

Université A. MIRA – Bejaia

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie



Mémoire de Master

Présenté par :

Benkhellat Kenza

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

**Elaboration d'un charbon actif et application dans
l'élimination d'un polluant organique (le bleu de méthylène)**

Soutenue le :

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Département d'affiliation	Qualité
	Chimie	Président
	Chimie	Examinateur
GRABA Zahra épouse BENKHODJA	Chimie	Encadreure
TILIOUINE Yousra	Chimie	Co-Encadreure

2024-2025

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah de m'avoir accordé la santé, la force et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à, mon encadrante, Mme BENKHODJA-GRABA Zahra pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant ce sujet, ainsi que pour son accompagnement tout au long de ce mémoire. Je la remercie chaleureusement pour sa disponibilité, ses conseils précieux, sa rigueur scientifique et son soutien constant.

Je remercie également ma Co-encadrante, Mme Tilliouine YOUSRA, pour son accompagnement, son soutien et ses conseils utiles durant toute la période de ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont aussi aux membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'évaluer ce travail et pour leurs remarques constructives.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à ma famille, à mes proches et à tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont soutenue et encouragée tout au long de ce parcours.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont beaucoup aidé et
encouragé durant toutes mes études;

A mes chères sœurs Dina, Fayrouz et Aya, je vous adore ;

A mon frère Seif din, je te souhaite toute la réussite ;

A tous mes amis et mes camarades de chimie ;

Enfin à tous ceux qui me chers

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I : Généralités sur la pollution

I.1. Pollution de l'environnement.....	3
I.2. Pollution de l'eau.....	3
I.3. Classification de la pollution.....	3
I.3.1. Selon le type de polluant.....	3
I.3.1.1. Pollution physique	3
I.3.1.2. Pollution chimique	4
I.3.1.3 Pollution biologique	4
I.3.2. Selon l'origine du polluant	4
I.3.2.1 La pollution domestique	4
I.3.2.2. La pollution urbaine	4
I.3.2.3 La pollution agricole	5
I.3.2.4. La pollution industrielle	5

II. Généralités sur les colorants

II.1. Introduction.....	5
II.2. Définition.....	5
II.3. Classification des colorants.....	6
II.3.1 Classification chimique.....	6
II.3.2. Classification tinctoriale.....	8
II.4. Application	10
II.5. Toxicité et impact environnemental.....	10
II.5.1. Toxicité sur la santé humaine	10

II.5.2. Impacts environnementaux.....	11
II.6. Procédés de traitement des colorants.....	11
II.6.1. Méthodes chimiques	11
II.6.2. Méthodes biologiques.....	12
II.6.2.1. Traitement aérobie.....	12
II.6.2.2. Traitement anaérobie	12
II.6.3. Méthodes physiques.....	12
II.6.3.1. Filtration membranaire.....	12
II.6.3.2. Coagulation floculation.....	13
II.6.3.3. Adsorption	13

III. Théorie de l'adsorption

III.1. Introduction.....	13
III.2. Définition de l'adsorption	14
III.3. Les type d'adsorption.....	14
III.3.1. Adsorption physique ou physisorption.....	14
III.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	14
III.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	15
III.4.1. Facteurs liés à l'adsorbant.....	15
III.4.2. Facteurs liés à l'adsorbat	16
III.4.3. Facteurs liés aux conditions opératoires.....	16
III.5. Mécanisme d'adsorption.....	16
III.6. Isothermes d'adsorption.....	17
III.6.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	17
III.6.1.1. Classification de Giles.....	17
III.6.1.2. Classification de l'IUPAC.....	19
III.7. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption.....	20
III.7.1. Modèle de Langmuir.....	20
III.7.2. Modèle de Freundlich.....	21
III.7.3. Modèle de Temkin.....	22
III.8. Cinétique d'adsorption.....	23
III.8.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre.....	23
III.8.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	24

III.9. Etude thermodynamique.....	24
III.10. Généralités sur les adsorbants.....	24
III.10.1. Définition	24
III.11. Charbon actif.....	25
III.11.1. Types de charbon actifs.....	26
III.11.1.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	26
III.11.1.2. Charbon actif en grains (CAG).....	26
III.11.1.3. Charbon actif extrudé.....	26
III.11.2. Fabrication de charbon actif.....	28
III.11.2.1. Matières premières	28
III.11.2.2. Etape de carbonisation (ou pyrolyse).....	28
III.11.2.3. Etapes d'activation.....	28
III.12. Myrtus communis (Myrte).....	29
III.12.1. Description du Myrtus communis.....	29
III.12.2. quelques travaux sur l'utilisation du myrte comme adsorbant.....	30

Chapitre II : Préparation et caractérisation de l'adsorbant utilisé

II.1. Matériel et produits chimiques utilisés	31
II.2. Préparation et caractérisation de l'adsorbant.....	32
II.2.1. Préparation.....	32
II.2.2. Caractérisation	33
II.2.2.1. Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	33
II.2.2.2. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)	34
II.2.2.3. Analyses physico-chimiques	35
II.2.2.3.1. Masse volumique réelle	35
II.2.2.3.2. Masse volumique apparente	36
II.2.2.3.3. Volume poreux total (V.P.T)	36
II.2.2.3.4. pH du point de charge nulle (pH_{PZC})	36
II.2.2.3.5. Taux de cendres	37
II.2.2.3.6. Taux d'humidité	37
II.2.2.3.7. Surface spécifique.....	38

Chapitre III : Tests d'adsorption du Système BM/CAPM

III.1. Présentation de l'adsorbat utilisé	40
III.1.1. Définition	40
III.2. Dosage par spectrophotométrie UV – Visible	41
III.2.1. Préparation des solutions	42
III.3. Essais d'adsorption	43
III.3.1. Protocole expérimental	43
III.4. Influence des paramètres d'adsorption.....	44
III.4.1. Influence du pH.....	44
III.4.2. Influence de la concentration de la suspension de CAPM sur le taux d'élimination	45
.....	45
III.4.3. Influence de la vitesse d'agitation.....	46
III.4.4. Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques.....	47
.....	47
III.4.5. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en BM.....	50
III.5. Etude de l'isotherme d'adsorption	51
III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption	52
III.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	54
III.8. Etude des quantités maximales de BM adsorbées (q_m) sur différents adsorbants.....	55
Conclusion.....	56
Références bibliographiques	

Liste des symboles et sigles

Caractères grecs

θ : Angle d'incidence des rayons X.

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard (J/mol).

ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard (J/mol).

ΔS° : Variation de l'entropie standard (J/mol.K).

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale (nm).

$\rho_{\text{réelle}}$: Masse volumique réelle (g/mL).

ρ_{app} : Masse volumique apparente (g/mL).

ε : Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde à laquelle on effectue la mesure (L/mol.cm).

θ : Angle d'incidence des rayons X.

ω : Vitesse d'agitation (trs /min)

Caractères latins

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

A : Constante d'équilibre liée à l'énergie de liaison maximale (L/g).

CAPM: charbon actif préparé à partir de la poudre de myrte.

C_t : Concentration résiduelle du colorant dans la solution à l'instant t (mg/L).

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L).

C_e : Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/L).

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

K_2 : Constante de vitesse de second ordre (g/mg. min).

K_d : coefficient de distribution (L/g).

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g}$).

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

K_T : Constante de Temkin (L/mg).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

m : Masse d'absorbant (g).

M : Masse molaire (g/mol).

n : Coefficient de Freundlich.

pH : Potentiel Hydrogène.

pH_i : pH initial.

pH_f : pH final.

pH_{PZC} : pH du point de zéro charge.

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

q_e (exp) : Quantité de colorant expérimentale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

q_e (th) : Quantité de colorant théorique adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

q_m : Quantité maximale de colorant adsorbée (mg/g).

q_t : Quantité de colorant fixé à l'instant t (mg/g).

R : Constante des gaz parfait (8.314 J /mol .K).

R² : Coefficient de corrélation.

R_L : Facteur de séparation.

T : Température absolue (K).

t : Temps (min).

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

V : Volume d'adsorbat (L).

x : Quantité de soluté adsorbée (mg).

T=I/I₀: Transmittance de la solution.

I₀ : Intensité du rayon incident.

I : Intensité du rayon transmis.

m : Masse d'adsorbant (g).

V_{réel}: Volume réel (mL).

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

DRX: Diffraction des Rayons X.

