

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'environnement

Intitulé du mémoire

Valorisation d'un déchet agro-alimentaire (grain de raisin) en vue de préparer un charbon actif.

Application : Etude cinétique de l'élimination de bleu de méthylène.

Présenté par :

- **Benouaklil Haithem**
- **Cherif Anis**

Encadré par :

M. Lazhar

Année universitaire 2021/2022.

Remerciements

Avant de commencer la présentation de ce mémoire, nous remercions Dieu le tout puissant, de nous avoir donné la volonté, la patience et la santé qui nous ont été tout au long de notre parcours pour arriver à ce niveau et élaborer ce travail.

Nous tenons à exprimer notre sincère remerciement et toute notre gratitude à Monsieur **LZHAR**, Docteur au département génie de Procédés Blida 1, qui nous a fourni une aide inestimable et sans lui, ce Mémoire n'aurait jamais vu le jour, j'espère qu'il trouve ici l'expression de notre gratitude la plus distinguée.

Nous tenons également à remercier Monsieur **A.BADIS**, Professeur à l'Université de Blida 1, et le chef d'option de génie d l'environnement a le département de génie des procédées.

On présente aussi nos vifs remerciements aux membres du jury de la soutenance du ce projet de fin d'étude de Master, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

DEDICACE :

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux,

Le très miséricordieux.

Je dédie ce modeste travail :

**A mes très chers parents qui m'ont beaucoup aidé et*

Encouragé durant toutes mes études.

**A tous mes amis et mes proches.*

**A tous ceux que j'aime et je respecte.*

** A mon copain ANIS et leurs familles.*

Benouaklil Haithem.

DEDICACE :

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux,

Le très miséricordieux.

Je dédie ce modeste travail :

**A mes très chers parents qui m'ont beaucoup aidé et*

Encouragé durant toutes mes études.

**A tous mes amis et mes proches.*

**A tous ceux que j'aime et je respecte.*

** A mon copain Haithem et leurs familles.*

Cherif Anis.

RESUME

L'objectif principal de ce présent travail consiste à valoriser un déchet agro-alimentaire (grain de raisin) en vue de préparer un charbon actif. Ce dernier est utilisé dans l'étude cinétique de l'élimination de bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse.

Nous avons préparé deux charbons actifs (GRAP et GRAC) par carbonisation et activation chimique (H_3PO_4). ensuite, ils ont été caractérisé par: (IRTF, détermination de taux d'humidité (2.3%) et la détermination de pH_{pzc} ($pH_{pzc} = 6$).

Les résultats de l'application à l'étude cinétique ont montrés qu'un équilibre est atteint au bout de 150 et 60 minutes respectivement pour (GRAC et GRAP) et un rendement à l'équilibre d'élimination BM est d'environ de 82 et 43 % respectivement pour GRAC et GRAP. Seul le model d'ordre 2 est on bon accord avec les cinétiques expérimentales.

Mots clés: Adsorption, Charbon actif, Valorisation, grains de raisin, activation chimique, bleu de méthylène, modélisation des cinétiques.

ABSTRACT

The main objective of this present work is to valorize an agro-food waste (grape) in order to prepare an activated carbon. The latter is used in the kinetic study of the elimination of methylene blue (MB) in aqueous solution.

We prepared two activated carbons (GRAP and GRAC) by carbonization and chemical activation (H_3PO_4). Then, they were characterized by: (IRTF, determination of humidity rate (2.3%) and determination of pH_{pzc} ($pH_{pzc} = 6$)).

The results of the application to the kinetic study showed that an equilibrium is reached after 150 and 60 minutes respectively for (GRAC and GRAP) and a yield at equilibrium of BM elimination is approximately 82 and 43% respectively for GRAC and GRAP. Only the second-order model is in good agreement with the experimental kinetics.

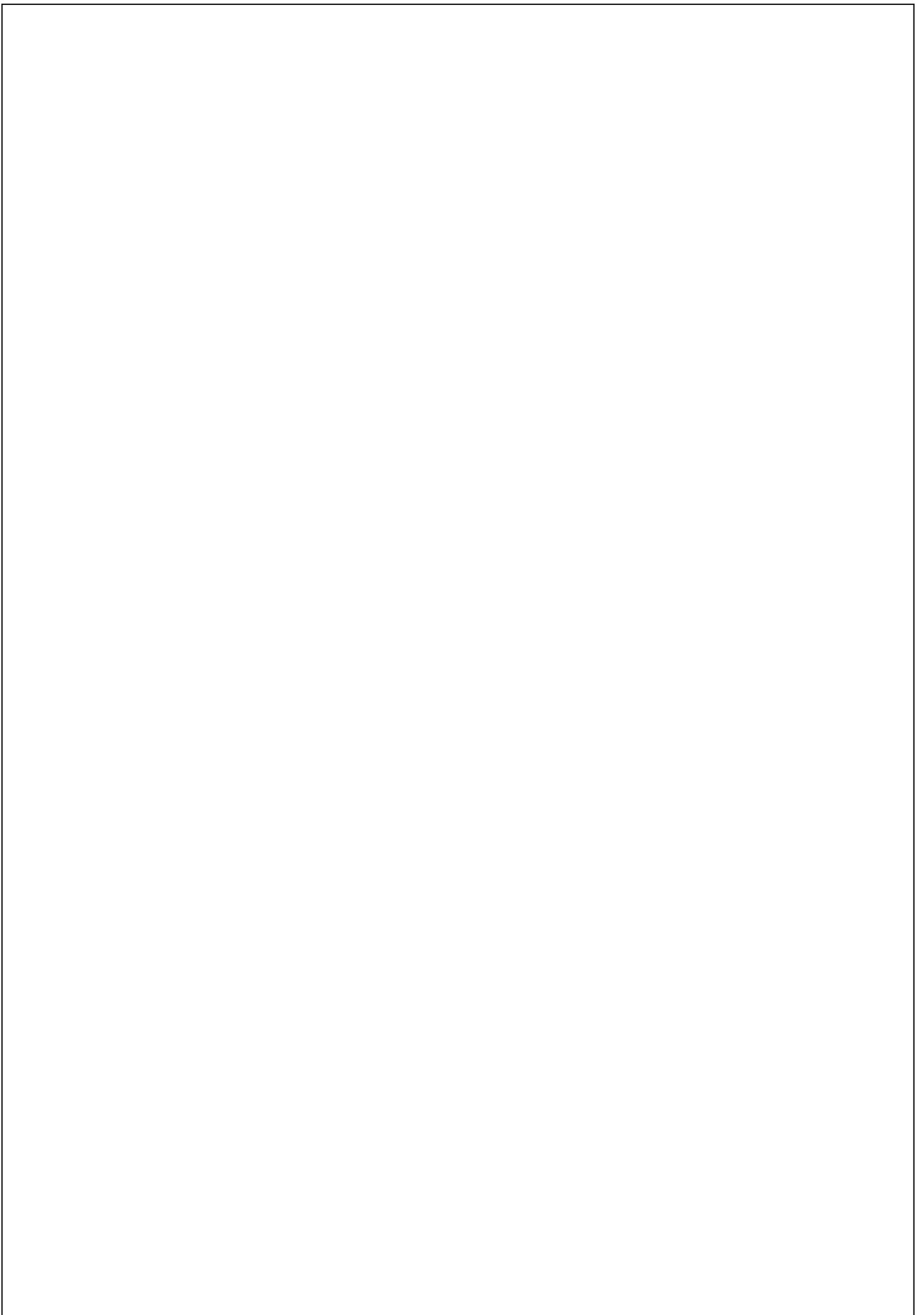
Keywords: Adsorption, activated carbon, recovery, grapes, chemical activation, methylene blue, kinetic modelling.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل الحالي هو تقيم نفايات الأغذية الزراعية (العنب) من أجل تحضير الكربون المنشط. في محلول مائي (MB) يستخدم الأخير في الدراسة الحركية للتخلص من الميثيلين الأزرق. ثم تميزا بـ (H₃PO₄) بالكربنة والتفعيل الكيميائي (GRAC و GRAP) قمنا بتحضير نوعين من الكربون المنشط: ، ثم تميزا بـ (H₃PO₄) بالكربنة والتفعيل الكيميائي (GRAC و GRAP) قمنا بتحضير نوعين من الكربون المنشط (pH_{pzc} (pH_{pzc} = 6) ، تقدير معدل الرطوبة (2.3%) وتحديد الأس الهيدروجيني (IRTF).

أظهرت نتائج التطبيق على الدراسة الحركية أنه يتم الوصول إلى التوازن بعد 150 و 60 دقيقة على التوالي لـ GRAC و GRAP. هو حوالي 82 و 43 ٪ على التوالي لـ BM وأن العائد عند توازن إزالة GRAP و GRAC يتوافق نموذج الدرجة الثانية فقط بشكل جيد مع الخواص الحركية التجريبية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الكربون المنشط ، الاسترداد ، العنب ، التنشيط الكيميائي ، الميثيلين الأزرق ، النمذجة الحركية.





Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Résumés (français, anglais et Arabe)

Sommaire

Table des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 01

Chapitre I : Pollutions Et Environnement

I. Types pollution	03
I.2 Pollution de l'eau	03
I.3.1 Pollution physique.....	03
I.3.2 Pollution chimique.....	04
I.3.3 Pollution biologique.....	04
I.4 Sources de pollution de l'eau	04
A. La pollution naturelle	05
B. La pollution industrielle	05
I.5. Les colorants	07
I.5.1. Généralités	07
I.5.2. Classification des colorants	09
I.5.2.1 Classification chimique	09
I.5.2.2. Classification tinctoriale	10
I.5.3. Toxicité des colorants	10
I.6. Procédés d'élimination des colorants	11
I.7. Toxicité du bleu de méthylène	12

Chapitre II : CHARBON ACTIF

II.1 Définition.....	14
II.1. Différentes formes du charbon actif	15
II.1.1 Le charbon actif extrudé	15
II.1.2 Charbon actif en poudre (CAP)	15
II.1.3. Charbon actif granulé (CAG)	16
II.2. Origine des charbons actifs	17
II.2.1 Structure du charbon actif	18
II.2.2 Texture du charbon actif	18
II.2.3 Propriétés superficielles	19
II.2.4 Le degré d'activation	20
II.2.5 La surface spécifique	20
II.3 Qualité et performances	21
II.4 Préparation du charbon actif	22
II.4.1 La carbonisation	22
II.4.2. L'activation	24
II.4.2.1 Activation physique	25
II.4.2.2 Activation chimique	25
II.5. Utilisation du charbon actif	26
II.5.1 Traitement de l'eau	26
II.5.2 Traitement des effluents industriels	26
II.5.3 Récupération des solvants organiques	26

Chapitre III : L'adsorption

III.1. Nature de l'adsorption	28
III.2. Mécanismes d'adsorption	29
III.3. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption	30

III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	30
Chapitre IV : Partie Expérimentale	
IV.1.MATERIELS ET METHODES	35
IV.1.1-Mateire végétale	35
IV.2- Fabrication des charbons actifs	36
IV.2.1- Préparation du charbon actif	36
IV.3.Activation chimique avec l'acide phosphorique (H₃PO₄)	37
IV.4.Stockage	37
IV.5.Caractérisation de charbon actif G.R.A	39
IV.5.1.Taux d'humidité	39
IV.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	39
IV.5.3.Détermination du pH isoélectrique (pH_{pzc})	40
IV.6.Etude cinétique de l'adsorption de BM sur des différents adsorbants	40
IV.6.1. Choix Adsorbats	40
V.I.6.2.Protocole expérimental de l'adsorption de bleu de méthylène	41
V.RESULTAT ET DISCUSSION	
V.1-Resultats de la préparation des charbons actif	43
V.2.1- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	43
V.2.2-Détermination du pH isoélectrique pH(pzc)	44
V.2.3-Taux d'humidité « H »	45
V.3-Etude cinétique	45
V.3.1- Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	45
V.3.2-effet de temps de contact sur l'élimination de BM sur des différents supports adsorbants	46
V.3.3-Cinétique d'adsorption (temps de contact)	48
V.4-Modélisation des cinétiques	51
CONCLUSION GENERALE	57

