482	0,368
10	0,34	0,908	0,7	0,720	0,954	0,915
15	0,600	1,302	0,91	1,216	1,288	1,182
20	0,848	1,591	1,05	1,603	1,653	1,385
25	1,028	1,856	1,312	1,912	2,080	2,023

**Tableau (06) :** Suite des courbes d'étalonnage de BM pour différentes valeurs de pH.

<i>Concentration (mg/l)</i>	<i>Densité optique</i>				
	<i>pH=8</i>	<i>pH=9</i>	<i>pH=10</i>	<i>pH=11</i>	<i>pH=12</i>
5	0,396	0,439	0,375	0,317	0,156
10	0,753	0,861	0,821	0,583	0,688
15	1,206	1,234	1,124	1,070	0,945
20	1,607	1,608	1,504	1,369	1,348
25	1,857	1,901	1,817	1,693	1,655

**Tableau(07):** effet du pH sur l'adsorption du BM sur charbon actif.

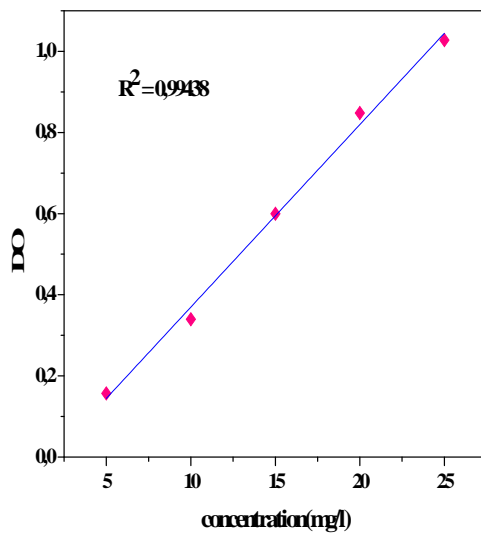
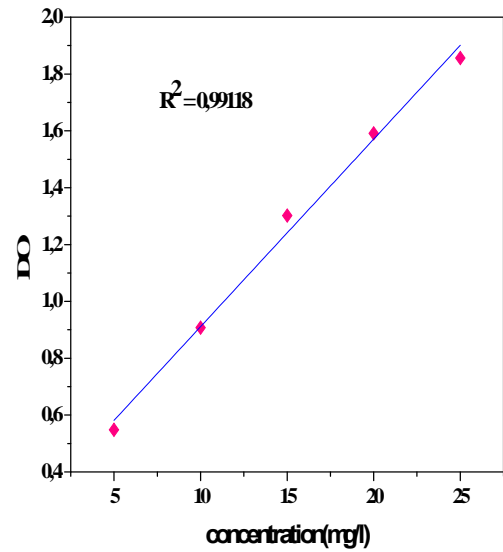
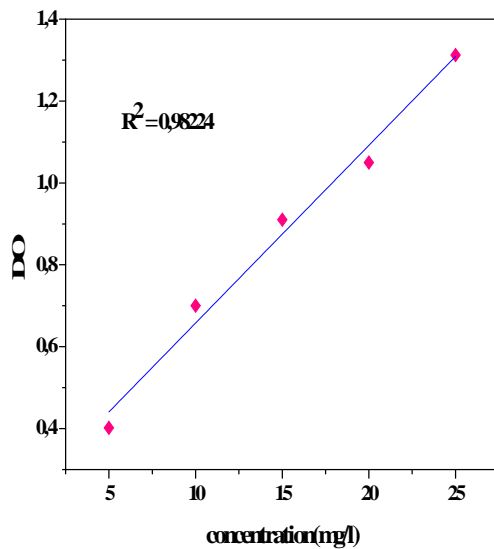
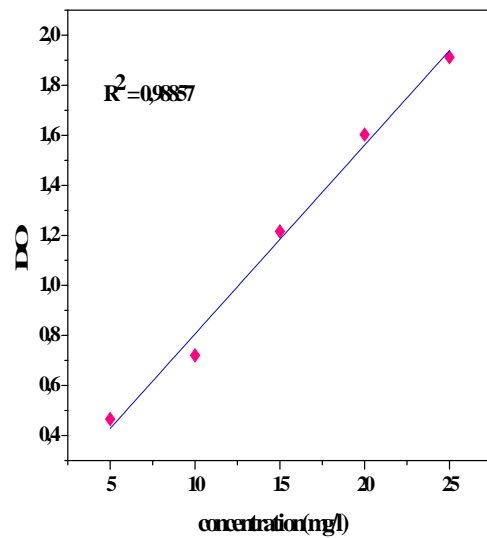
$pH_i$	$pH_f$	DO	$C_e$ (mg/l)	R%
2	3,11	0,7	6,800546	54,66303
4	6,36	0,427	4,981457	66,79029
6	10,48	0,209	2,115223	85,89851
8	10,84	0,165	3,109101	79,27266
10	10,83	0,228	3,999435	73,3371