BM: Bleu de méthylène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

Liste des figures

Figure I.1: Squelette azoïque.....	7
Figure I.2: Squelette anthraquinonique.....	7
Figure I.3: Squelette indigoïde.....	7
Figure I.4: Squelette phtalocyanine.....	8
Figure I.5 : Squelette nitrosé.....	8
Figure I.6 : Schéma du phénomène d'adsorption.....	14
Figure I.7: Mécanisme d'adsorption.....	17
Figure I.8 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	18
Figure I.9: Isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.....	20
Figure I.10: Structure du charbon actif.....	25
Figure I.11: Charbon actif en poudre.....	26
Figure I.12: Charbon actif Granulé.....	26
Figure I.13: Charbon actif extrudé.....	27
Figure I.14 : Myrtus communis (myrte).....	29
Figure II.1: Spectre Infra-Rouge du charbon actif préparé avant et après adsorption.....	33
Figure II.2 : Diffractogramme des Rayons X du charbon actif préparé.....	35
Figure II.3: pH_{pzc} du CAPM.....	37
Figure III.1: Formule développée du bleu de méthylène.....	40
Figure III.2: Spectre d'absorption de BM.....	42
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de BM.....	43
Figure III.4: Schéma du dispositif expérimental.....	44
Figure III.5: Evolution de la quantité de BM adsorbée en fonction du pH.....	45
Figure III.6: Effet de la concentration de la suspension de CAPM, R (g/L), sur le taux d'élimination de BM.....	46
Figure III.7: Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité de BM adsorbée sur CAPM.....	47
Figure III.8: Effet de la température sur la quantité de BM adsorbée par CAPM.....	48
Figure III.9: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	49
Figure III.10: Evolution de la quantité de BM adsorbée par CAPM en fonction du temps de contact.....	50
Figure III.11: Influence de la concentration initiale en BM sur la quantité fixée à	

l'équilibre.....	51
Figure III.12: Isotherme d'adsorption de BM	52
Figure III.13: Isothermes d'adsorption de (a) Langmuir, (b) Freundlich et de (c) Temkin.....	53
Figure III.14 : Représentation des modèles cinétique de (a) PPO et (b) PSO	54

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	6
Tableau I.2 : Différences principales entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	15
Tableau I.3 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	25
Tableau I.4: Avantages et inconvénients des charbons actifs en grains et en poudre.....	27
Tableau II.1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	32
Tableau II.2: Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif préparé.....	38
Tableau III.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....	41
Tableau III.2 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.....	49
Tableau III.3: Paramètres des modèles d'isothermes étudiés.....	53
Tableau III.4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM sur CAPM selon les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.....	55
Tableau III.5 : Comparaison des quantités maximales adsorbées (q_m) de BM sur différents adsorbants.....	55

Introduction générale

Introduction

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, indispensable aux êtres humains, aux animaux, aux plantes et aux microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à sa disponibilité [1]. Parmi les polluants les plus préoccupants, les colorants synthétiques sont largement utilisés dans divers secteurs industriels tels que le textile, le papier, le cuir, l'alimentation et la cosmétique [2]. Ce sont des substances souvent toxiques, persistantes dans l'environnement et nécessitant des techniques physico-chimiques spécifiques pour être dégradées.

Le bleu de méthylène est l'un des colorants les plus couramment employés, notamment dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il est cependant toxique : il peut provoquer des brûlures oculaires, des troubles respiratoires par inhalation, et des effets digestifs graves en cas d'ingestion [3]. Le traitement des effluents industriels contenant ce type de colorant représente donc un enjeu environnemental majeur.

Plusieurs techniques de traitement ont été développées, telles que la floculation, la précipitation, la filtration membranaire, l'échange d'ions, l'irradiation ou encore l'ozonation. Toutefois, ces procédés sont souvent coûteux et génèrent des boues ou des sous-produits secondaires [4]. Parmi toutes les méthodes existantes, l'adsorption s'est imposée comme une méthode analytique de choix, simple, efficace et largement utilisée pour l'élimination des colorants [5]. Le principe repose sur la fixation des molécules à l'état liquide ou gazeux par un matériau solide, appelé adsorbant.

La littérature scientifique mentionne une grande variété de matériaux utilisés comme adsorbants : argiles, zéolites, alumines activées, boues, biomasses, sous-produits industriels, et notamment le charbon actif, reconnu pour sa grande surface spécifique et sa structure poreuse. Il est généralement préparé à partir de matières premières riches en carbone, telles que les déchets agricoles, les résidus végétaux ou les sous-produits industriels, ce qui permet à la fois la valorisation de ces matériaux et la réduction de leur impact environnemental.

Dans cette optique, notre travail s'inscrit dans une démarche de dépollution durable par l'utilisation d'un charbon actif préparé à partir d'une biomasse locale, le myrte. L'objectif principal de cette étude est d'élaborer et de caractériser un charbon actif à base de myrte, puis d'évaluer son efficacité dans l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse. L'influence de divers paramètres expérimentaux tels que le pH, le temps de contact, la concentration en adsorbant et la température sera étudiée afin d'optimiser le processus

d'adsorption. De plus, une analyse des caractéristiques physico-chimiques du matériau sera réalisée à l'aide de techniques comme la spectroscopie IRTF et la diffraction des rayons X (DRX).

Le plan de ce mémoire est structuré en trois parties principales :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, organisé en trois volets :

Le volet I traite de la pollution des eaux, en mettant l'accent sur les sources, les impacts environnementaux et sanitaires, ainsi que la nécessité de traiter ces pollutions.

Le volet II est dédié aux colorants, notamment leur utilisation dans les industries, leur toxicité, leur persistance dans le milieu aquatique et les différentes techniques employées pour leur élimination.

Le volet III aborde les principes théoriques de l'adsorption, en présentant les différents types d'adsorption, les caractéristiques des adsorbants, ainsi que les principaux modèles mathématiques utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption.

Le deuxième chapitre porte sur la préparation du charbon actif à partir du myrte. Il décrit les différentes étapes expérimentales de son élaboration, le matériel utilisé, ainsi que les résultats obtenus lors de sa caractérisation, notamment par les techniques IRTF et DRX.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif préparé. Il présente les protocoles expérimentaux appliqués, les conditions optimales d'adsorption, ainsi que les résultats obtenus, analysés à travers les modèles cinétiques, isothermes et thermodynamiques.

Enfin, une conclusion générale viendra clore ce travail en résumant les principaux résultats obtenus et en suggérant des perspectives pour de futurs travaux.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Généralités sur la pollution

I.1. Pollution de l'environnement

La pollution de l'environnement se définit comme l'introduction de substances ou de contaminants dans les différents compartiments de l'environnement, englobant l'atmosphère, l'hydrosphère, la géosphère et la biosphère. Cette contamination, qu'elle soit d'origine physique, chimique ou biologique, peut atteindre un seuil tel qu'elle perturbe le fonctionnement normal des processus écologiques, engendrant ainsi des altérations et des déséquilibres au sein des écosystèmes. On distingue trois types de pollution : la pollution de l'air, la pollution de l'eau et la pollution des sols [6].

I.2. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau désigne toute altération de ses propriétés naturelles causée par l'introduction de substances étrangères, qu'elles soient chimiques, biologiques ou physiques. Elle peut résulter de rejets domestiques, agricoles ou industriels, affectant ainsi aussi bien les eaux superficielles que souterraines. Cette contamination rend l'eau impropre à la consommation, à l'irrigation ou à la vie aquatique, et représente une menace sérieuse pour les écosystèmes et la santé humaine. Compte tenu de son rôle fondamental dans le maintien de la vie sur Terre, la préservation de la qualité de l'eau est devenue un enjeu environnemental majeur [7].

I.3. Classification de la pollution

Il existe divers critères de classification de la pollution, selon l'origine, la nature des polluants, ou d'autres critères.

I.3.1. Selon le type de polluant

On distingue trois types de pollution :

I.3.1.1. Pollution physique

La pollution physique est caractérisée par la présence de particules diverses dans l'eau, rendant celle-ci trouble. On distingue plusieurs types de matières :

Matières décantées : plus lourdes que l'eau.

Matières flottantes : plus légères que l'eau.

Matières en suspension : de densité similaire à celle de l'eau.

Ce type de pollution inclut aussi la pollution thermique (réchauffement de l'eau par les usines)

et la pollution nucléaire (radioactivité des retombées atomiques ou des accidents nucléaires) [8,9].

I.3.1.2. Pollution chimique

La pollution chimique provient de substances organiques et minérales générées par les activités humaines. Les polluants minéraux incluent des métaux toxiques comme l'arsenic (As), le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), et le chrome (Cr), souvent issus des industries chimiques et métallurgiques. D'autres éléments, tels que le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le fer (Fe), le fluor (F), les nitrates (NO_3^-) et les phosphates (PO_4^{3-}), sont présents naturellement mais peuvent devenir des indicateurs de pollution quand leurs concentrations sont élevées. Les polluants organiques comprennent les hydrocarbures, les phénols, les pesticides, les colorants et les produits pharmaceutiques, souvent trouvés dans les rivières, les lacs et les eaux souterraines [10].

I.3.1.3. Pollution biologique

La pollution microbiologique résulte de la présence de micro-organismes pathogènes (bactéries, virus, parasites, protozoaires) dans les eaux contaminées par les déchets domestiques, le ruissellement ou l'élevage. Ces micro-organismes peuvent avoir des conséquences graves sur l'environnement et la santé publique [11].