Liste des figures

Figure I.1: Structure chimique du bleu de méthylène.....	11
Figure II.1 : Structure d'un charbon actif.....	14
Figure II.2 : CA extrudé.....	15
Figure II.3 : Charbon actif en poudre.....	16
Figure II.4 : Charbon actif granulé.....	17
Figure II.5 : Une feuille de graphène.....	18
Figure II.6 : Structure des pores de Charbon Actif.....	19
Figure II.7 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif.....	20
Figure II.8 : Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné	23
Figure II.9 : Les étapes de fabrication du charbon actif	24
Figure III.1 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain	29
Figure IV.1 : grains de raisins secs.....	35
Figure IV.2 : grains de raisin broyées et tamisés.....	36
Figure IV.3 : Organigramme des principales étapes suivies pour la préparation de l'adsorbant.	38
Figure V.1 : GRAC et GRAP.....	43
Figure V.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) des adsorbants (GRB) et (GRAC).....	44
Figure V.3 : Détermination du pH isoélectrique pH (pzc).....	45
Figure V.4: La courbe d'étalonnage de BM.....	46
Figure V.5 : variation de rendement d'élimination de BM par différents adsorbants en fonction de temps.....	47
Figure V.6 : Variation de rendement d'élimination de BM par GRAC et CAC en fonction de temps	48
Figure V.7: Cinétique d'adsorption du BM sur GRAP, GRB et CA.....	49
Figure V.8: Cinétique d'adsorption du BM sur GRAC.....	49

Figure V.9 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le CAC. Le modèle de pseudo-premier ordre	51
Figure V.10 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le CAC.....	52
Figure V.11 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le CAC.....	52
Figure V.12 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le GRAC.....	53
Figure V.13 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le GRAC.....	53
Figure V.14 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le GRAC. Le modèle de la diffusion intra-particulaire.....	54

Liste Des Tableaux

Tableau I.1: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	6
Tableau I.2: Principaux groupes chromophores et auxo-chromes, classés par intensité croissante	7
Tableau III.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	28
Tableau IV.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.	41
Tableau V.1: Résultats de l'analyse spectrophotométrie des solutions de bleu de méthylène.....	45
Tableau V.2 : cinétique d'adsorption de BM.....	50
Tableau V.3 : Résultats de la modélisation de la cinétique expérimentale	54

Liste des abréviations

CAC : charbon actif commercial

GRB : grain de raisin brut

GRAP : grain de raisin actif physiquement

GRAC : grain de raisin actif chimiquement

BM : bleu de méthylène

INTRODUCTION GENERALE

La pollution, c'est tout ce qui altère notre environnement ou notre santé, habituellement sous forme de substances, mais aussi sous forme d'ondes. La pollution s'attaque à l'air, à l'eau, au sol. La plupart du temps, la pollution des sols et des rivières est d'origine chimique ou biologique. Elle provient des usines, des engrais agricoles, du rejet des eaux usées par les êtres humains. [1]

De ce fait, plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques tels que la ultrafiltration, filtration sur des membranes, la biodégradation microbienne, l'ozonisation et l'oxydation ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels. Néanmoins, beaucoup de ces techniques sont coûteuses, particulièrement lorsqu'elles sont appliquées aux effluents à haut débit. [2]

Dans ce contexte, l'adsorption s'avère être une technique simple et très utilisée pour l'élimination des polluants organiques et minéraux, que ce soit pour des eaux chargées ou encore dans les traitements tertiaires de peaufinage de la qualité des effluents des stations d'épuration en vue d'une réutilisation industrielle ou agricole de ces effluents. En plus, la mise en place de la technique d'adsorption n'est pas onéreuse comparativement aux techniques utilisées. [3]

Plusieurs chercheurs sont orientés vers l'élaboration de nouveaux adsorbants à partir de la valorisation des déchets (grain de raisin) dont les propriétés adsorptionnelles sont comparables avec le charbon actif commerciale. [4]

Dans cette optique nous nous proposons de valoriser un déchet agro-alimentaire (grain de raisin) en vue de préparer un charbon actif. Ce dernier est appliqué dans l'étude cinétique de l'élimination de bleu de méthylène.

Le chapitre I portera sur une synthèse bibliographique où nous détaillerons la pollution de l'environnement en général et la pollution des colorants. Le charbon actif sera développé dans le chapitre II. Le chapitre III on parle de l'adsorption.

Le chapitre IV sera consacré à la partie expérimentale où nous développerons les techniques de caractérisation et le protocole de préparation de l'adsorbant à partir des grains de raisins. Dans le chapitre V nous discuterons les résultats relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant préparé et le CAC. Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I :
Pollutions et
Environnement

Chapitre I : Pollutions et Environnement

I. Types de pollution:

I.2-Pollution de l'eau:

La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement, car l'eau est l'interface entre l'air et le sol, subit donc les dégradations de ces deux milieux. L'eau compte tenu de ses propriétés physico-chimique est trop souvent utilisée par l'homme comme un vecteur d'évacuation de la majorité de ses déchets, ainsi pollué, elle devienne un vecteur de pollution [4].

La pollution de l'eau est peut être observée à différents niveaux dont on cite:

- Les nappes ou les sources d'eaux par suite d'infiltration d'eaux usées.
- Les eaux de surfaces: les fleuves et les rivières qui sont rouilles par les déversements des eaux non traités.
- Les canalisations et les réseaux d'alimentations en eau [5].

I.3. Différents types de pollution de l'eau et de sol:

I.3.1. Pollution physique:

IL s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau; qui lui confèrent un caractère trouble.

On distingue aussi les matières décantées (plus lourds que l'eau elle-même), les matières flottables (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau).

La pollution physique désigne autre type de pollution, telle que la pollution thermique due à la température élevée qui cause une diminution de la teneur en oxygène

dissous ainsi qu'une réduction de la solubilité des gaz, et la pollution radioactive où la radioactivité des eaux naturelles est peut être d'origine naturelle ou artificielle (énergie nucléaire) [5].

I.3.2. Pollution chimique:

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple: les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autre sels, ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses [6].

Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories: Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autre éléments toxiques [5].

I.3.3. Pollution biologique:

Un grand nombre de micro-organismes peut proliférer dans l'eau qui sert l'habitat naturel ou comme une simple moyenne de transport pour ces microorganismes. L'importance de la pollution de l'eau dépend également des conditions d'hygiène, des populations, mais aussi des caractéristiques écologiques et épidémiologiques. Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient dans l'eau son: les bactéries, les virus, les parasites et les champignons, on parle ainsi de la pollution bactérienne, viral où parasitaire [5]

I.4. Sources de pollution de l'eau :

Les pollutions de l'eau peuvent se présenter sous différentes formes : chimique, les sédiments apportés par les eaux de ruissellement des champs agricoles et les rejets

d'eaux usées non traitées ou partiellement traitées et les effluents industriels, l'élimination des cendres volantes ou des déchets solides dans ou près d'un plan d'eau entraînent de graves problèmes de pollution de l'eau. Mais aussi bactériologiques, pollution thermique, et les eaux ou masses d'eau concernées peuvent être douces, saumâtres ou salées, souterraines ou superficielles. [7]

A-La pollution naturelle:

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions.

B- La pollution industrielle:

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- **Les métaux** comme le plomb, le zinc, l'arsenic, le cuivre, le mercure et le cadmium dans les eaux usées industrielles nuisent aux humains et aux autres animaux. Comme la pollution arsenic des eaux souterraines, la consommation d'eau arsenic pollué conduit à l'accumulation d'arsenic dans les parties du corps comme le sang, les ongles et les poils causant des lésions cutanées, la peau rugueuse, sèche et épaissement de la peau et, finalement, cancer de la peau.
- **Les colorants** et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très Chapitre I Pollutions et Environnement -4- visible et

indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique.

- **La pollution par les hydrocarbures** (industries pétrolières, transports). de la mer provient de fuites provenant de navires, plateformes pétrolières et pipelines. Les accidents des pétroliers déversent une grande quantité d'huile dans les mers qui tue les oiseaux marins et affecte négativement les autres espèces marines et les plages.
- **Des matières organiques et des graisses** (abattoirs, industries agro-alimentaires...).
- **Des acides, bases, produits chimiques divers** (industries chimiques, tanneries...).
- **Des eaux chaudes** la pollution thermique correspond à une forte hausse ou diminution de la température d'un milieu par rapport à la température normale, cet écart est dû en général à l'action de l'homme. Généralement la pollution thermique concerne les eaux (cours d'eau, lac de barrage, etc.) et influence la vie aquatique. Les principales causes de pollution thermique sont les rejets d'eaux de refroidissement des centrales électriques, les eaux usées, de traitement, etc...
- **Des matières radioactives** (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).
- **Les pesticides** comme le DDT (Dichloro-diphényl, trichloro-éthane; $C_{14}H_9Cl_5$) (insecticides, raticides, fongicides, et herbicides) sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés dans l'agriculture peuvent contaminer les plans d'eau. Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agroalimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir.

I.5. Les colorants:

I.5.1. Généralités:

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [8]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par Chapitre I Pollutions et Environnement -5- réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le **Tableau I.1**, [8,9]

Tableau I.1:Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observée (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300(jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le **Tableau I.2**. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxo-chromes [8].

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuire dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physicochimiques pour les dégrader [10].

Tableau I.2: Principaux groupes chromophores et auxo-chromes, classés par intensité croissante [8].

Groupes chrom-ophores	Groupes auxo-chromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthyl-amino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Diméthyl-amino ((-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.5.2. Classification des colorants:

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [10].

I.5.2.1. Classification chimique:

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, qui consiste le squelette nécessaire à coloration de la molécule [9,11].

I.5.2.2. Classification tinctoriale:

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxo-chromes [11].

I.5.3. Toxicité des colorants:

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'étude sont montrés les effets toxiques et/ou carcino-géniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel [12].

Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [13].

Parmi les colorants industriels, nous sommes intéressés particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle [14].

I.6. Procédés d'élimination des colorants:

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années [15]. Dans notre étude on s'intéresse par un procédé très important qui est le phénomène d'adsorption. 6- Bleu de méthylène: Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est (C₁₆H₁₈N₃SCl) et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la **figure I.1** [16,17].

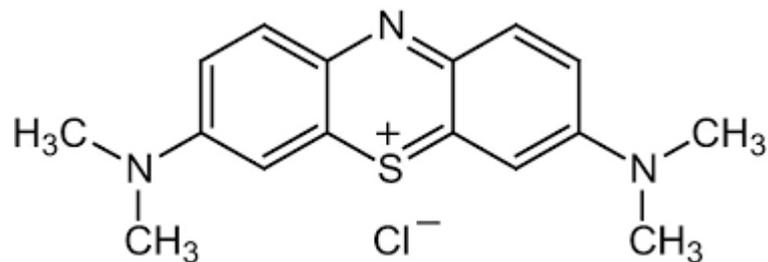


Figure I.1: Structure chimique du bleu de méthylène

I.7.Toxicité du bleu de méthylène:

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg.

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera:

- ❖ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- ❖ Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- ❖ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [18].

Chapitre II :
CHARBON ACTIF

CHAPITRE II : CHARBON ACTIF

II.1.Définition

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de 1500 m²g⁻¹ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [21].



Figure II.1 : Structure d'un charbon actif [22]

Les CA existent sous plusieurs formes : en grain, en poudre ou en bâtonnets. 55% de la production totale des charbons actifs commerciaux est sous forme pulvérulente, 35% sous forme granulaire et 10% sous forme de bâtonnets [23].

II.1. Différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont : extrudé, poudre et granulé [24].

II.1.1. Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé comme présentée dans la **figure I.2** est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [24].



Figure II.2: CA extrudé [24].

II.1.2 Charbon actif en poudre (CAP)

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

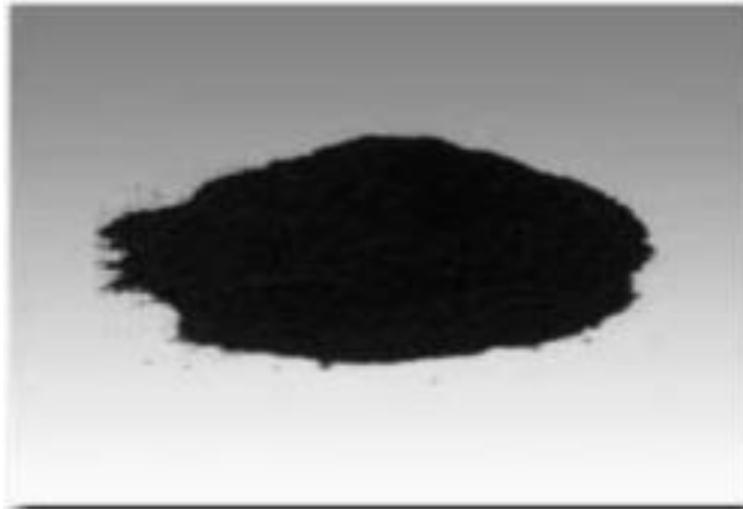


Figure II.3 : Charbon actif en poudre [26].

II.1.3.Charbon actif granulé (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [25].



Figure II.4 : Charbon actif granulé [26].