**Tableau(08) :** L'effet de la concentration initiale du BM et isothermes d'adsorption.

$C_i$ (mg/l)	DO	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	R%
15	0,13	0,592334	1,44076	96,0511
30	0,216	1,528746	2,847125	94,90418
45	0,328	2,748258	4,225174	93,89276
60	0,409	3,630226	5,636977	93,94962
70	1,329	13,64765	5,635235	80,50336
75	1,775	18,50392	5,649608	75,32811
80	2,198	23,10976	5,689024	71,1128

**Tableau(09) :** Détermination des isothermes de Freundlich et Langmuir.

$C_e$	$q_e$	$1/C_e$	$1/q_e$	$\ln C_e$	$\ln q_e$
0,592334	1,44076	1,688235	0,694075	-0,52368	0,365175
1,528746	2,847125	0,654131	0,351231	0,424448	1,04631
2,748258	4,225174	0,363867	0,236677	1,010967	1,44106
3,630226	5,636977	0,275465	0,1774	1,289295	1,729348
13,64765	5,635235	0,073273	0,177455	2,613576	1,729039
18,50392	5,649608	0,054034	0,177003	2,917983	1,731585
23,10976	5,689024	0,043272	0,175777	3,140255	1,738539

**B) Courbes d'étalonnage et spectres infrarouge:****Figure (01):** Courbe d'étalonnage pour  $pH=2$ **Figure(02):** Courbe d'étalonnage pour  $pH= 3$ **Figure(03):** Courbe d'étalonnage pour  $pH=4$ **Figure(04):** Courbe d'étalonnage pour  $pH=5$

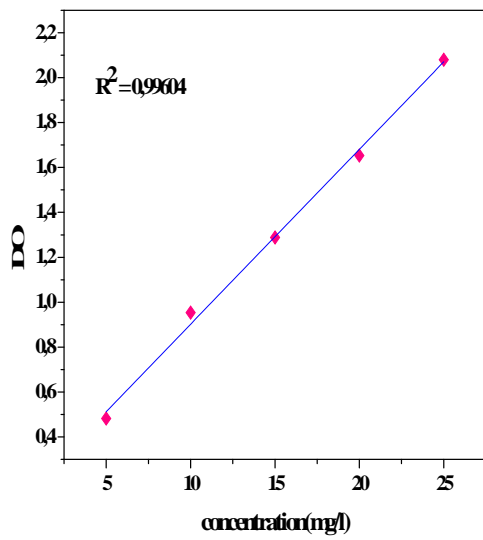
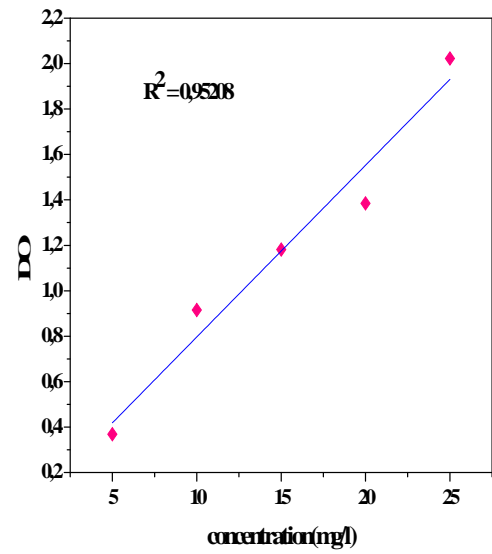
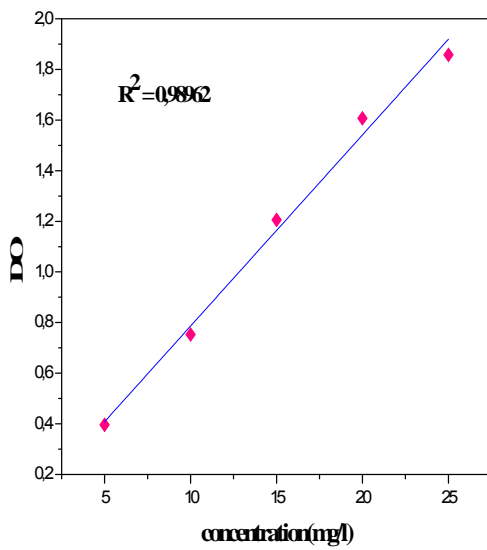