I.3.2. Selon l'origine du polluant

I.3.2.1. La pollution domestique

Elle provient principalement des habitations, notamment des eaux issues des toilettes ainsi que de celles utilisées pour le nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Ces eaux usées sont généralement acheminées par le réseau d'assainissement vers une station d'épuration. Elle se caractérise par la présence de germes fécaux, de fortes concentrations en matières organiques, de sels minéraux tels que l'azote et le phosphore, ainsi que de détergents. Après traitement en station d'épuration, ces éléments persistent mais en quantités réduites, avec une efficacité d'élimination estimée entre 50 et 90 %. Toutefois, ils restent concentrés au niveau du point de rejet [12].

I.3.2.2. La pollution urbaine

Les effluents urbains englobent à la fois les eaux usées et les eaux pluviales issues du

ruissellement en milieu urbain. L'origine principale des eaux usées urbaines est domestique, comprenant un mélange d'eaux contenant des déjections humaines (urine, matières fécales) et des eaux ménagères. Ces effluents peuvent également inclure des rejets industriels, à condition que ces derniers aient subi un prétraitement approprié en usine. Lequel préalable vise à rendre leurs caractéristiques similaires à celles des eaux domestiques, afin de permettre un traitement collectif efficace au sein des stations d'épuration [13].

I.3.2.3. La pollution agricole

La pollution agricole se caractérise par des concentrations élevées en sels minéraux, notamment les nitrates (NO_3^-), le phosphore (P) et le potassium (K), ainsi que par la présence de résidus de produits phytosanitaires tels que les pesticides et les engrais utilisés dans les traitements agricoles [14].

I.3.2.4. La pollution industrielle

La pollution d'origine industrielle se distingue par une grande variété de polluants, qui dépendent du type d'activités et de l'usage de l'eau. Parmi les contaminants les plus courants, on retrouve les hydrocarbures, les métaux lourds, les acides, les bases, divers produits chimiques, ainsi que des substances radioactives [15].

II. Généralités sur les colorants

II.1. Introduction

Depuis longtemps, l'homme utilise les colorants pour teindre ses vêtements, décorer sa maison ou encore colorer ses aliments. Autrefois, les colorants étaient extraits de sources naturelles, comme certaines plantes (par exemple l'indigo) ou des animaux (comme la cochenille, d'où l'on tire le carmin). Les colorants naturels ont été utilisés jusqu'au début du XIX^{ème} siècle, ensuite, ils ont été peu à peu remplacés par des colorants synthétiques, fabriqués par des procédés chimiques. Ces nouveaux colorants présentent plusieurs avantages : ils offrent plus de couleurs, sont plus stables, et peuvent répondre à des besoins spécifiques dans différents domaines comme le textile, l'alimentation ou les cosmétiques.

II.2. Définition

Un colorant est une substance capable de teindre un matériau de façon durable. Il se compose de deux types de groupements : les chromophores, qui sont responsables de la couleur,

et les auxochromes, qui facilitent la fixation du colorant sur le support [16]. Les colorants se distinguent par leur capacité à absorber l'énergie électromagnétique dans le domaine visible, de 380 à 750 nm, Lorsqu'un corps absorbe sélectivement certaines longueurs d'onde de la lumière blanche, il en résulte une couleur, perçue par réflexion, transmission ou diffusion. Cette absorption est due à la présence de groupements chromophores dans la molécule [17].

Les principaux groupements chromophores et auxochromes sont donnés dans le tableau I.1 [18].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂) ; Nitroso
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Caronyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro(-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupement donneurs d'électrons

II.3. Classification des colorants

Les colorants sont des substances capables de se fixer durablement sur un support (textile, papier, polymère, etc.) tout en lui apportant une couleur visible. On distingue deux grands types de classification : la classification chimique, fondée sur la structure moléculaire des colorants, et la classification tinctoriale, basée sur leur méthode d'application et leur affinité avec les fibres [19].

II.3.1. Classification chimique

Cette classification repose sur la nature du chromophore, c'est-à-dire le groupement fonctionnel responsable de la couleur. Les colorants sont ainsi répartis selon leur structure moléculaire. Parmi les plus importants, on peut citer :

1. Colorants azoïques

Ils représentent la plus grande famille de colorants synthétiques. Leur caractéristique principale est la présence d'une ou plusieurs liaisons azo (-N=N-), qui assurent la couleur. Selon le nombre de ces liaisons, on distingue les colorants mono azoïques, bis azoïques et poly azoïques. Ces colorants offrent une large gamme de teintes, notamment dans les tons rouges,

orange et jaunes [19].

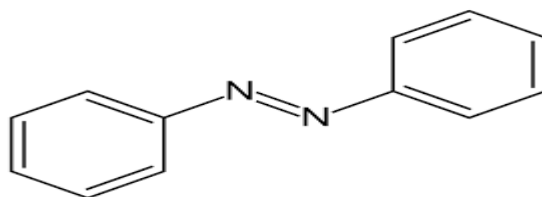


Figure I.1: Squelette azoïque.

2. Colorants anthraquinoniques

Dérivés de l'antracène, ces colorants possèdent un noyau quinonique ($>C=O$), souvent substitué par des groupes hydroxyles ou amines. Un exemple classique est l'alizarine, utilisée historiquement comme colorant rouge. Ils présentent une bonne résistance à la lumière et sont très utilisés dans les teintures de fibres synthétiques [19].

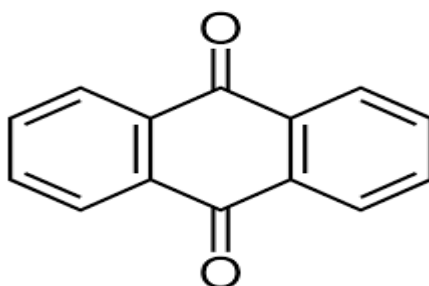


Figure I.2: Squelette anthraquinonique.

3. Colorants indigoïdes

Issus de la structure de l'indigo naturel (présent dans la plante *Indigofera tinctoria*), ces colorants contiennent un noyau indole ou des structures apparentées. Ils sont utilisés pour obtenir des colorations bleu foncé à violettes, et certains dérivés permettent des teintes allant jusqu'à l'orange ou le turquoise [19].

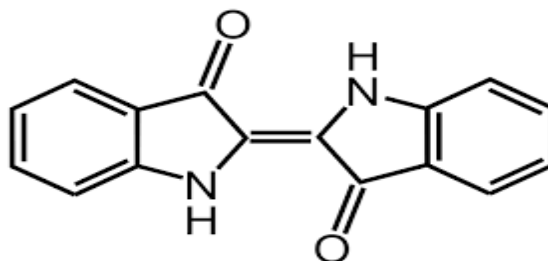


Figure I.3: Squelette indigoïde.

4. Colorants phtalocyanines

Ce sont des complexes organométalliques à base de cuivre ou d'autres métaux (Ni, Co, etc.). Ils possèdent une structure tétrapyrrolique condensée (semblable à la porphyrine) très stable, qui confère des couleurs intenses (bleu, vert) avec une excellente résistance à la lumière et aux agents chimiques [19].

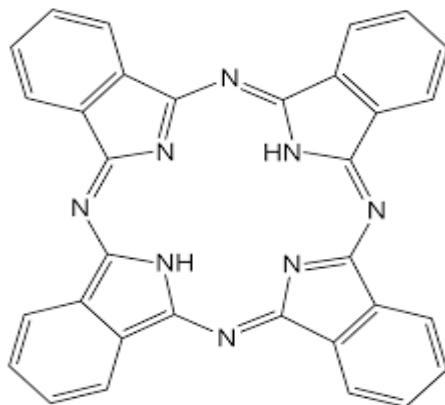


Figure I.4: Squelette phtalocyanine.

5. Colorants nitrés et nitrosés

Ils constituent une classe ancienne et peu nombreuse. Ils sont encore utilisés aujourd'hui en raison de leur faible coût, qui s'explique par la simplicité de leur structure moléculaire. Celle-ci est généralement formée d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement donneur d'électrons, comme un hydroxyle ou un groupe aminé [20,21].

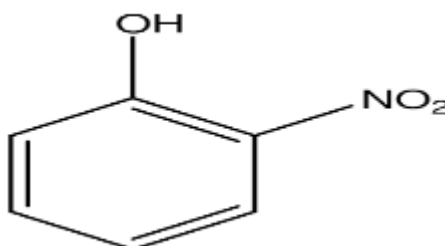


Figure I.5 : Squelette nitrosé.

II.3.2. Classification tinctoriale

Cette classification repose sur la méthode d'application des colorants sur les fibres, en fonction de leur affinité et des interactions chimiques possibles avec le support. On distingue notamment:

1. Colorants à mordant

Ce sont des colorants qui nécessitent la présence préalable d'un mordant (souvent un sel métallique comme Al, Fe ou Cr) pour se fixer sur la fibre. Le mordant forme un complexe stable avec le colorant, assurant une bonne fixation et une bonne résistance à la lumière [19].

2. Colorants acides (ou anioniques)

Solubles dans l'eau grâce à la présence de groupements sulfonâtes ($-\text{SO}_3\text{H}$), ces colorants sont utilisés en milieu acide pour teindre les fibres protéiniques (laine, soie) ou polyamides. Ils se fixent par interactions électrostatiques avec les groupes chargés positivement des fibres [19].