II.2.Origine des charbons actifs

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Cette dernière peut être obtenue à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone soit :

- Origine végétale : Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes : les bois; noyaux de jujubes; coquilles d'arachide; les noyaux de cerises ; bagasse, le bambou, les tiges de coton; les écorces d'orange ;tige de tabac; les noyaux d'olives; coquille de pierres d'abricot; les quenouilles; les déchets solides des usines de production des jus de fruits; et les noyaux des dattes; déchet du palmier dattier; marc de café que nous avons choisi d'utiliser dans ce travail.[27]
- Origine animale : Les charbons actifs sont essentiellement obtenus à partir des os d'animaux, mais aussi à partir de leur sang et de leur chair [23].

- Origine minérale : Les charbons activés sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, les résidus de pétrole, coke) ou la tourbe [23].

II.2.1. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques [28].

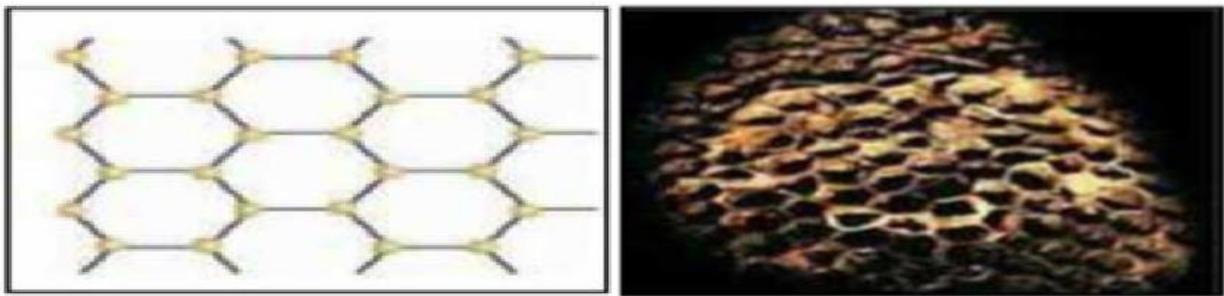


Figure II.5 : Une feuille de graphène [28].

II.2.2. 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 [29] :

- Macrospores : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m² /g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- Méso pores : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m². g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption.

- Micropores : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. [29].

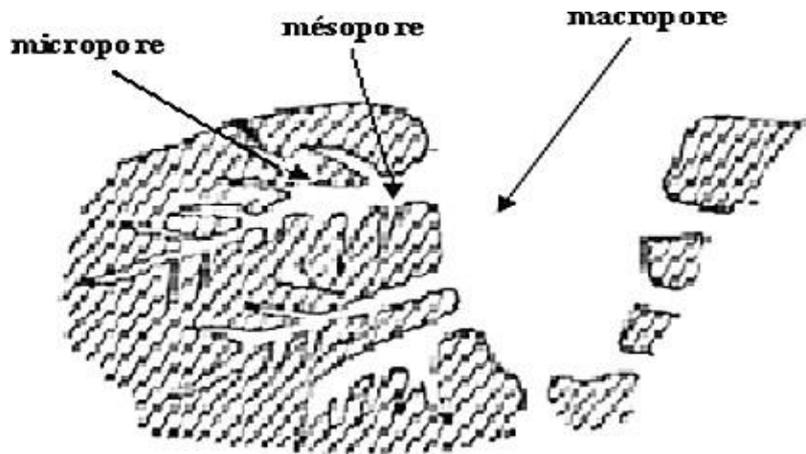


Figure II.6 : Structure des pores de Charbon Actif [29].

II.2.3. Propriétés superficielles

Les procédés de fabrication créent à la surface du charbon des groupements fonctionnels. On distingue des fonctions acides telles que RCOOH où R est un noyau aromatique de type benzénique. La nature des groupements basiques est peu connue. Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et la potentielle électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires [30].

II.2.4. Le degré d'activation

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé « burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale.

Le degré d'activation ou le burn-off augmente avec la durée de l'activation.

II.2.5. La surface spécifique

La surface spécifique est la surface des pores ou la surface par unité de masse, généralement exprimé en m^2/g , c'est l'aire nécessaire pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire est comprise entre 500 et 1500 m^2/g . La surface spécifique est obtenue en appliquant la théorie **B.E.T** [31].

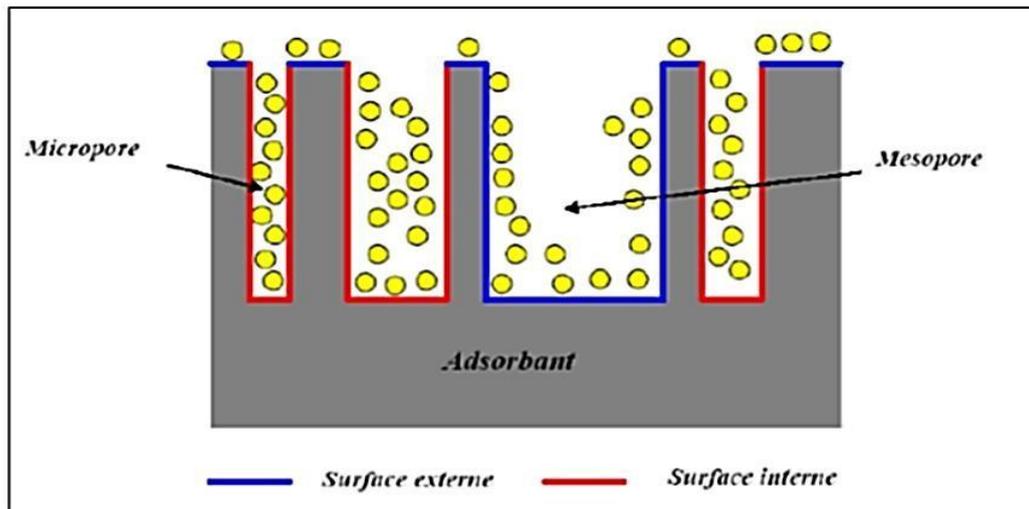


Figure II.7 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [31].

II.3. Qualité et performances

Outre la surface spécifique, la taille des pores, la densité et le taux de cendre présentés dans les propriétés des charbons actifs, plusieurs caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et ses performances.

❖ Le taux d'humidité

Le séchage d'un précurseur à l'air libre dans une étuve, avec une simple évaporation, n'élimine pas complètement l'eau contenue dans le solide, par conséquent, un séchage à des températures plus élevées est nécessaire.

❖ La teneur en cendre

Pour la détermination de la pollution des produits inorganiques dans les matières premières. On utilise une méthode de calcination pour mesurer la teneur en cendre [26].

❖ Le pH

La détermination du pH est nécessaire pour estimer la contribution d'acidité lorsque la substance est en contact avec la solution contenant l'adsorbât, il donne une indication sur la nature de la charge à la surface extérieur de matériel végétal étudié.

II.4.Préparation du charbon actif

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

II.4.1.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°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. [32]

La carbonisation (ou pyrolyse) transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte.

Un schéma détaillant le phénomène de carbonisation en **figure II.8** La matière première, basée sur une structure organique macromoléculaire, est décomposée thermiquement par des réactions de déshydratation intramoléculaires au cours desquelles il y a formation principalement de liaisons insaturées (C=C).

Pour des températures proches de 500°C, les composés obtenus sont principalement des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des oléfines.

Pour des températures proches de 1000°C, la formation de charbon actif par enrichissement en carbone et augmentation du caractère aromatique par rapport au précurseur [6].

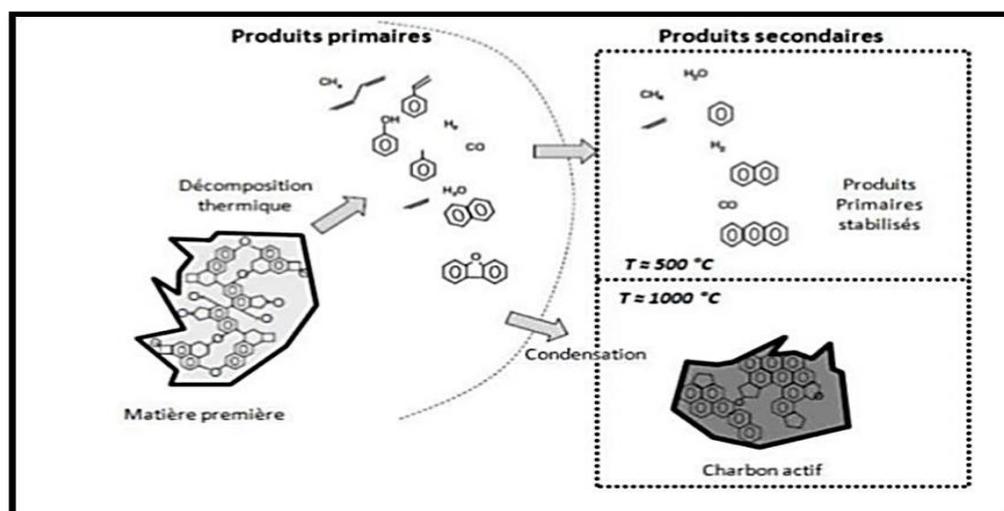


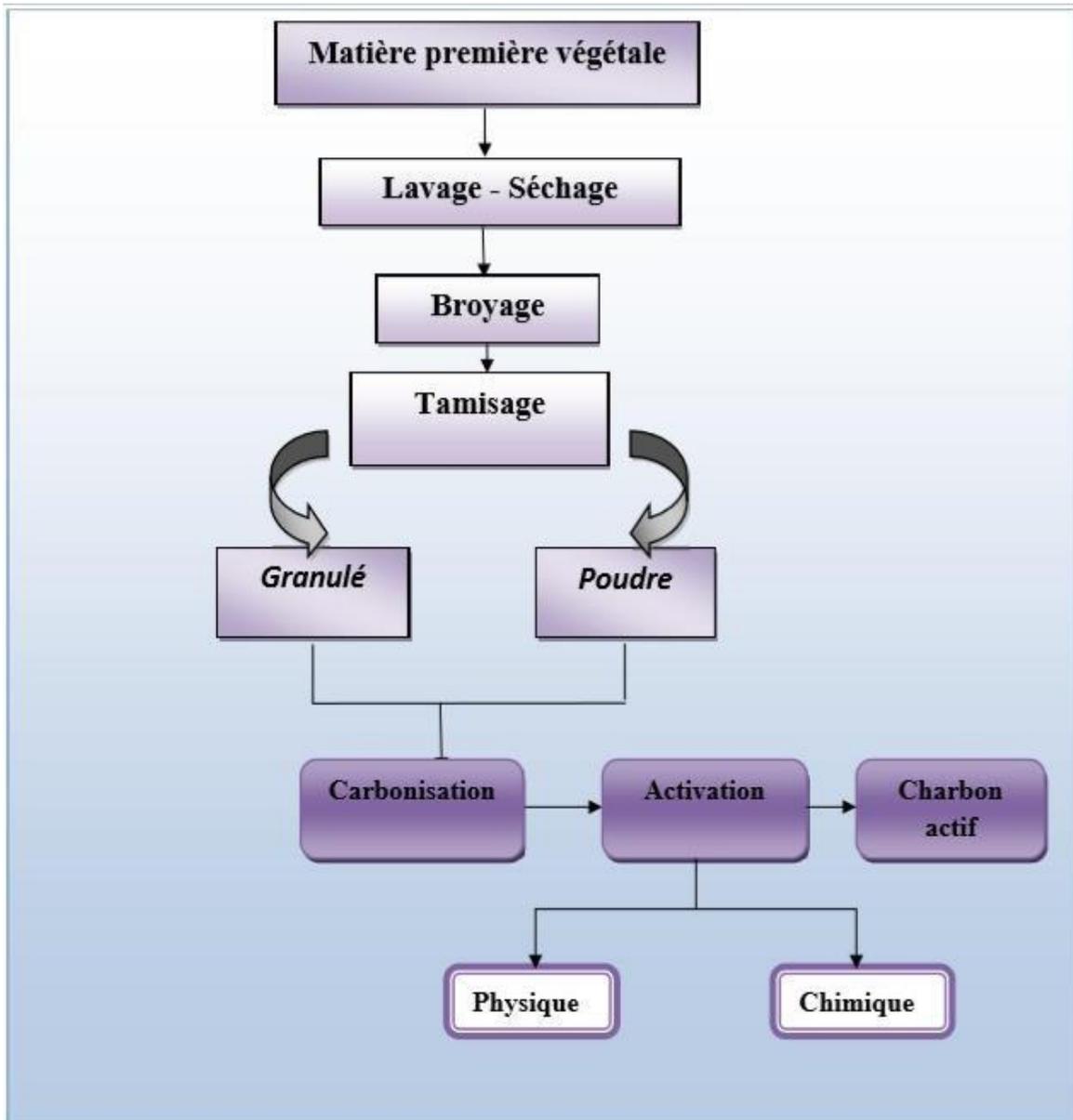
Figure II.8 : Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné [12].