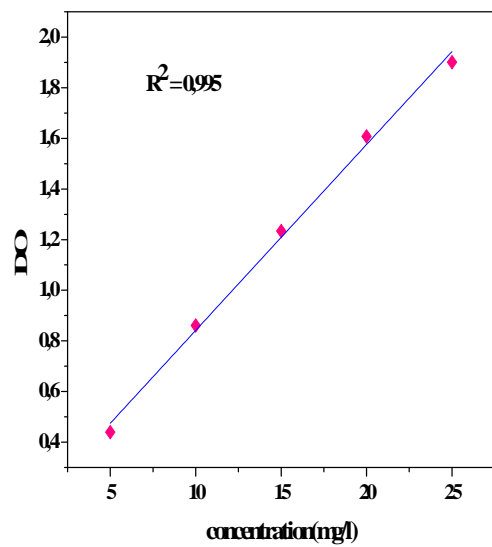
Figure (05): Courbe d'étalonnage pour  $pH=6$



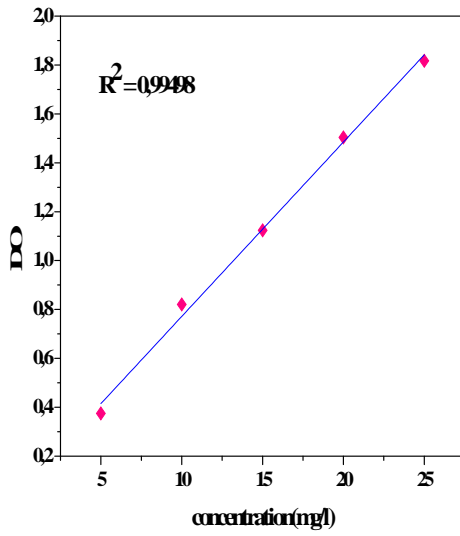
Figure(06): Courbe d'étalonnage pour  $pH=7$



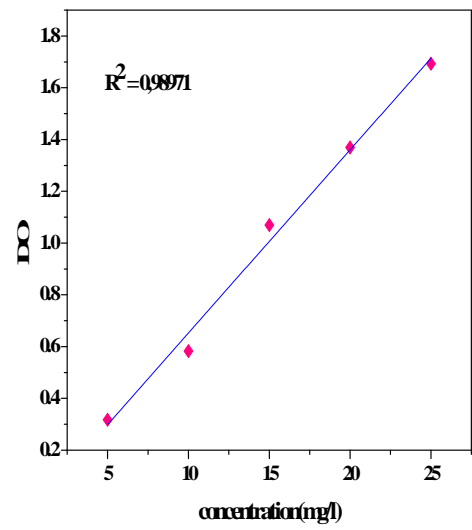
Figure(07): Courbe d'étalonnage pour  $pH=8$