3. Colorants directs

Également appelés colorants substantifs, ils peuvent teindre directement les fibres cellulosiques (comme le coton) sans mordant. Leur fixation repose sur des interactions de type Van der Waals, hydrogène ou électrostatiques. Leur structure plane et linéaire favorise l'alignement avec les chaînes de cellulose [19].

4. Colorants basiques (ou cationiques)

Contrairement aux colorants acides, ils portent une charge positive. Ils sont principalement utilisés sur les fibres acryliques, la laine et la soie, où ils interagissent avec les groupes acides présents dans les fibres. Ils offrent une très bonne intensité de teinture et une excellente solidité à la lumière [19].

5. Colorants réactifs

Ces colorants sont constitués d'un chromophore et d'un groupement réactif capable de former une liaison covalente avec la fibre (notamment les fibres cellulosiques). Les groupements réactifs les plus fréquents sont la triazine et la vinylsulfone. Cette liaison chimique assure une excellente solidité au lavage et à la lumière [19].

6. Colorants métallifères (ou pré-métallisés)

Il s'agit de complexes formés entre un colorant et un métal (généralement le chrome ou le cobalt). Ils présentent une bonne affinité pour les fibres protéiniques (laine, soie) et polyamides, avec une excellente résistance à la lumière [19].

7. Colorants de cuve

Ce sont des colorants insolubles dans l'eau sous leur forme oxydée. Pour les appliquer, ils doivent être réduits en milieu alcalin à une forme leuco (soluble), qui peut pénétrer dans la fibre. Une oxydation ultérieure les ramène à leur forme initiale insoluble, fixée durablement dans la fibre. L'exemple le plus connu est l'indigo utilisé pour les jeans [19].

8. Pigments

Contrairement aux colorants, les pigments sont insolubles dans le milieu d'application. Ils ne se fixent pas chimiquement à la fibre, mais nécessitent l'usage d'un liant (souvent un polymère) pour assurer l'adhésion au support. Ils sont largement utilisés dans les encres, peintures et revêtements. Après application, le solvant s'évapore, le liant polymérise et fixe durablement le pigment [19].

II.4. Applications

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration [22].

Les grands domaines d'applications des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60 %
- Papiers : 10 %
- Cuirs et fourrures : 3 %
- Matières plastiques et élastomères : 10 %

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

II.5. Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des substances difficilement biodégradables par les micro-organismes. Leur présence dans l'environnement peut être toxique, voire nocive, pour l'homme, les animaux et les écosystèmes.

II.5.1. Toxicité sur la santé humaine

De nombreuses études ont montré les effets néfastes des colorants sur la santé humaine [23]. Les colorants aminés peuvent provoquer des irritations cutanées et des dermatites [24]. Certains colorants synthétiques, notamment ceux à base d'amines, sont suspectés d'avoir des effets cancérogènes, en particulier des tumeurs bénignes ou malignes au niveau de la vessie.

Les colorants métallifères présentent également un risque important. En plus de leur toxicité pour l'homme, ils peuvent endommager les systèmes d'assainissement et perturber les traitements biologiques dans les stations d'épuration [25].

II.5.2. Impacts environnementaux

Les colorants sont omniprésents dans la vie quotidienne, notamment à travers les rejets industriels, en particulier ceux de l'industrie textile. Ces effluents contiennent de grandes quantités d'eau colorée chargée en produits chimiques, ce qui contribue à la pollution de l'environnement. La production mondiale de colorants est estimée à environ 700 000 tonnes par an, dont près de 140 000 tonnes sont rejetées dans les eaux usées lors des processus d'application et de fabrication [26]. Les colorants azoïques, largement utilisés, libèrent des amines cancérigènes après la rupture de la liaison azo, qui est facilement dégradée par les enzymes de l'organisme humain [27,28]. Par ailleurs, l'utilisation du chlore pour désinfecter les eaux usées peut générer des sous-produits de chloration, comme les trihalométhanés. Ces composés, toxiques à fortes concentrations, sont associés à des risques accrus de cancers du foie, des reins, des poumons et de la peau.

II.6. Procédés de traitement des colorants

Les effluents issus des industries textiles et de teinture contiennent une grande variété de colorants synthétiques, souvent rejetés dans l'environnement en raison de leur faible affinité avec les fibres textiles. Ces eaux usées sont particulièrement préoccupantes en raison de leur toxicité, leur persistance et leur faible biodégradabilité. Plusieurs techniques de traitement ont été développées pour éliminer ces polluants, réparties principalement en méthodes physiques, chimiques et biologiques.

II.6.1. Méthodes chimiques

Les procédés d'oxydation chimique sont utilisés pour traiter les composés organiques dangereux présents en faible quantité, pour préparer les eaux usées avant un traitement biologique, ou pour réduire la toxicité après traitement [29]. Les deux agents oxydants les plus utilisés sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le chlore. Le H_2O_2 est un oxydant puissant, efficace contre de nombreux polluants organiques et inorganiques [30]. Toutefois, il est peu efficace seul pour éliminer les colorants en forte concentration. Hamada et al. [31] ont proposé d'utiliser l'hypochlorite de sodium pour traiter les colorants azoïques. Cette méthode détruit les

molécules colorées, mais peut former des sous-produits toxiques, comme les trihalométhanes, qui sont potentiellement cancérigènes pour l'homme.

II.6.2. Méthodes biologiques

Le traitement biologique repose sur l'action de microorganismes pour dégrader les polluants organiques présents dans l'eau. Ces procédés sont classés en deux types : aérobies (en présence d'oxygène) et anaérobies (en absence d'oxygène).

II.6.2.1. Traitement aérobie

Dans le traitement aérobie, les polluants sont décomposés dans des bassins contenant des bactéries et de l'oxygène. Les matières organiques sont transformées principalement en dioxyde de carbone (CO₂) et en boues. Après traitement, les boues sont séparées, partiellement recyclées, et le reste est évacué après déshydratation.

II.6.2.2. Traitement anaérobie

Le traitement anaérobie se fait sans oxygène, produisant du CO₂, du méthane (utilisable comme énergie) et de l'eau. Ce procédé est efficace pour les effluents très chargés. Il peut aussi éliminer les colorants azoïques en cassant la liaison azo. Cependant, la minéralisation complète n'est pas possible. La dégradation produit souvent des amines toxiques, pouvant contaminer les nappes souterraines. Enfin, les procédés biologiques classiques sont inefficaces contre de nombreux colorants synthétiques en raison de leur structure complexe et résistante. Selon Vencelau et al. (1994), ils ne permettent qu'une réduction de 10 à 20 % de la couleur [32].

II.6.3. Méthodes physiques

II.6.3.1. Filtration membranaire

La filtration membranaire utilise une pression hydraulique et comprend la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse. Parmi ces procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus efficaces pour réduire partiellement la couleur et éliminer les petites molécules organiques [33]. L'osmose inverse est la plus utilisée [34]. La nano filtration est adaptée aux bains de teinture contenant des colorants réactifs, en agissant comme un filtre moléculaire. La microfiltration retient les particules colloïdales comme certains colorants dispersés ou de cuve à l'aide d'une membrane écran [35]. L'ultrafiltration,

quant à elle, permet surtout de réduire la DCO et les solides en suspension mais elle est réellement efficace lorsqu'elle est combinée à la coagulation floculation [36].

II.6.3.2. Coagulation floculation

Ce procédé est largement utilisé dans l'industrie textile pour réduire la DCO et la couleur, avant un traitement biologique ou comme traitement principal [37]. Il repose sur l'ajout de coagulants qui réagissent avec les polluants organiques pour former des floes ; lesquels sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les coagulants les plus utilisés sont : le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), l'aluminate de sodium (NaAlO_2), le chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et le sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Cependant, cette méthode génère une grande quantité de boues, ce qui nécessite un traitement coûteux pour leur valorisation.

II.6.3.3. Adsorption

C'est une méthode couramment utilisée pour éliminer divers polluants, qu'ils soient organiques ou inorganiques, présents dans les effluents liquides ou gazeux. Parmi les matériaux adsorbants, le charbon actif est le plus employé en raison de sa structure très poreuse, de sa surface spécifique élevée et de ses propriétés de surface favorables aux interactions avec les contaminants [38]. Cependant, la plupart des charbons actifs disponibles sur le marché sont coûteux et issus de matières premières non renouvelables, ce qui limite leur utilisation à grande échelle [39].

III. Théorie de l'adsorption

III.1. Introduction

L'adsorption est aujourd'hui l'une des techniques de séparation les plus utilisées. Elle joue un rôle clé dans la purification et la séparation des gaz et des liquides, et trouve des applications variées dans les secteurs pétrolier, pétrochimique, chimique, environnemental et pharmaceutique [40]. Le terme « adsorption » a été introduit par Kayser en 1881 pour désigner l'accumulation de substances à la surface d'un solide, phénomène distinct de la condensation [41]. Son opposé, la désorption, a été défini plus tard, en 1909 [42].