Nous venons de voir qu'au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement

entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores. Mais le produit obtenu ne possède qu'une porosité rudimentaire à cause des goudrons et autres matières carbonées désorganisées qui obstruent ces pores. Dans ces conditions, le charbon actif ne peut pas être employé comme adsorbant sans une étape supplémentaire [21].

II.4.2.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 [33].

Figure II.9 : Les étapes de fabrication du charbon actif [5]

II.4.2.1.Activation physique

Elle consiste en une activation poussée avec un agent oxydant gazeux tel que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou un mélange des deux à haute température (450-1000°C). En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon obtenu peut changer, par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges.

A basse température l'activation conduit à une distribution homogène des tailles des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, le procédé conduit à une perte d'homogénéité de la porosité. En conclusion, cette étape conduit à l'ouverture des pores et à une très grande surface spécifique [29].

II.4.2.2.Activation chimique

Contrairement à l'activation physique, la carbonisation et l'activation peuvent être effectuées simultanément. L'activation chimique consiste à imprégner le précurseur par des agents oxydants tels que : $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH , etc. Ensuite le calciné à une température comprise entre 400 et 600°C. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [29].

Les différentes étapes de fabrication de charbon actif se résument dans le chemin suivant:

II.5.Utilisation du charbon actif

II.5.1.Traitement de l'eau

Aux Etats-Unis et en Europe, où les normes appliquées à l'eau potable sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriées par les cours d'eau [33].

II.5.2.Traitement des effluents industriels

Le charbon actif est utilisé comme un traitement tertiaire dans l'épuration des eaux résiduaires industrielles avant leurs évacuations dans le milieu naturel. Les industries concernées sont surtout celle du textile, des détergents et tensioactifs et des pesticides [33].

II.5.3.Récupération des solvants organiques

Les installations d'adsorption présentent deux avantages majeurs à savoir la purification de gaz d'émission chargés de solvants et la récupération du Souvent très onéreux [33]

Chapitre III:
L'adsorption

III.1. Nature de l'adsorption:

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique

Tableau III.1 [39]

Tableau III.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en mono-couche

III.2. Mécanismes 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 telle que : C -à-d ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes **figure.II.2** [44].

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

2-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.

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

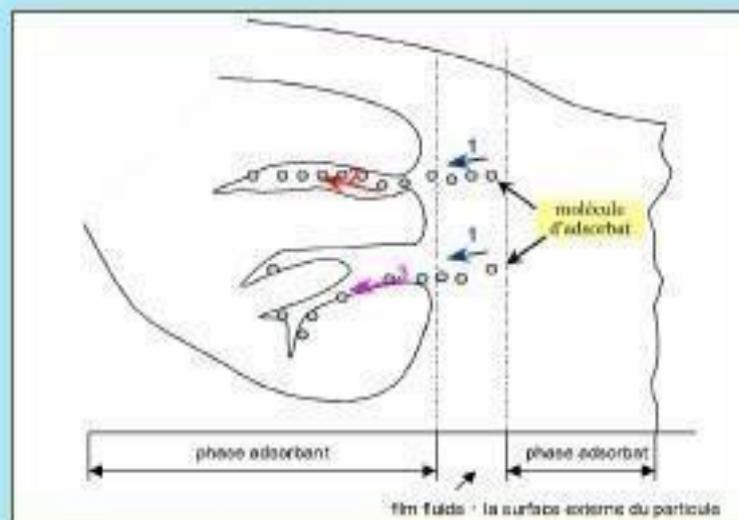


Figure III.1 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain [44].

III.3. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption:

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de d'adsorbant: polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles;
- Les caractéristiques de l'adsorbat: polarité, solubilité et poids moléculaire ; Les paramètres physico-chimiques du milieu; Température et pH [43].

III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption:

On va présenter quatre modèles cinétiques les plus importants pour interpréter des données empiriques pour les résultats d'adsorption obtenus à partir de charbon actif.

Ces modèles sont:

-Le modèle de pseudo-premier ordre(PPO):

L'expression est donnée par Lagergren [45]

$$d_{qt}/d_t = K_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (eq1)$$

Où :

k1: constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption.

qe: quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

qt: quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \dots \dots (eq2)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots (eq3)$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [46].

-Le modèle pseudo-second-ordre(PSO):

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [47]:

$$d_q t / dt = K_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots (eq4)$$

Où:

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du BM sur les CA en (mg/g.min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g), q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$1/q_t = 1/K_2 \cdot q_e^2 + (1/q_e) \cdot t \dots \dots (eq5)$$

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption).

Le modèle de diffusion intra-particule:

Les molécules du BM sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intra-particulaire à cause de la porosité des charbons actifs. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux:

- 1- transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant(diffusion externe).
- 2- Pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intra-particule, dans les pores).
- 3- Adsorption de la molécule sur la surface interne de pore [48].

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des deux colorants on utilise l'équation de Weber et Morris [49]:

$$q_t \equiv k_d t^{1/2} + c \dots \dots (eq6)$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

c: l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante.

K_d : la constante de diffusion intra-particule (mg/gmin^{1/2}) [49].

Si on trace q_t en fonction de $t^{1/2}$ on peut déterminer la constant k_d et l'épaisseur de la couche limite C .

Chapitre IV :
Partie
Expérimentale

IV.1.MATERIELS ET METHODES

Ce présent travail a été réalisé dans sa totalité, au sein du laboratoire pédagogique de cinétique de l'Université de Saad Dahleb Blida, à la Faculté des Sciences et Technologie, Département de génies des procédés.

L'objectif de ce travail est d'effectuer :

- Une caractérisation de charbon actif obtenue à partir d'une biomasse (grains de raisin).
- Une étude de la capacité d'adsorption de ce charbon.

IV.1.1-Matière végétale

Le substrat végétal représenté par **le déchet de raisin** : les grains de raisin d'origine de hmer bouaamer d'oued l'oulaeg. Ils proviennent de la récolte de l'année 2021.

La biomasse utilisée a été lavée avec l'eau distillée, séchée et broyées à l'aide d'un mortier et tamisées avec un tamis de (0.5mm). La poudre de biomasse est conservée dans des flacons en verre fermés hermétiquement.

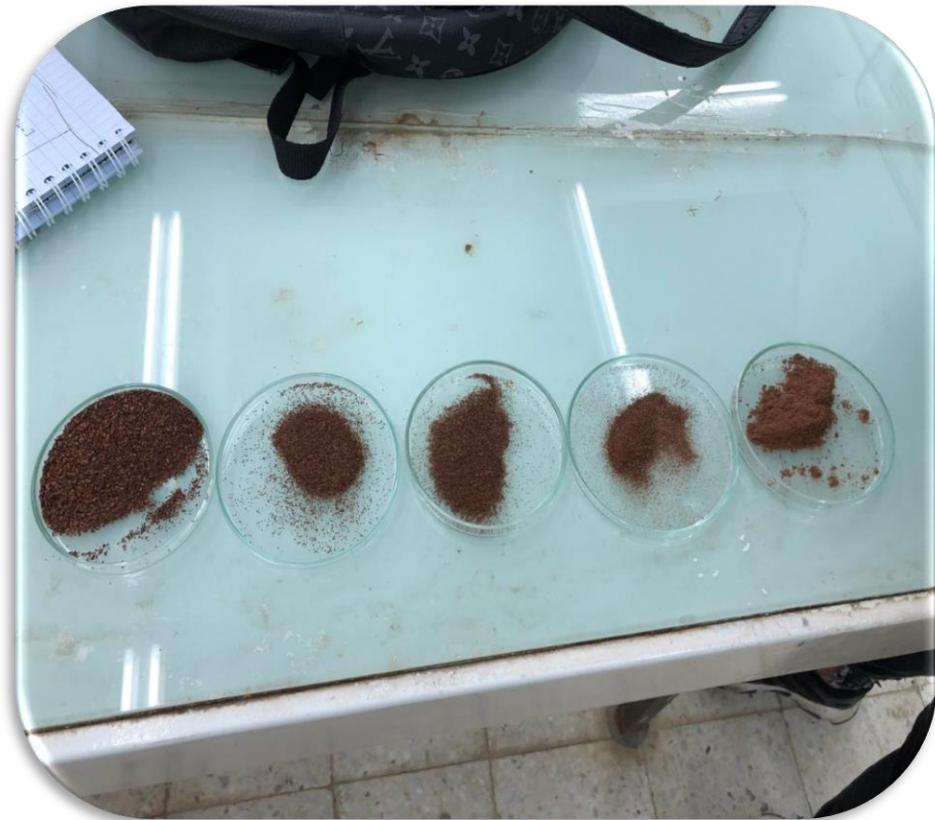


FigureIV.1 : grains de raisins secs

IV.2- Fabrication des charbons actifs

IV.2.1- Préparation du charbon actif

Les grains de raisin ont été lavés abondamment à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage claire. Puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 8 heures. Ils sont ensuite broyés avec un mortier et tamisés (500 μ m-100 μ m) pour obtenir une poudre.



FigureIV.2 : grains de raisin broyées et tamisés

IV.3.Activation chimique avec l'acide phosphorique (H₃PO₄) :

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons .Aussi, il est considéré comme l'un des meilleurs oxydants.

Mode opératoire :

- ❖ En mélange 2.16 g de l'échantillon brut avec 4.32 g de la solution de H₃PO₄ (40% en poids) et maintenus sous agitation pendant 4 h. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 100°C puis le produit est ensuite mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffage de 10°C par minute et maintenu à température 450°C pendant une heure (1 h). Finalement les produits obtenus sont lavées intensivement avec l'eau distille jusqu'à a le Ph du surnageant devient le même de celui de l'eau de lavage et sont séchés a 105°C pendant 24 h.

IV.4. Stockage

La poudre est conservée jusqu'à utilisation, en faisant préalablement un séchage à l'étuve à 105° C.

La figure (IV.3) représente un organigramme qui résume les principales étapes suivies pour la préparation de l'adsorbant.

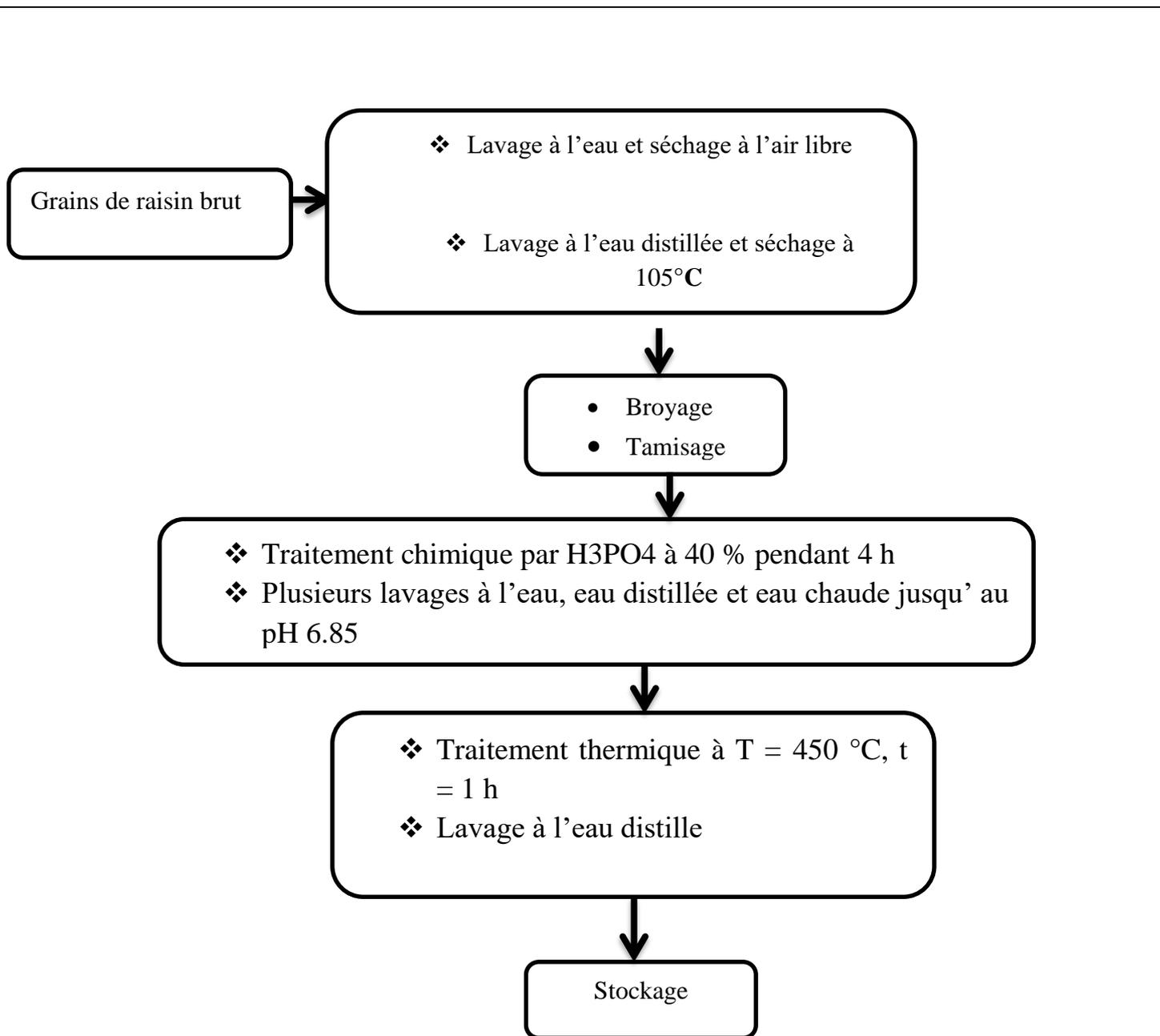


Figure IV.3 : Organigramme des principales étapes suivies pour la préparation de l'adsorbant.