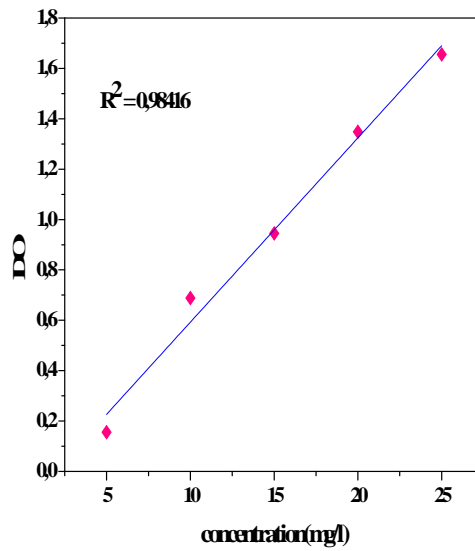
Figure(08): Courbe d'étalonnage pour  $pH=9$



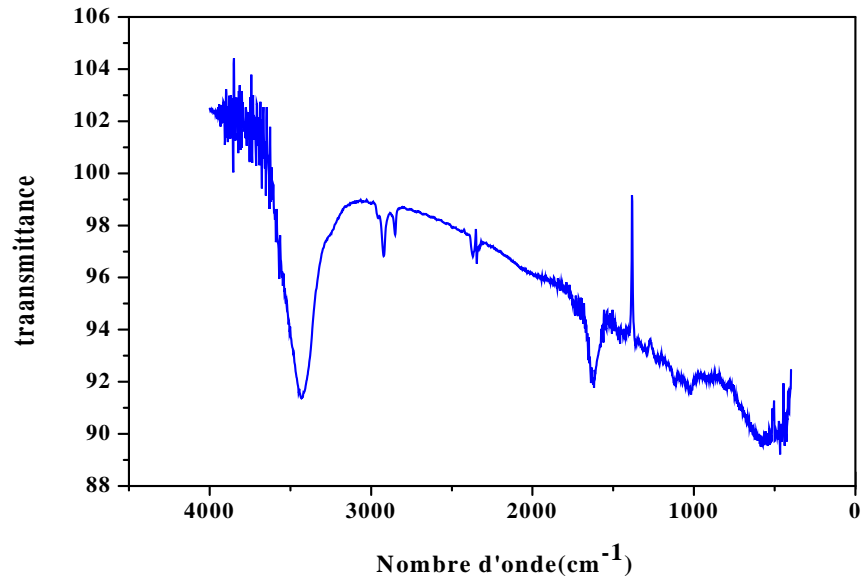
**Figure(09):** Courbe d'étalonnage pour  $pH=10$



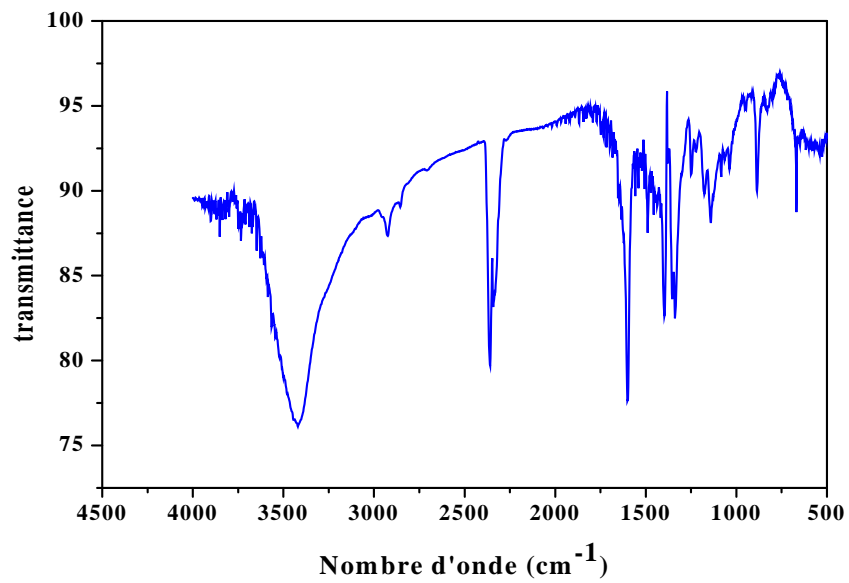
**Figure(10):** Courbe d'étalonnage pour  $pH=11$