Parmi les adsorbants les plus courants, le charbon actif se distingue par sa grande surface spécifique et son efficacité dans l'élimination des polluants, ce qui en fait un matériau de choix pour le traitement des eaux et des effluents.

III.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un processus par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), se fixent à la surface d'un solide. Les molécules adsorbées sont appelées adsorbat, tandis que le solide sur lequel elles se fixent est appelé adsorbant. La surface du solide comprend à la fois les surfaces externes et internes créées par le réseau de pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant [43]. Un schéma du phénomène d'adsorption est représenté sur la figure I.6.



Figure I.6 : Schéma du phénomène d'adsorption [44].

III.3. Les types d'adsorption

Selon la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, on distingue deux principaux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [42].

III.3.1. Adsorption physique ou physisorption

La physisorption (ou adsorption physique) est un phénomène basé sur des forces faibles de type Van der Waals ou liaisons hydrogène [45]. Elle présente les caractéristiques suivantes:

- L'équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbant est atteint rapidement ;
- La chaleur d'adsorption est faible, proche de celle de la liquéfaction du gaz ;
- Le processus est généralement réversible et peu spécifique [45].

III.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption (ou adsorption chimique) repose sur la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, impliquant un échange ou un partage d'électrons. Ce processus est donc plus énergétique que la physisorption [45]. Elle se caractérise par :

- Un équilibre plus lent à atteindre ;

- Une quantité adsorbée qui augmente avec la température ;
- Une chaleur d'adsorption élevée (de 40 à 100 kJ/mol), comparable à celle d'une réaction chimique ;
- Un caractère irréversible ;
- Une forte spécificité selon la nature des molécules et de la surface.

Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique sont consignées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Différences principales entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbant	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbant
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 (kJ/mol)	< 50	> 50
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Types de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

III.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

III.4.1. Facteurs liés à l'adsorbant

- La nature des groupements fonctionnels qui se trouvent à sa surface.
- La surface spécifique.
- La distribution des diamètres des pores.
- La masse de l'adsorbant.

III.4.2. Facteurs liés à l'adsorbat

- La solubilité de l'adsorbat.
- La polarité.
- La masse molaire.
- La taille des particules.
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

III.4.3. Facteurs liés aux conditions opératoires [28,46].

- La température du milieu.
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel.
- La compétition entre les espèces présentes dans le milieu.
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- La force ionique.
- Le pH

III.5. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se déroule en plusieurs étapes successives, permettant aux molécules du soluté d'atteindre et de se fixer sur les sites actifs de l'adsorbant. Ces étapes sont résumées comme suit :

Première étape : Transport externe

Les molécules de soluté se déplacent depuis la phase liquide vers la zone proche de la surface de l'adsorbant.

Deuxième étape : Diffusion à travers le film liquide

Le soluté traverse la fine couche de liquide entourant les particules solides.

Troisième étape : Diffusion intra-poreuse

Les molécules pénètrent dans les pores du solide en direction des sites actifs.

Quatrième étape : Adsorption sur les sites actifs

Le soluté se fixe sur les sites disponibles à la surface de l'adsorbant. Une fois fixées, les molécules restent immobiles.

Ces différentes étapes sont représentées schématiquement dans la figure I.7 [47].

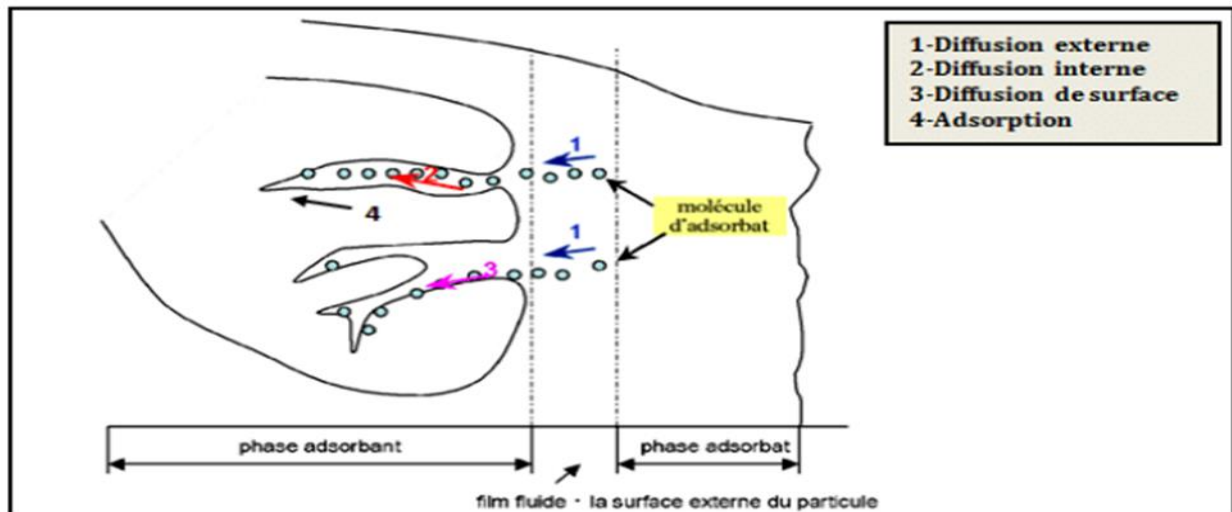


Figure I.7: Mécanisme d'adsorption.

III.6. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [48].

III.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant. Deux classifications principales sont généralement utilisées : celle de Giles et celle de l'IUPAC [49].

III.6.1.1. Classification de Giles

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommés : **S** (sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition constante). La figure I.8 illustre la forme de chaque type d'isothermes [30].

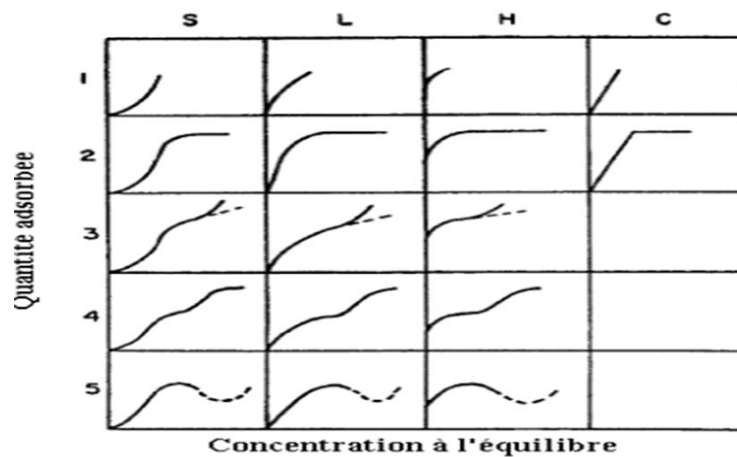


Figure I.8 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al (1974)[30].

Classe L

Les isothermes de type L montrent, à faible concentration, une courbe concave vers le bas. Cela indique une diminution progressive des sites d'adsorption disponibles, car les molécules adsorbées n'interagissent que faiblement entre elles. Ce comportement est observé lorsque les molécules s'adsorbent horizontalement (faibles interactions latérales) ou verticalement avec une faible compétition entre le solvant et le soluté. L'adsorption est alors principalement contrôlée par l'affinité entre le soluté et le solide.

Classe S

Les isothermes de type S présentent une concavité tournée vers le haut à faible concentration. Cela traduit une adsorption coopérative : la présence de molécules adsorbées favorise l'adsorption de nouvelles molécules. Ce phénomène est dû à des interactions attractives (Van der Waals) entre les molécules qui se regroupent en amas sur la surface.

Classe H

L'isotherme de type H se caractérise par une forte adsorption même à très faible concentration en soluté. Cela traduit une interaction très intense entre le soluté et la surface de l'adsorbant. Ce type d'isotherme est souvent observé lors de l'adsorption de polymères ou de micelles.

Classe C

Les isothermes de type C sont linéaires, ce qui indique une répartition constante du soluté entre la solution et la surface solide. Le nombre de sites d'adsorption semble rester stable, ce qui

suggère que de nouveaux sites peuvent être créés pendant le processus, par exemple par ouverture de pores dans le matériau adsorbant.

III.6.1.2. Classification de l'IUPAC

Selon la classification de l'IUPAC [28], les isothermes d'équilibre d'adsorption sont classées en six types (figure I.9).

Isotherme de type I

Ce type d'isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche complète, qu'elle soit physique ou chimique. Elle est typiquement observée pour des matériaux microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 25 Å.

Isotherme de type II

C'est le type d'isotherme le plus fréquemment observé. Elle représente une adsorption en monocouche suivie de la formation de multicouches. Le point d'inflexion correspond à la saturation de la première couche. Par la suite, des couches supplémentaires s'accumulent progressivement à mesure que la pression relative augmente.

Isotherme de type III

Relativement rare, cette isotherme traduit une adsorption multimoléculaire dès les faibles pressions, avant même la formation d'une monocouche complète. Ce comportement indique une surface hétérogène, où l'adsorption se produit préférentiellement sur des sites présentant des forces d'interaction plus intenses. Les isothermes de types I, II et III sont généralement réversibles, la courbe de désorption suit le même trajet que celle de l'adsorption.