IV.5. Caractérisation de charbon actif G.R.A

IV.5.1.Taux d'humidité

Le taux d'humidité est un paramètre qui peut être déterminé par une simple expérience en suivant la perte de masse en fonction du temps à une température de 105°C.

Une prise d'essai de masse **m₀** de la poudre du G.R.A.C est introduite dans une capsule en porcelaine de masse **P₀**, la masse totale capsule et masse **m₀** est noté **P₁**. Il est séché à l'étuve pendant une heure.

Après séchage la capsule et son contenu sont laissés refroidir à l'air libre pendant 15 minutes, puis le masse **P₂** de la capsule et la masse initiale après séchage est pesée à nouveau.

La différence entre la masse initiale et la masse finale par rapport à la masse initiale (humide) et sèche (finale) permettent de déduire le taux d'humidité et la teneur en eau respectivement.

$$H\% = (P_1 - P_2 / m_0) \times 100$$

IV.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectrophotomètre infrarouge IRTF-ATR utilisé pour la détermination des fonctions principales de l'adsorbant est de marque « SHIMADZU FTIR-8900 ». L'analyse est effectuée sur des pastilles de 1 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur obtenues par un mélange de 3 mg de l'adsorbant avec 20 mg de KBr. L'enregistrement du spectre absorbance en fonction du nombre d'onde $A = f(1/\lambda)$ permet de mettre en évidence la présence des bandes caractéristiques de l'adsorbant.

IV.5.3. Détermination du pH isoélectrique (pH_{pzc})

Le pH de charge nulle (pH_{pzc}) GRB activé à l'acide phosphorique concentré « GRAC » a été déterminé selon la méthode [10]. Des volumes de 20 mL d'une solution de KNO₃ (0.01 M) sont introduits dans des béchers. Le pH (initial) de chacune des solutions est ajusté à un pH variant de 2 à 13 par ajout de H₃PO₄ ou de KOH concentré pour éviter l'effet du volume. Une masse de 0.1 g d'adsorbant (GRAC) de granulométrie [200-400] µm est introduite dans un bécher où le pH de la solution est fixe. Ces derniers sont soumis à une agitation durant 18 heures à 25°C. L'agitateur utilisé est un agitateur Edmund Buhler SM 30 with rack system.

Le pH (final) de chaque solution est mesuré après ce temps d'agitation. Le tracé du graphe pH (final) en fonction du pH (initial) nous permet de déterminer le pH_{pzc} qui correspond au point où la courbe qui donne pH (final) = pH (initial).

IV.6. Etude cinétique de l'adsorption de BM sur des différents adsorbants

IV.6.1. Choix de l'adsorbat

L'adsorbat étudié est le bleu de méthylène (BM) qui est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications, sa structure chimique et ses caractéristiques sont représentées sur la **Figure I.1** et dans le **Tableau IV.1** respectivement.

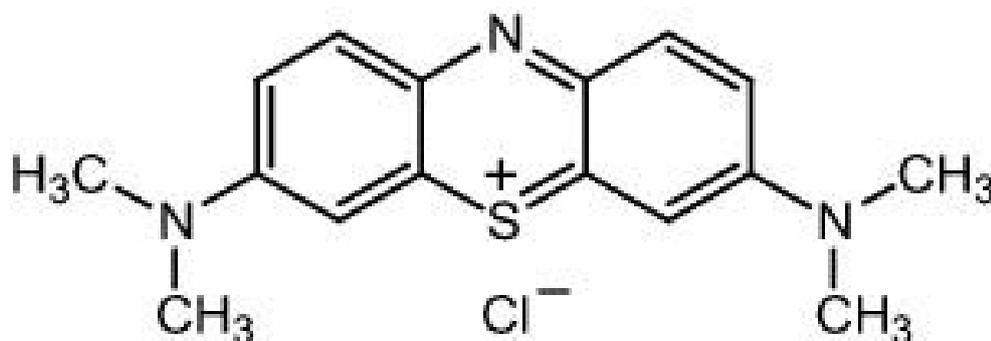


Figure I.1 Structure chimique de bleu de méthylène.

Tableau IV.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.

Nom Usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse moléculaire	319.86 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Très soluble
λ _{max} (nm)	664

IV.I.6.2. Protocole expérimental de l'adsorption de bleu de méthylène

Les tests de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur différents support adsorbants (CAC, GRAP, GRB et GRC) au pH du milieu et à température ambiante sont réalisés dans un Erlen de capacité de 1L.

Dans un Erlen de capacité de 1L, contenant une solution de colorant de concentration initiale ($C_0 = 10$ mg/L) et de volume ($V = 1$ L) dans laquelle, on a ajoutée une masse ($m = 0.255$ g) de charbon actif. L'Erlen est soumis à une agitation magnétique de vitesse de 450 tours/minute. Par la suite, on a effectués des prélèvements des échantillons à différents intervalles de temps et filtrez les suspensions pour séparer le solide du filtrat. Nous avons analysé le filtrat par UV-Visible à $\lambda_{\max} = 664$ nm pour déterminer la concentration résiduelle de colorant à chaque instant t .

Le temps d'équilibre, rendement et la capacité d'élimination à l'équilibre sont déterminés en traçant les graphes suivants : $R=f(t)$ et $Q_t = f(t)$.

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{v}{m} \quad (\text{IV 1}) \quad R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV 2})$$

Q_t : Quantité adsorbée en (mg) par (g) de solide à l'instant t .

C_0 : Concentration initiale de colorant (mg/l).

C_t : Concentration restante de colorant à l'instant t (mg/L).

v : Volume de la solution (L).

m : Quantité de l'adsorbant en solution (g).

R : Rendement d'élimination de colorant à l'équilibre (%)

Résultats

Et

Discussion

V.1.Resultats de la préparation des charbons actif

La figure (V.1) représente les images des deux charbons actifs préparés :Le premier (GRAP) activer par carbonisation, le deuxième (GRAC) activer par voie chimique (H_3PO_4).



FigureV.1 : image des deux charbons actif (GRAC et GRAP)

V.2-Resultats de la caractérisation

V.2.1-Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La figure (V.1) représente les spectres IRTF des adsorbants GRB et GRAC.

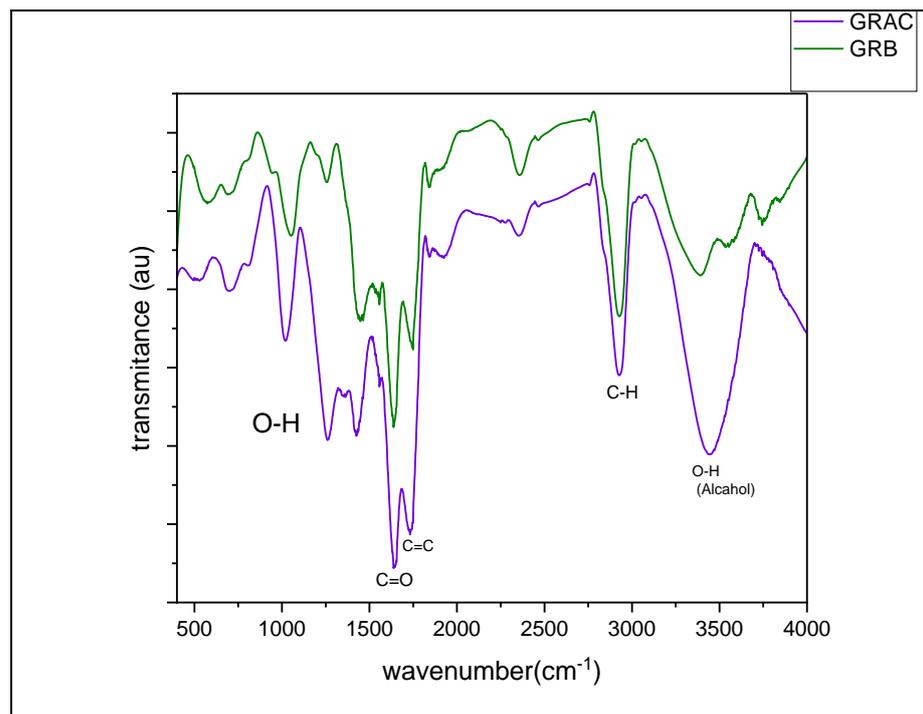


Figure V.2 : Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) des adsorbants (GRB) et (GRAC).

La figure (V.1) montre différentes bandes d'adsorption caractéristiques larges et fines, ces dernières sont attribuées à l'existence des fonctions organiques telles que ($-C=O$, $-OH$, $-C=C$) Notons que ces groupements fonctionnels sont responsables des forces d'attraction entre les sites chargés positivement de l'adsorbant et les charges négatives ou des doublets libres des hétéroatomes de l'adsorbant et montre que Il y a une création de nouveaux bandes après l'activation chimique chez GRAC . La nature des bandes caractéristiques est identifiée selon la table internationale « Interpreting, Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra volume 1 ».

V.2.2-Détermination du pH isoélectrique $pH(pzc)$

Le pH isoélectrique $pH(pzc)$ correspond au point où la charge totale de l'adsorbant est nulle. Il est déterminé selon la méthode [1], par le tracé du courbe $pH \text{ final} = f(pH \text{ initial})$ (Fig. V.2). Le $pH(pzc)$ représente le point de la courbe où le $pH \text{ final}$ est égal au $pH \text{ initial}$. Le $pH(pzc)$ de l'adsorbant (GRAC) vaut 6, il est déduit graphiquement de la figure (V.2).

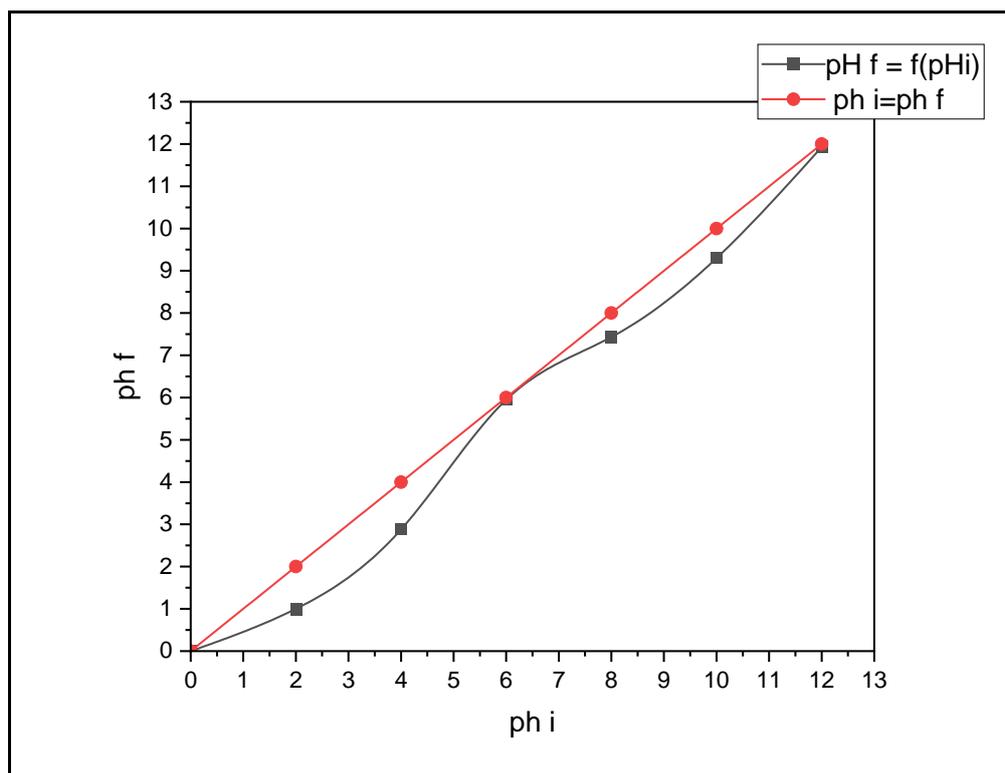


Figure V.3 : Détermination du pH isoélectrique pH (pzc) de GRAC

V.2.3-Taux d'humidité « H »

Le taux d'humidité des adsorbants (GRB, CAC, GRAP et GRAC) est de l'ordre de 2.3%.