**Figure(11):** Courbe d'étalonnage pour  $pH=12$



*Figure (12):* Spectres infrarouge de charbon actif après adsorbée



*Figure (13):* Spectres infrarouge du bleu de méthylène

## Résumé

Dans ce travail nous avons préparé des matériaux riches en carbone, à partir la valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique « *les noyaux de dattes* » et son application dans l'élimination par adsorption du bleu de méthylène contenu dans les eaux.

Les étapes chronologiques d'obtention du charbon ont été : le nettoyage, le séchage, le brouage , tamisage et enfin deux types de traitements : un traitement thermique par pyrolyse à 400°C , et un traitement chimique avec l'acide phosphorique .

Les adsorbants ont été caractérisés par *IR* , les taux d'humidité, la masse volumique, porosité ,points isoélectriques et l'indice d'iode.

ont été étudiés la rétention du bleu de méthylène (*BM*) par la charbon actif, les effets quelque des paramètres sur l'adsorption du *BM* sur charbon actif. Elle comporte l'influence du temps de contact, du masse ,de la *pH* et de la concentration initial du *BM* sur le processus d'adsorption et une étude de l'équilibre d'adsorption.

Finalement le charbon actif été préparée suffisance dans l'élimination de pollution du bleu de méthylène.

**Mots clés** : Adsorption, charbon actif, les noyaux de dattes, bleu de méthylène.

## Abstract

In the research work we have prepared material adsorbent carbon-rich, from through the development of the Natural residue Allenoseloleezah Nucleus dates and its use in the disarmament of methylene blue found in the water Adsorption.

Stages of obtaining Coal is washing the nucleus dates, drying, crushing and finally processed in two different ways : the first one heat treatment burned at 400 °C , The second Chemical treatment of the nucleus of the dates for the phosphoric acid.

We studied analytical uptake by infrared study of humidity, porosity volumetric mass, equal electric and significance of iodine points It has to study the possibility of detention dye methylene blue(*BM*) By active coal, for example, the contact time, adsorbent mass, *pH* primary focus of methylene blue on the adsorption process and the study of adsorption equilibrium.

Finally coal active record efficient in removing contaminated methylene blue.

Key words: adsorption, the active Coal, Nucleus dates, blue methylene.

## المخلص

في هذا العمل البحثي قمنا بإعداد مادة مازة غنية بالكربون من خلال تطوير البقايا الطبيعية اللينوسيلوليزية ( استعماله نزع ازرق الميثيلين الموجود المياه مراحل الحصول على الفحم هي غسل نواة التمر تجفيفها طحنها وأخيرا معالجتها بطريقتين مختلفتين: الأولى معالجة حرارية بإحراقها عند 400 ° والثانية معالجة كيميائية لنواة التمر بحمض الفوسفوريك.

قمنا بدراسة تحليلية للممتص بواسطة الأشعة تحت الحمراء وبدراسة نسبة الرطوبة الكتلة الحجمية المسامية الكهربائي ودلالة اليود.

إمكانية الميثيلين (*BM*) بواسطة الفحم النشط وتأثير التجريبية ( درجة الحموضة والتركيز الابتدائي لازرق الميثيلين على عملية الادمصاص بواسطة الفحم النشط مثلا وقت الاتصال

أخيرا الفحم النشط المحضر ذو كفاءة في إزالة الملوث ازرق الميثيلين .

**الكلمات المفتاحية:** الفحم النشط ازرق الميثيلين.