Isotherme de type IV

Elle présente une pente marquée à des pressions relativement élevées, traduisant le remplissage progressif des mésopores. Comme pour le type II, l'adsorption en multicouches débute après la formation complète d'une monocouche. Lorsqu'un ménisque se forme à l'intérieur des pores, ceux-ci se remplissent entièrement. Une fois les pores saturés, l'adsorption se limite à la surface externe du solide, d'où l'apparition d'un palier. Ce type d'isotherme est également associé à un phénomène d'hystérésis.

Isotherme de type V

Très rare, cette isotherme présente également une hystérésis. Elle se rapproche du type III à faibles pressions, avec la formation de multicouches avant la saturation de la monocouche.

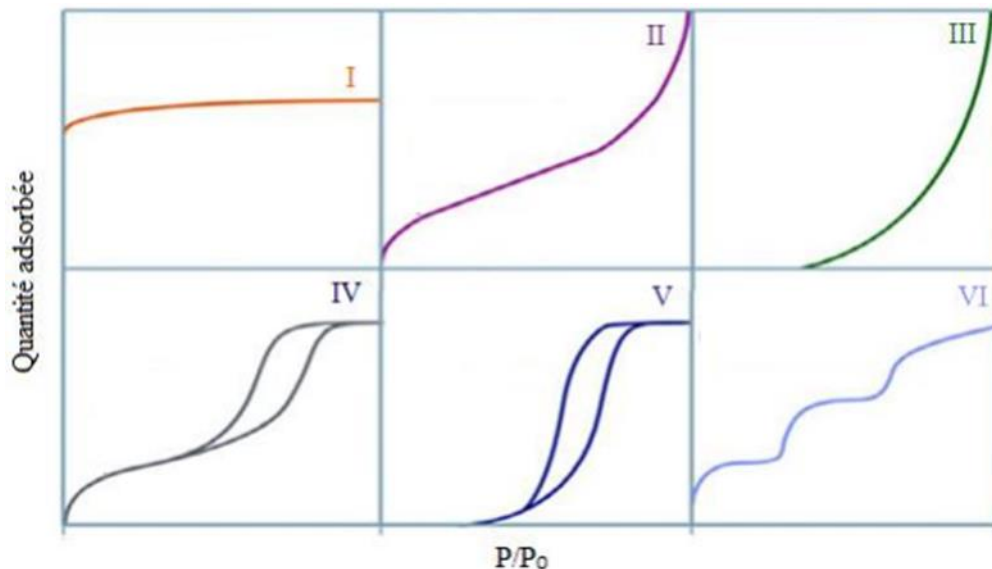


Figure I.9: Isothermes d'adsorption selon l'IUPAC[28].

III.7. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Les modèles d'adsorption sont utilisés pour calculer la quantité de matière adsorbée. Les modèles d'adsorption comprennent des modèles analytiques et numériques. Voici plusieurs modèles analytiques empiriques courants pour décrire l'adsorption [50].

III.7.1. Modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface métallique [51]. Elle est basée sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées ;
- Le nombre de sites d'adsorption est limité ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- Chacun de ces sites a la même affinité pour un certain soluté (surface d'adsorption énergétiquement homogène).

Les isothermes peuvent être modélisées selon l'équation I.1.

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

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

K_L : Coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir relative à la capacité et à la vitesse d'adsorption (L/mg) ;

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

x : Quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

La linéarisation de l'équation I.1 donne l'équation I.2 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{I.2})$$

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport R_L en fonction de la constante de Langmuir l'équation I.3.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{I.3})$$

Où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat (mg /L)

L'équilibre d'adsorption est dit :

- Irréversible : $R_L = 0$.
- Linéaire : $R_L = 1$.
- Défavorable : $R_L > 1$.
- Favorable : $0 < R_L < 1$.

III.7.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1909), simple et empirique, est l'un des plus couramment utilisés pour décrire les équilibres d'adsorption. Il convient particulièrement aux systèmes présentant une adsorption en multicouches et des interactions possibles entre les molécules adsorbées [29]. Ce modèle est largement adopté pour représenter les données expérimentales d'adsorption à l'équilibre.

L'équation (I.4) décrit le modèle de Freundlich :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.4})$$

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

K_F : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{L}^{\frac{1}{n}}/\text{g}$) ;

n : Paramètre énergétique de Freundlich, c'est-à-dire l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant;

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide (mg/L).

L'équation de Freundlich peut être représentée sous sa forme linéaire selon l'équation I.5 :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.5})$$

La forme de l'isotherme dépend de la valeur de $1/n$, qui représente l'intensité d'adsorption et qui fournit des informations essentielles sur le mécanisme régissant l'adsorption. Selon la valeur de $1/n$, on peut distinguer les cas suivants [52] :

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

D'autre part R.E Treybal [53] rapporte que si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable de soluté.

III.7.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin est un modèle d'isotherme qui décrit l'adsorption en supposant une distribution uniforme des énergies de liaison [54]. Ce modèle postule que l'adsorption se fait en multicouches et qu'il existe des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant tout en négligeant les faibles et les fortes concentrations [55].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation (I.6) :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (\text{I.6})$$

Sa linéarisation donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e = B_T \ln A + B_T \ln C_e \quad (\text{I.7})$$

Ou :

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad \text{et} \quad A = K_T$$

R : Constante des gaz parfaits ($\text{J/mol} \cdot \text{K}$) ;

T : Température absolue (K) ;

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/g) ;

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption (J/mol) ;

Ces constantes sont obtenues en traçant q_e en fonction de $\ln C_e$.

III.8. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant [56] et de mettre en place le mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le système réactionnel est nécessaire [57]. Plusieurs modèles cinétiques sont développés dans la littérature, les plus utilisés sont décrits par les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre [58].

III.8.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t [57].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (I.8)$$

L'intégration de l'équation I.8 entre 0 et t conduit à l'équation I.9 :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - K_1 t \quad (I.9)$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

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

k_1 : Constante de vitesse de pseudo premier ordre (min^{-1}) dont la valeur est estimée en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

La valeur de q_t est obtenue selon l'équation I.10.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (I.10)$$

Avec

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/L) ;

C_t : Concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg/L) ;

III.8.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre

Ce modèle traduit l'existence d'un équilibre entre espèces en solution et adsorbées, le modèle de second ordre suit l'équation I.11 [60] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.11})$$

L'intégration de l'équation I.11 entre 0 et t conduit à l'équation I.12 :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{I.12})$$

Où

K_2 : Constante de vitesse de pseudo second ordre (g /mg. min), dont la valeur est déterminée en traçant $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t [56].

III.9. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique permet d'évaluer l'influence de la température sur le processus d'adsorption en calculant divers paramètres thermodynamiques tels que les variations standard de l'enthalpie (ΔH°), de l'enthalpie libre (ΔG°) et de l'entropie (ΔS°). Ces paramètres sont déterminés à partir des équations I.13, I.14 et I.15 :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.13})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - TS^\circ \quad (\text{I.14})$$

Où K_d est le coefficient de distribution. Il est défini comme le rapport des quantités d'adsorbat fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution. Il est donné par l'équation I.15 [60]:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I.15})$$

En traçant la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, on peut déterminer les variations de ΔS° , ΔH° et ΔG° . Ces paramètres révèlent respectivement le degré de désordre à l'interface solide-liquide, la nature exothermique ou endothermique, ainsi que la spontanéité ou non du processus d'adsorption[61].

III.10. Généralités sur les adsorbants

III.10.1. Définition

Les adsorbants sont des matériaux solides caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une surface spécifique élevée, allant de 100 m²/g à plus de 2000 m²/g. Cette

propriété est cruciale pour maximiser leur capacité d'adsorption. Le choix d'un adsorbant dépend principalement de la nature de l'adsorbat et du procédé considéré. Bien que tout matériau puisse adsorber, en théorie, seuls ceux présentant une capacité significative trouvent des applications industrielles. Leur performance est liée à leur structure interne : les adsorbants les plus efficaces disposent d'un réseau poreux développé et d'une surface spécifique étendue. Parmi les plus utilisés dans l'industrie figurent les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées [62]. Les caractéristiques de quelques adsorbants industriels sont données dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (%)
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines Activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

III.11. Charbon actif

Le charbon actif est un matériau carboné microporeux et chimiquement inerte, ayant subi un traitement destiné à augmenter sa surface spécifique, qui peut varier de 100 à 2000 m² /g. Cette augmentation de la surface spécifique lui confère une capacité d'adsorption exceptionnelle. Il possède une structure poreuse bien développée, principalement constituée de micropores et de mésopores, avec une organisation proche de celle du graphite, où des couches planes successives d'atomes de carbone sont disposées en hexagones réguliers [63]. Utilisé depuis longtemps dans diverses industries, notamment pour l'épuration des fluides et en chimie pour ses propriétés catalytiques, le charbon actif est l'un des adsorbants les plus produits et les plus employés.