V.3-Etude cinétique

V.3.1- Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Les absorbances des solutions de bleu de méthylène précédemment préparées sont mesurées à 664 nm. Le tableau (V.2) illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure (V.3).

Tableau V.1: Résultats de l'analyse spectrophotométrie des solutions de bleu de méthylène.

Numéro de la solution fille	1	2	3	4	5
Concentration (mg/L)	0.1	0.5	1	5	10
Absorbance	0.019	0.06	0.074	0.293	0.49

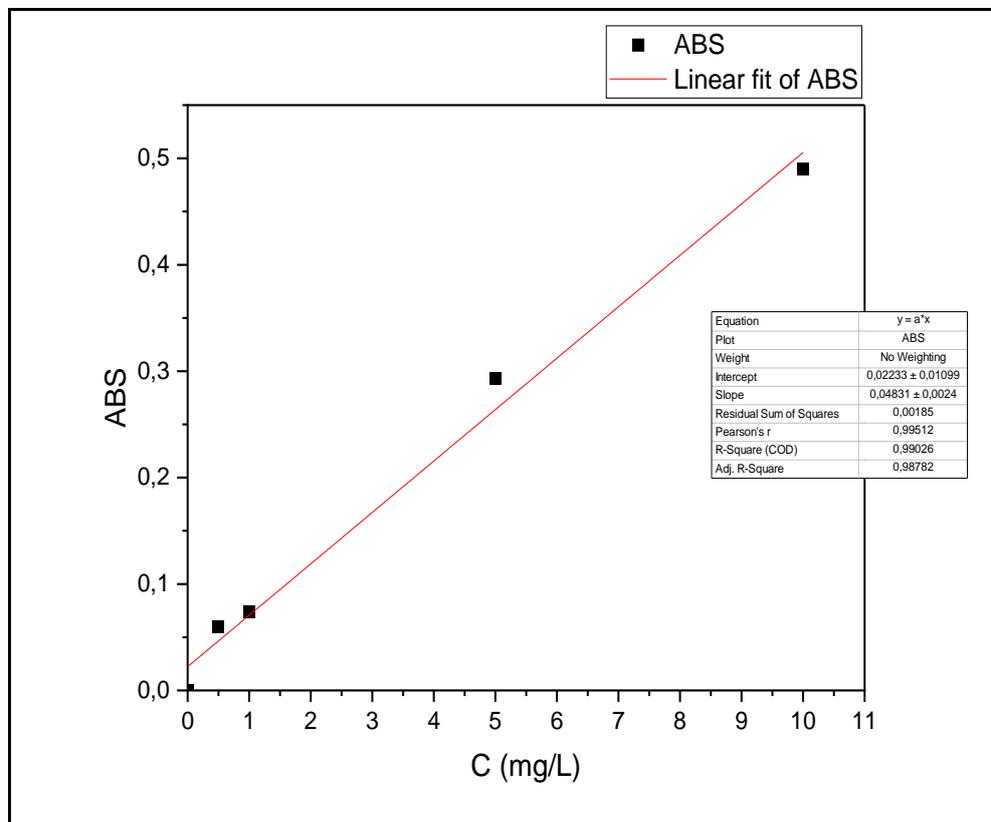


Figure V.4: La courbe d'étalonnage de BM.

V.3.2-effet de temps de contact sur l'élimination de BM sur des différents supports adsorbants

Les variations des rendements et quantités d'élimination à l'instant t de BM par CAC, GRAC, GRAP et GRB en fonction de temps sont représentés dans les Figures (V.5 et V.6)

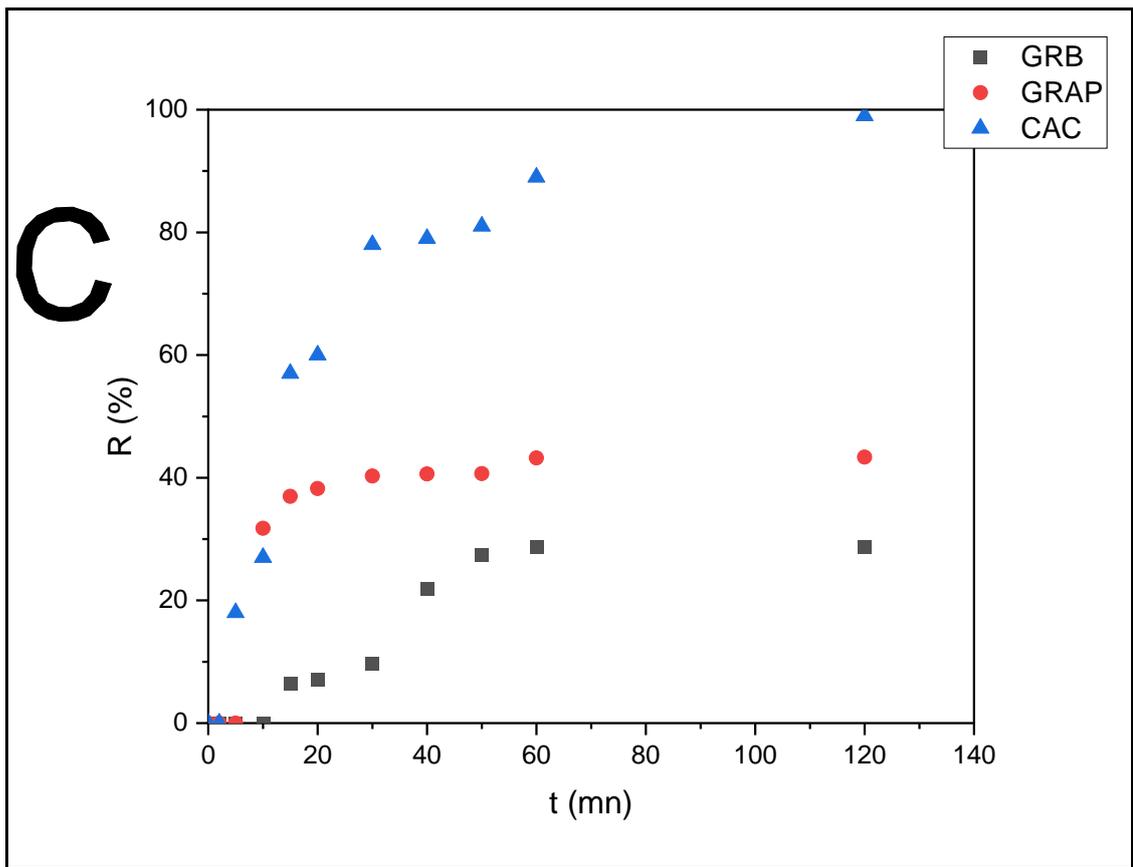


Figure V.5 : variation de rendement d'élimination de BM par différents adsorbants en fonction de temps. pH =8 ; T =25°C ; m =0.255g. C₀=10mg

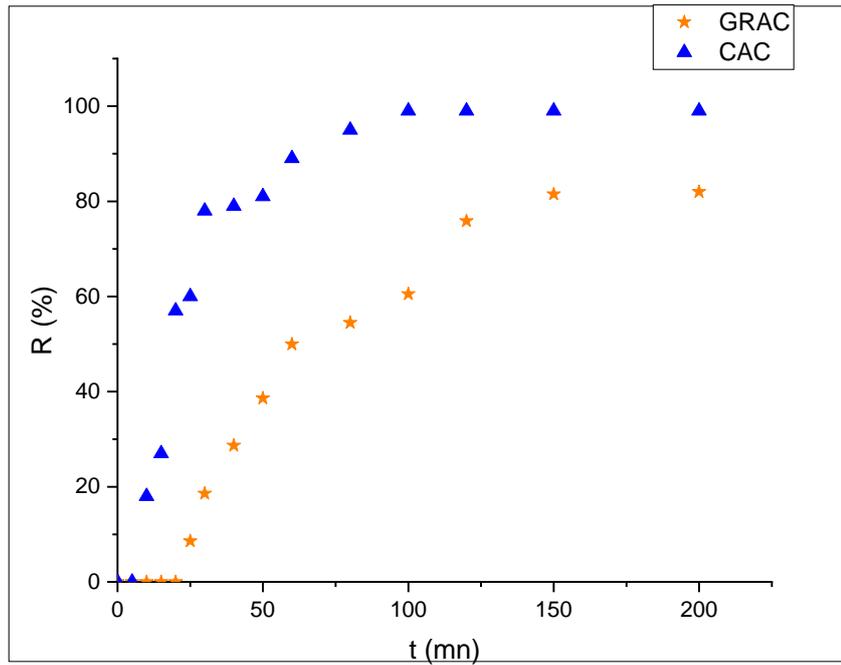


Figure V.6 : Variation de rendement d'élimination de BM par GRAC et CAC en fonction de temps. pH =8 ; T =25°C ; m =0.255g C₀=10mg

V.3.3-Cinétique d'adsorption (temps de contact)

Les figures (V.7) et (V.8) représentent les résultats sur l'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène.

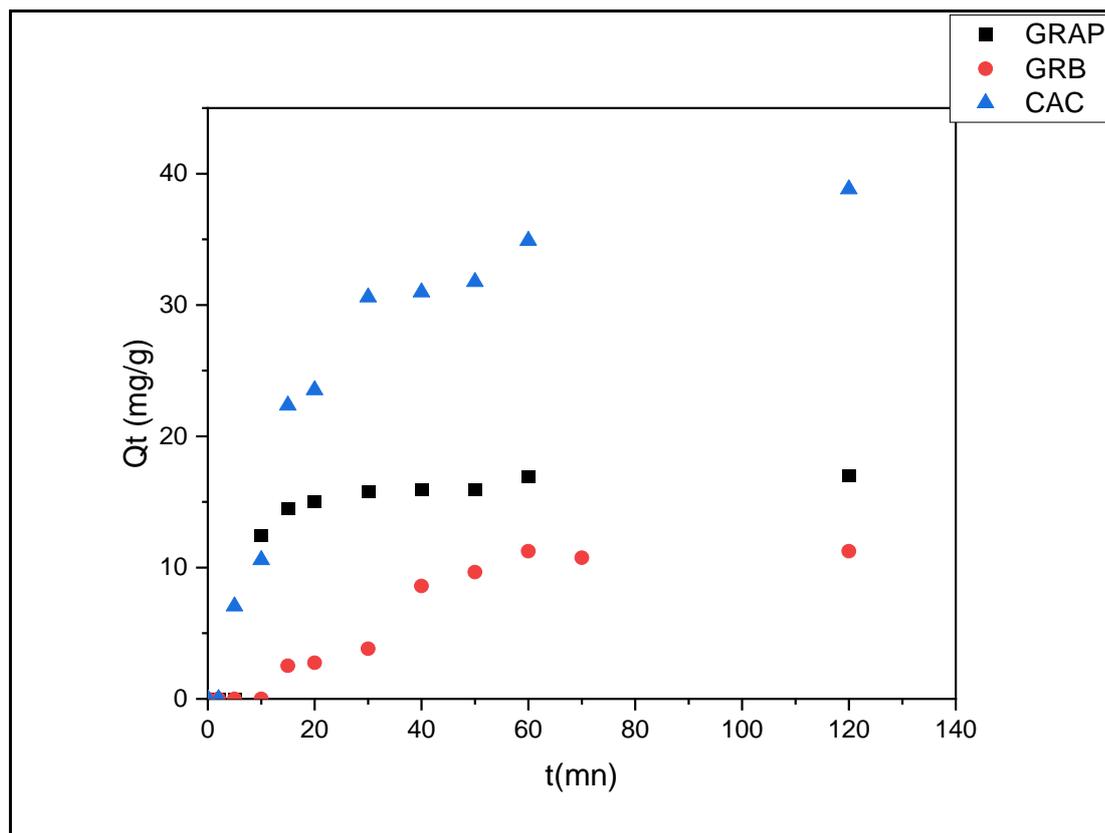


Figure V.7: Cinétique d'adsorption du BM sur GRAP, GRB et CAC

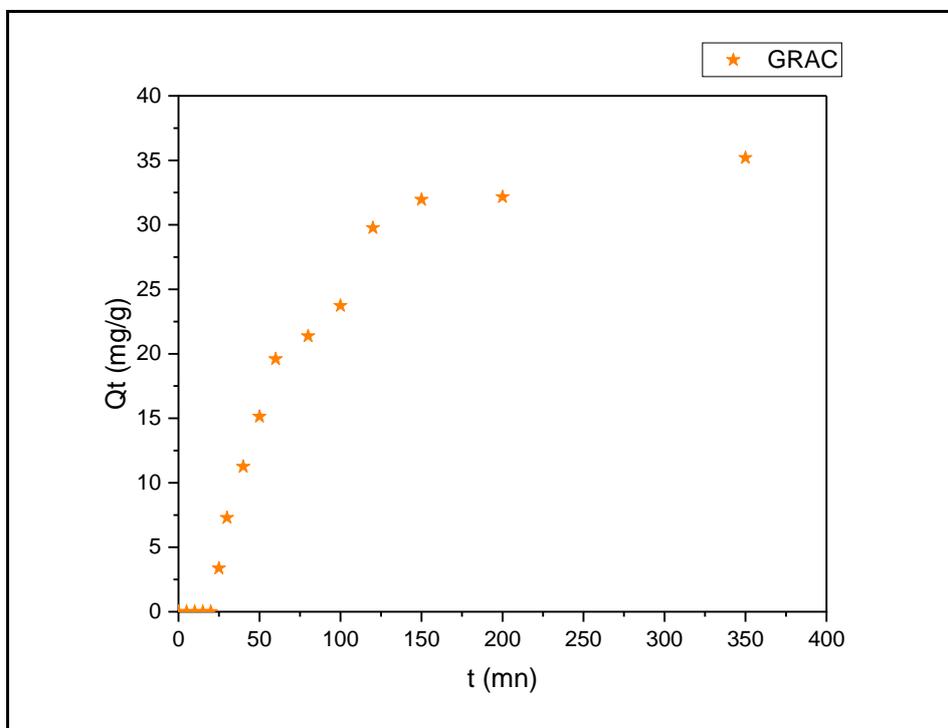


Figure V.8: Cinétique d'adsorption du BM sur GRAC

Tableau V.2 : cinétique d'adsorption de BM

	CAC	GRAC	GRAP	GRB
Te(mn)	45	150	60	60
Qe (mg/g)	38.82	35.2	17	11.25
R%	99	82	43	29

L'analyse des courbes de la cinétique de BM illustres dans les figures (V.5) (V.6) (V.7) et (V.8) montre que :

- La cinétique est divisée en deux parties :
 - La première correspond à une fixation rapide qu'est dû à la disponibilité des sites actifs.
 - La deuxième correspond à une fixation lente qu'est dû à la saturation des adsorbants.
- Les résultats obtenue ont montrés q'un temps de contact est t'atteint au bout de 150 et 60 minutes respectivement pour GRAC et GRAP et un rendement d'élimination a l'équilibre de l'ordre de 82 et 43 % respectivement.

Nous constatant que l'élimination sur CAC est plus rapide et efficace par rapport aux GRAC et GRAP préparés

Les résultats de t_e , R_e et Q_e des adsorbants sont regroupés dans le tableau V.2.

V.4-Modélisation des cinétiques expérimentales

Les figures V.9, 10, 11, 12, 13 et 14) présentent les modélisations des cinétique expérimentales de l'élimination de BM sur CAC et GRAC.

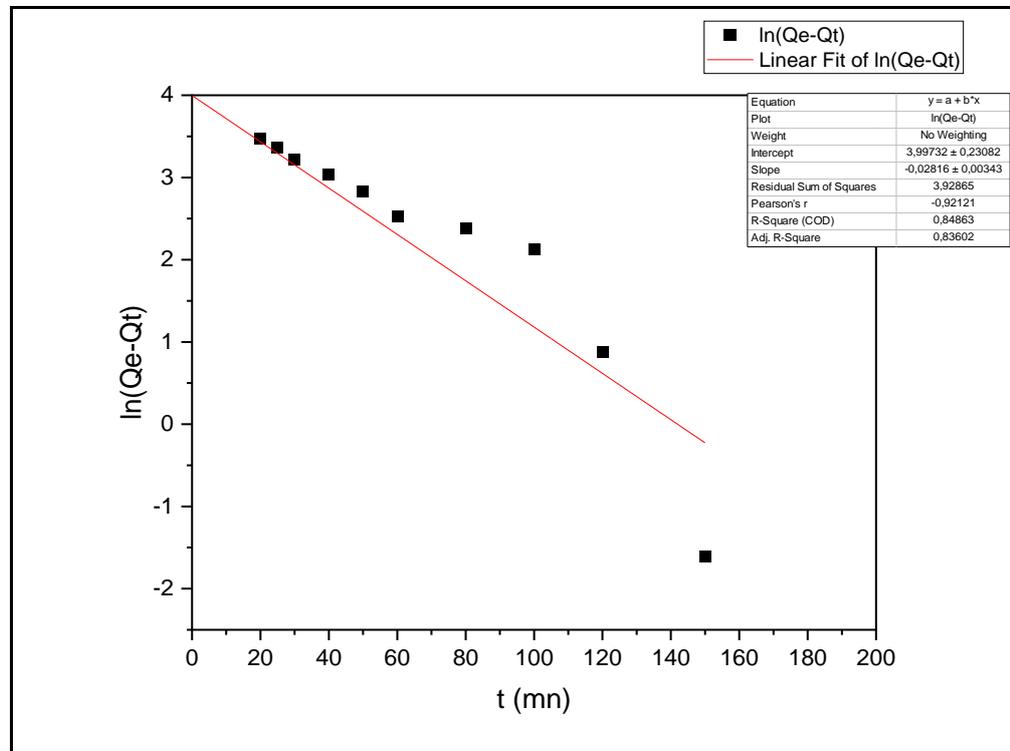


Figure V.9 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le CAC.
Le modèle de pseudo-premier ordre.

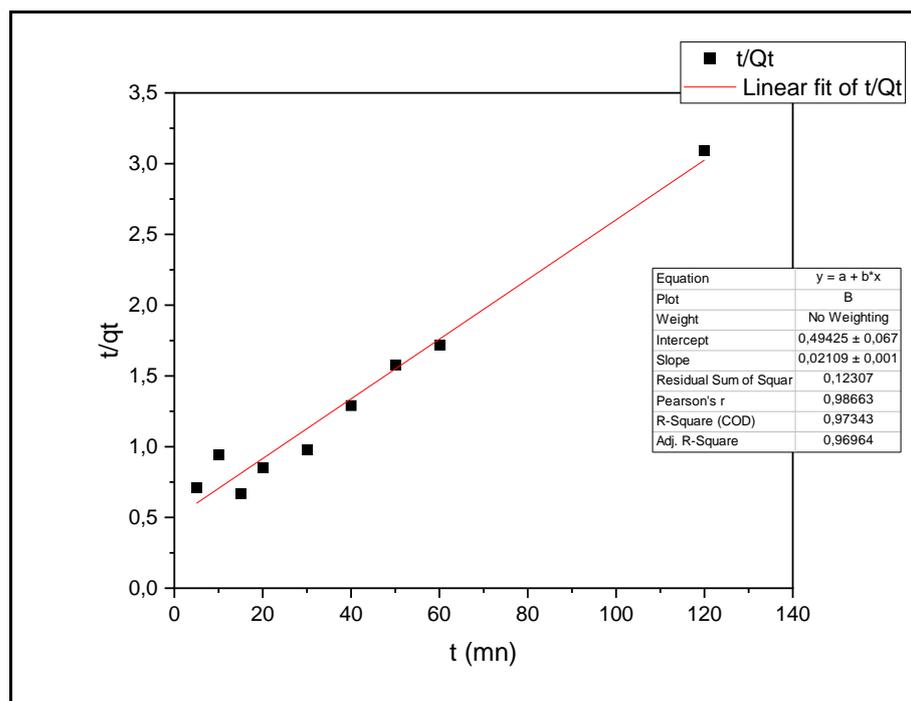


Figure V.10 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le CAC. Le modèle pseudo-second ordre.

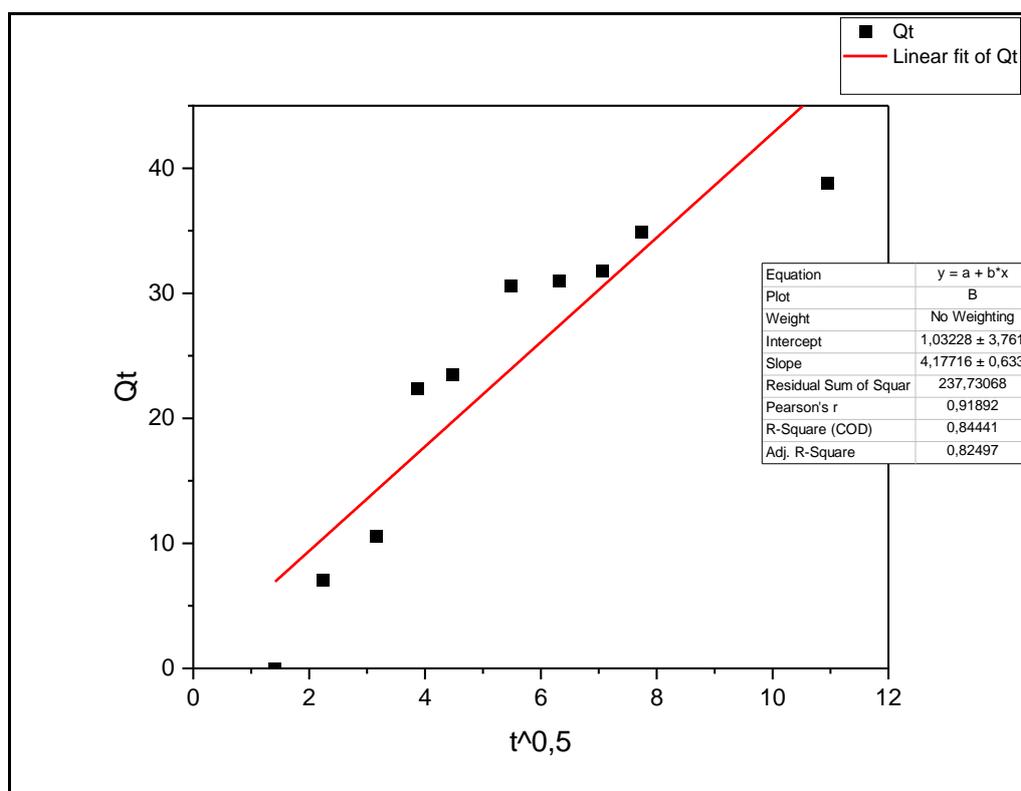


Figure V.11 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le CAC. Le modèle de la diffusion intra-particulaire.

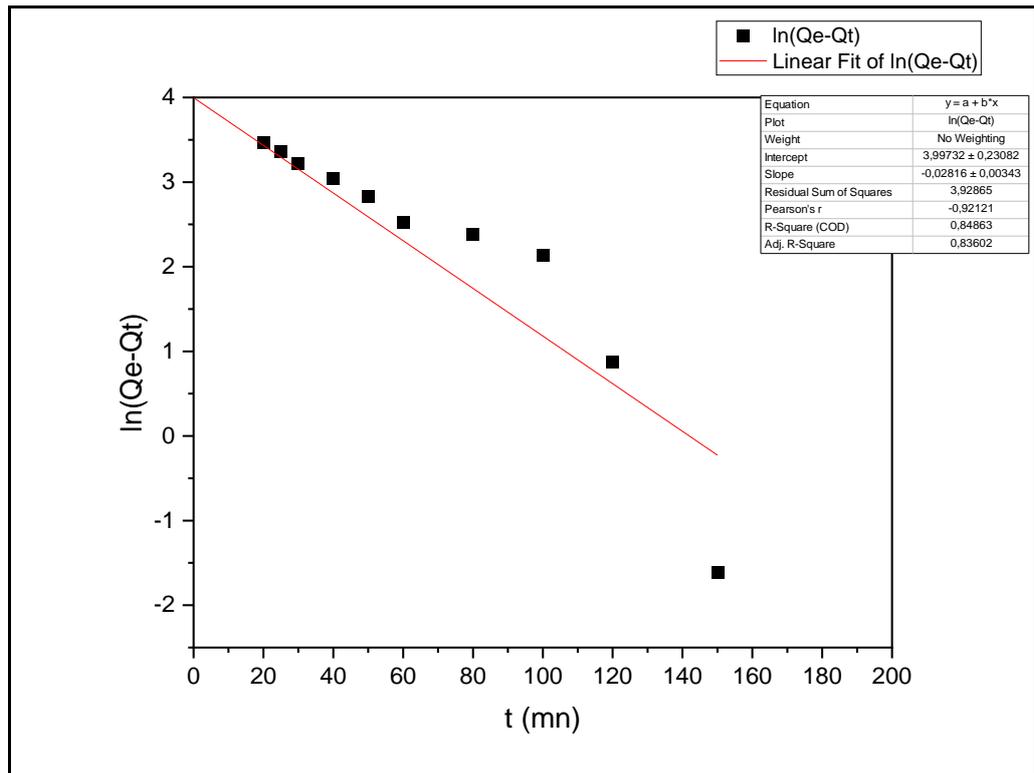


Figure V.12 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le GRAC. Le modèle de pseudo-premier ordre.