Figure I.10: Structure du charbon actif.

III.11.1. Types de charbons actifs

Selon leurs applications, les charbons actifs se présentent sous différentes formes : poudre, grain, ou extrudée

III.11.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre (CAP) se caractérise par une granulométrie inférieure à 100 μm , avec un diamètre moyen des particules compris entre 15 et 25 μm . Sa grande surface externe et sa faible profondeur de diffusion permettent une vitesse d'adsorption très rapide [64]. Ce type de charbon est principalement utilisé dans le traitement des composés en phase gazeuse [65].



Figure I.11: Charbon actif en poudre.

III.11.1.2. Charbon actif en grain (CAG)

Le charbon actif en grain (CAG) présente des particules de taille supérieure à 1 mm, avec un faible diamètre des pores. Sa grande surface interne et sa surface externe relativement faible influencent les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores, qui deviennent essentiels dans le processus d'adsorption [64].



Figure I.12: Charbon actif Granulé.

III.11.1.3. Charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé a une forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse en raison de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique, et de sa faible teneur en poussières [66].



Figure I.13: Charbon actif extrudé.

Dans le tableau I.4, sont données les avantages et inconvénients des charbons actifs en grains et en poudre.

Tableau I.4: Avantages et inconvénients des charbons actifs en grains et en poudre.

En grain		En poudre	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> -Une grande capacité d'adsorption pour les matières organiques en particulier les solvants. - Utilisé surtout pour l'élimination des micropolluants résistant aux traitements physico-chimiques. - Sa régénération est possible, ce qui est intéressant du point de vue économique. 	<ul style="list-style-type: none"> -Durée de vie limitée - Cinétique d'adsorption lente pour certains produits. Coût : le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher. 	<ul style="list-style-type: none"> -Adsorption rapide. - Moins coûteux que le charbon en grain. - Il favorise la floculation, la décantation. - Possibilité de surdosage en cas de pollution accidentelle. 	<ul style="list-style-type: none"> -Sa régénération est impossible lorsqu'il est mélangé avec des boues d'hydroxyde. - Difficulté pour enlever les dernières traces d'impuretés - Concentration applicable limitée.

III.11.2. Fabrication du Charbon Actif

III.11.2.1. Matières premières

a. Origine végétale

De nombreux déchets végétaux peuvent servir à produire du charbon actif, notamment :

Déchets agricoles : noyaux de fruits, coques de noix de coco[67], bagasse de canne à sucre[68].

Résidus de céréales : paille, enveloppes de blé et de riz[69] .

Bois : sciure ou copeaux de bouleau, chêne, eucalyptus[70], lignite[68] .

b. Origine animale

Le charbon actif peut aussi être fabriqué à partir d'ossements, de sang ou même de chair animale.

c. Origine minérale

Il est également possible d'utiliser des matériaux combustibles minéraux comme la houille, le coke ou la tourbe.

III.11.2.2. Étape de carbonisation (ou Pyrolyse)

La carbonisation est un processus thermique qui consiste à décomposer les matières carbonées sous l'effet de la chaleur, entraînant l'élimination des éléments autres que le carbone. Cette étape se déroule à des températures inférieures à 700°C, en présence d'un gaz inerte (absence d'oxygène), ce qui empêche toute combustion [71]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur augmente, car l'oxygène et l'hydrogène sont éliminés. Cette décomposition thermique provoque également une transformation de la structure du matériau précurseur, qui évolue vers un état plus cristallin, semblable à celui du graphite. Plus la structure du matériau se rapproche du graphite, plus celle-ci devient ordonnée. Les atomes de carbone restant s'organisent en réseaux aromatiques de type feuilleté, créant ainsi des interstices et une porosité primaire du matériau carbonisé [72].

III.11.2.3. Étapes d'activation

L'activation a pour but d'augmenter le pouvoir adsorbant du charbon, notamment en éliminant les goudrons qui peuvent obstruer les pores. Cette étape se divise en deux procédés principaux : l'activation physique et l'activation chimique.

- ✓ **Activation Physique** : Ce procédé permet de développer et de créer de nouveaux pores. Il se déroule à des températures comprises entre 800 et 1000°C, en présence d'un

gaz faiblement oxydant tel que l'air, la vapeur d'eau, ou le CO₂. L'activation physique améliore la surface spécifique du charbon en élargissant sa porosité.

- ✓ **Activation Chimique:** Utilisée principalement avec le bois, cette méthode consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'un agent oxydant et/ou déshydratant (comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400 et 800°C, à l'abri de l'air, puis lavé et séché. L'activation chimique permet de produire le charbon actif en une seule étape. Le degré d'imprégnation avec l'agent oxydant détermine la structure finale de la porosité. Après activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée, caractérisée par des pores de tailles et formes variées. Cette répartition des pores dépend de la nature du matériau initial et des conditions spécifiques de l'activation [73].

III.12. *Myrtus communis* (Myrte)

III.12.1. Description du *Myrtus communis*

Le myrte commun est une plante aromatique typique du bassin méditerranéen. Elle pousse spontanément sur les îles, en Asie et dans la zone irano-touranienne [74]. En Algérie, on la trouve surtout dans les régions côtières et sur les montagnes de l'Atlas tellien [75,76]. Cette plante possède des feuilles ovales, vert foncé, de 2 à 5 cm, opposées et à pétiole très court (figure I.14). Ses fleurs blanches, solitaires et très parfumées, apparaissent entre Mai et Août [77]. Elles donnent des fruits noir bleuâtre entre Octobre et Février, au goût résineux et astringent, contenant des graines brillantes en forme de rein [78]. Toutes les parties du myrte contiennent des poches d'huiles essentielles responsables de son odeur agréable [79].



Figure I.14 : *Myrtus communis* (myrte).

Les feuilles de Myrte renferment divers composés bioactifs, parmi lesquels on retrouve des polyphénols, des tanins, ainsi que des flavonoïdes comme le kampférol, le myricétol et le

quercétol. On y trouve aussi des phloroglucinols spécifiques appelés myrtucommulones, ainsi que des huiles essentielles aux propriétés intéressantes [80].

III.12.2. Quelques travaux sur l'utilisation du myrte comme adsorbant

En littérature, peu de publications et de résultats sont disponibles concernant l'utilisation du myrte comme adsorbant. Ce qui suit présente un aperçu de quelques travaux de recherche menés dans ce domaine.

Ghadi *et al.* [81] se sont intéressés à la synthèse d'un charbon actif à partir de la poudre de myrte carbonisée sous atmosphère d'argon à 600 °C pendant 1 heure. Le matériau obtenu a été testé dans l'élimination d'un colorant (le rouge Congo) présent en solution aqueuse. Le charbon actif élaboré a permis d'éliminer près de 99,2 % du colorant dans les conditions opératoires suivantes : pH 6, une concentration initiale en rouge Congo de 30 mg/L, une dose de charbon actif préparé de 10 g/L et un temps de contact de 90 minutes. L'ajustement des données expérimentales aux modèles d'isothermes classiques et aux modèles cinétiques a montré que les données suivaient l'isotherme de Langmuir, ainsi que le modèle de pseudo-second ordre, accompagné du modèle de diffusion intra-particulaire.

Dans une autre recherche, Alsudany et Alzubaidi [82] se sont focalisés sur l'utilisation des feuilles de myrte brutes comme adsorbant pour l'élimination des ions Chrome (Cr^{3+}). Les feuilles de myrte ont été soigneusement lavées à l'eau, puis séchées à l'étuve à 35 °C ensuite, elles ont été broyées et tamisées. Le programme mathématique Wilson-Box a été utilisé pour analyser les facteurs influençant l'adsorption de Cr^{3+} sur la poudre de myrte préparée. Le taux d'élimination optimal en Cr^{3+} (99,1 %) a été obtenu dans les conditions suivantes: concentration en Cr^{3+} 400 mg/L, pH 7,1, dose d'adsorbant 2,2 g/L et temps de contact 190,4 min.

**Chapitre II :
Préparation et
caractérisation
de l'adsorbant
utilisé**

Chapitre II: Préparation et caractérisation de l'adsorbant utilisé

Dans ce chapitre, nous présentons de donner le matériel et les produits chimiques utilisés dans le cadre de notre étude, ainsi que la méthodologie employée pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant étudié, à savoir le charbon actif préparé à partir de feuilles de myrte broyées, activées chimiquement avec KOH, suivi d'un traitement thermique à 600°C. Nous décrirons ensuite le mode de préparation, les techniques de mesure et d'analyse, ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbant utilisé le bleu de méthylène (BM).