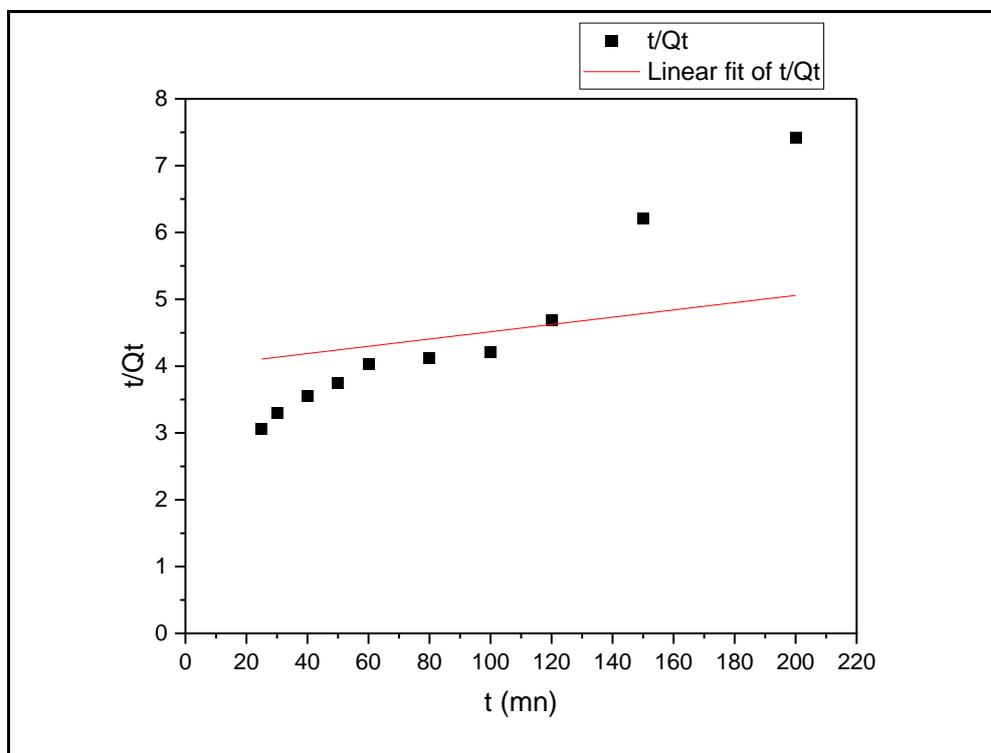


Figure V.13 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le GRAC. Le modèle pseudo-second ordre.

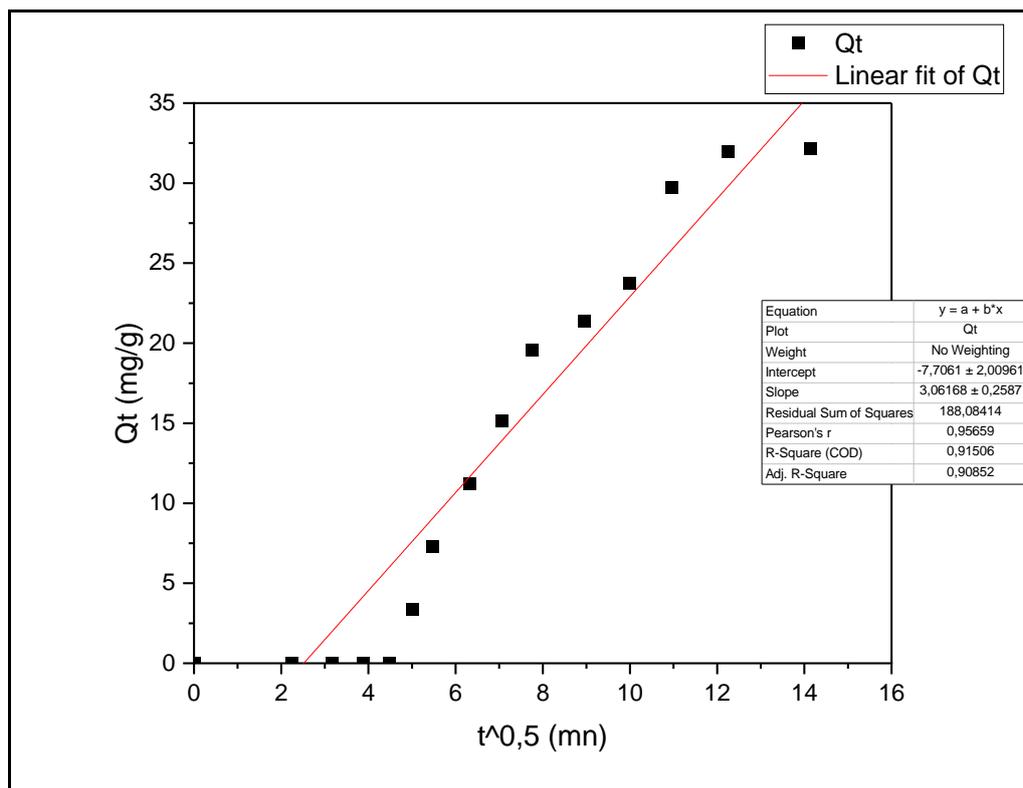


Figure V.14 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le GRAC. Le modèle de la diffusion intra-particulaire.

Les résultats obtenus ont montré que le modèle d'ordre 1 et diffusion ne décrivent pas les résultats de la cinétique expérimentale. Seul le modèle de second ordre est en bon accord avec la cinétique expérimentale car $R^2_{2\text{eme ordre}} > R^2_{1\text{er ordre}} > R^2_{\text{diffusion}}$.

Les résultats de la constante de vitesse (k) ainsi que le coefficient de corrélation (R^2) sont consignés dans le tableau ci-dessous (tableau V.3)

Tableau V.3 : Résultats de la modélisation de la cinétique expérimentale

Le modèle de 1 ^{er} ordre de CAC	Le modèle 2 ^{eme} ordre de CAC	Le modèle de la diffusion de CAC.	Le modèle de 1 ^{er} ordre de GRAC	Le modèle 2 ^{eme} de GRAC	Le modèle de la diffusion de GRAC
K₁=0.037	K₂=0.0008	K_d=4.18	K₁=0.03	K₂=0.0002	K_d=1.463
R²=0.933	R²=0.969	R²=0.824	R²=0.836	R²= 0,927	R²=0.908

Les résultats obtenus (tableau (V.4)) et les figures (v.7 et v.8 et v.9 et v.10 et v.11 et v.12) montrent que le modèle 1 et de diffusion ne décrivent pas les résultats de la cinétique expérimentale.

Seul le modèle de second ordre est en bon accord avec la cinétique expérimentale car :

$$R^2_{\text{2eme ordre}} > R^2_{\text{1er ordre}} > R^2_{\text{diffusion}}$$

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de notre présent travail consiste à valoriser un déchet agro-alimentaire (grain de raisin) en vue de préparer un charbon actif. Ce dernier est utilisé dans l'étude cinétique de l'élimination de BM.

Les résultats obtenus nous ont permis de conclure ce qui suit :

- ✓ Nous avons élaboré deux charbons actifs (GRAP et GRAC) par voie physique et chimique activé par H_3PO_4 .
- ✓ Les charbons actifs préparés ont été caractérisés par : (IRTF, détermination de taux d'humidité (2.3%) et la détermination de pH_{pzc} (6).
- ✓ L'application à l'étude cinétique a montré qu'un temps de contact de (45, 150, 60,60) (mn) respectivement pour (CAC, GRAC, GRB et GRAP).
Rendement d'élimination de BM de (99, 82, 43,29) (%) respectivement pour (CAC, GRAC, GRAP et GRB).
- ✓ Seul le modèle d'ordre 2 est en bon accord avec les cinétiques expérimentales.

PERSPECTIVES :

Nous souhaitons dans l'avenir de continuer ce travail afin de réaliser :

- Une mise en forme (granules) des deux charbons actifs (GRAC et GRAP) préparés sous forme de poudre.
- Une étude de l'élimination sur colonne.

Références bibliographiques

- [1] Lexique français-anglais, anglais-français. Paris La Défense, AFNOR, 1994
- [2] Beychok, Milton R., « Wastewater treatment », Hydrocarbon Processing, décembre 1971, p. 109–112 (ISSN 0887-0284).
- [3] Robinson T, G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam (2001). Remediation of dyes in textile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène à critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol., 77, 247-255.
- [4] R. Baccar, M. Sarra, et al. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211, 310-317. (2012)
- [5] Bouzaini M, L'eau de la pénurie maladie. Ed. I BN-KHALDOUN. , Oran, (2000); p59-64.
- [6] Boudjelal, Djoudi H (2008), pollution de l'oued boussellem par les eaux usées urbaines et industrielle et impact de leur utilisation dans l'irrigation. Thèses ing, tatho des écosystèmes universitaires, Stif : p 6-13.
- [7] L. MedLamin ; C. Smail ; L. Smail ; Dépollution par charbon actif d'une eau contaminée par bleu de méthylène. Master. Université Hamma Lakhdar - El oued – 2017. p30-33.
- [8] N. Bouanimba ,Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine Algérie, 2009.
- [9] D. Chebli , Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie, 2012.

- [10] E.Guechi, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie, 2013.
- [11] F.Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas –Sétif- Algérie,2014.
- [12] K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol 42, 1981. p 641-648.
- [13] H. Zollinger. *Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments.* VCH Publications, New York, N.Y(1991)
- [14] A.Boulal, Bouachma Mustapha, Etude cinétique de la dégradation d'une colorant par oxydation, Diplôme de Master, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf- Oran-Algérie, 2014.
- [15] S.R. Shirsath, A.P. Patil , R. Patil , J. B. Naik , P.R. Gogate. S.H. Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) p914– 923.
- [16] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaidar-Biskra, Juin 2014.
- [17] Zhenwang L. Zhenluc L. Jranjan L. The pt dye molecular structure and its Chromophoriclumnescences mechanisme, 15th word conference on non-destructive testing 15-21 October (2000), Rome.
- [18] M elle Fatima Zahra SAIDI. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de magister en chimie (Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen -) ; 2013 ; p11.
- [19] 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 Lausanne2010.

[20] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur, Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730,(2003),p1-8.

[21] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).

[22] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1(2007).

[23] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).

[24] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.

[25] S. Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.

[26] G. Grévillet, « traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux », Laboratoire des sciences du génie chimique, Paris, 2004

[27] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).

[29] ZUE MVE Mexent, Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette. Thèse pour obtenir le grade de MASTER d'Université des Sciences et Techniques de Masuku. Ch.1 2012.

[30] <http://www.chemviron.eu/fr/produits/charbon-actif/>

[31] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007). [13] S. Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.

[32] Lenntech, « Traitement de l'eau et de l'air », 2004.

[33] Cyril et Gomella, « Traitement des eaux publiques industrielles et privées », Edition Eyrolles, Paris 1978.

- [34] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La StreptomycesRimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach - Alger, juin, 2007.
- [35] A. Tahar, J.MarcChoubert, M.Pascal, M.Coquery, Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires Caractéristiques et éléments de Choix, Rapport bibliographique, Université de France, 2010.
- [36] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [37] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [38] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université KasdiMerbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [39] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.
- [40] Sedira N. 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, 2012/2013.
- [41] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [42] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.
- [43] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, UniversitéKasdiMerbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [44] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamedBougara- Boumerdès, 2009- 2010.
- [45] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide», Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013

- [46] S. Langergren, Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. Kungligasuenska, vetenskapsakademiensHanalinger, 24 (1898)1-39.
- [47] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon(2009).
- [48] Y. S. HO, G. Mckay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 (1998)115-154.
- [49] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa, YueDuana. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. Water Research, 40 (2006) 735-743.
- [50] J .Ma, F. Yu, LZhou, L. Jin, M.X. Yang, J.S. Luan, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W.Yuan, J.H. Chen. Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkaliactivated multiwalled carbon nanotubes. Appl. Mater. Interfaces 4 (2012) 5749-5760.