II.1. Matériel et produits chimiques utilisés

La préparation du charbon actif (CAPM), ainsi que les essais d'adsorption du bleu de méthylène (BM), ont nécessité l'utilisation des équipements et produits chimiques suivants :

- **pH-mètre** : La mesure du pH des solutions aqueuses de bleu de méthylène a été réalisée à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA pH 211 équipé d'une électrode combinée en verre et d'une sonde en acier pour la mesure simultanée du pH et de la température. L'ajustement du pH des solutions de BM a été effectué par ajout de solutions de HCl et NaOH de concentrations égale à 0,1 N.
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange BM-CAPM a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20. La vitesse de centrifugation a été fixée à 6000 trs/min pendant 5 minutes.
- **Plaque chauffante magnétique** : L'agitation et le chauffage ont été effectués avec des plaques de marque STUART.
- **Balance** : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque KERN, de précision égale à $\pm 0,0001g$
- **Spectrophotomètre UV-Visible** : Les absorbances des solutions de colorant bleu de méthylène (BM) ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau de marque SHIMADZU équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la transmittance T.
- **Four** : Le traitement thermique des feuilles de myrte broyées et activées a été réalisé dans un four de marque Nabertherm.
- **Etuve** : Pour le séchage du charbon actif avant utilisation est de marque Mamert.
- **Broyeur mécanique (de marque FRITSCH)** : A été utilisé pour le broyage des feuilles de myrte.

- **Tamiseuse** : Le tamisage a été réalisé à l'aide d'une tamiseuse de marque LABO-MODERNE, pendant 10 minutes, à la vitesse de 60 trs /min.

Les principales caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude sont rassemblées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produit chimique	Formule brute	Masse molaire (g /mol)	Pureté (%)	Marque
Chlorure d'hydrogène	HCl	36,46	37	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	99	ANALAR NORMAPUR
Chlorure de sodium	NaCl	58 ,44	99,5	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Méthanol	CH ₃ OH	36	99,7	SIGMA -ALDRICH
Hydroxyde de potassium	KOH	56 ,11	85	BIOCHEM CHEMOPHARMA

II.2. Préparation et caractérisation de l'adsorbant

II.2.1. Préparation

La préparation de l'adsorbant a été réalisée au laboratoire du bloc 12 de l'Université A.MIRA de Bejaia. Nous avons utilisé comme adsorbant des feuilles séchées d'une plante appelée myrte qui a été collectées dans la région de Oued Ghir (Bejaia, Algérie). Dans un premier temps, les feuilles de myrte ont été lavées à l'eau courante jusqu'à élimination complète des impuretés visibles puis séchées à la lumière du soleil. Ensuite elles ont été séchées à l'étuve à 80 °C pendant 24 h afin d'éliminer l'humidité résiduelle. Les feuilles séchées ont ensuite été broyées pour obtenir une granulométrie homogène. La poudre de myrte obtenue a ensuite été purifiée par lavage séquentiel (eau de robinet puis eau distillée), puis séchée à l'étuve à 90°C pendant une nuit. Le matériau sec a été finement broyé et tamisé à l'aide d'un tamis de 100 µm. La fraction < 100 µm (PM) est stockée dans un flacon hermétiquement fermé. La poudre de myrte (PM) a subi une activation chimique suivi d'un traitement thermique en suivant un protocole détaillé par Jawad et al (2021) [83]. Cette méthode implique l'incorporation d'hydroxyde de potassium (KOH) comme agent activant dans la poudre de myrte avec un rapport pondéral de 1:1. L'échantillon imprégné a ensuite été séché à l'étuve à 110 °C pendant

24 h puis traité thermiquement dans un four fermé avec une vitesse de chauffe de 10 °C jusqu'à la température finale (600 °C) à laquelle il est maintenu pendant 1 h. Le résidu obtenu est refroidi à température ambiante puis lavé à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à atteindre un pH neutre afin d'assurer l'élimination de tout excès de KOH. Après avoir été séché à l'étuve à 110 °C pendant 24 h, le charbon actif préparé (CAPM) a été broyé et tamisé puis stocké dans un flacon pour l'utiliser ultérieurement.

II.2.2. Caractérisation

Les échantillons préparés ont été caractérisés par plusieurs techniques telles que : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF); la Diffraction des Rayons X (DRX). Par ailleurs, des analyses physico-chimiques (masses volumiques réelle et apparente, la pH du point zéro charge (pH_{PZC}), le volume poreux totale (VPT), les taux de cendres et d'humidité et la surface spécifique) ont été réalisés.

II.2.2.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la nature des groupes fonctionnels présents dans un matériau, en étudiant l'absorption du rayonnement infrarouge par ses liaisons chimiques [84]. Les résultats des analyses par Spectroscopie Infrarouge de le CAPM avant et après adsorption du bleu de méthylène sont portés dans la figure II.1.

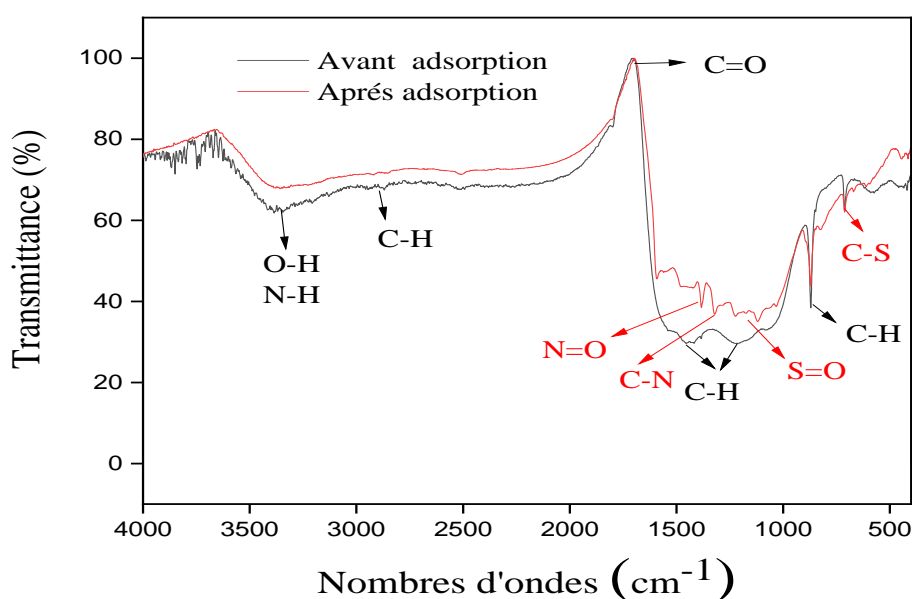


Figure II.1: Spectre Infra-Rouge du charbon actif préparé avant et après adsorption.

Il ressort de la figure II.1 que avant l'adsorption, le spectre IRTF du charbon actif préparé présente une bande large autour de 3373 cm^{-1} , attribuée aux vibrations des liaisons O–H et/ou N–H, indiquant la présence de groupes hydroxyle et amine [85]. Le pic à 2920 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C–H aliphatiques [85]. Le signal observé vers 1620 cm^{-1} est lié aux vibrations des groupes carbonyles (C=O) [86]. Le pic à environ 1384 cm^{-1} est associé aux vibrations de déformation des liaisons C–H. Les bandes situées entre 875 et 500 cm^{-1} traduisent les vibrations hors plan des liaisons C–H aromatiques, témoignant d'une structure partiellement aromatique typique du charbon actif [87].

Après adsorption du bleu de méthylène, on observe une diminution de l'intensité de la bande O–H, suggérant l'implication des groupes hydroxyles dans le processus d'adsorption, probablement via des liaisons hydrogène. De nouveaux pics apparaissent : à $1382,71\text{ cm}^{-1}$ (vibration N=O, indiquant la présence de groupes nitro ou azotés), à $1322,93\text{ cm}^{-1}$ (vibration C–N, typique des groupes aminiques ou aromatiques), à $1224,58\text{ cm}^{-1}$ (vibration S=O, associée aux fonctions sulfonates $-\text{SO}_3^-$), et à $672,07\text{ cm}^{-1}$ (vibration C–S, caractéristique des groupes soufrés) [88].

II.2.2.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une méthode analytique non destructive largement utilisée pour explorer l'organisation structurale des matériaux solides, qu'ils soient cristallins ou amorphes. Elle permet d'obtenir des informations précises sur l'arrangement atomique et les phases présentes, à partir de l'analyse des positions et des intensités des pics de diffraction [89, 90]. Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg (équation II.1).

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{II.1})$$

Où :

λ : Longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181\text{Å}$)

d: Distance interréticulaire entre les plans diffractants.

θ : Angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10 et 80° .

La figure II.2 présente le diffractogramme de CAPM après adsorption du bleu de méthylène.

Le Diffractogramme du charbon actif préparé (CAPM) a révélé la présence des pics autour de 24 et $43,25^\circ$, qui correspond à l'empilement des plans cristallins (002) du graphite dans le

biochar. Un pic bien défini à $29,5^\circ$ indique la présence de calcite (CaCO_3), un minéral fréquemment rencontré dans les charbons dérivés de la biomasse [91]. Par ailleurs, des pics secondaires apparaissant à $2\theta = 36,6^\circ$ et $39,60^\circ$ sont attribués à l'hématite et au quartz. Enfin, les signaux observés à $47,72^\circ$ et $48,72^\circ$ suggèrent la présence de sodalite ainsi que de silicates de potassium [92].

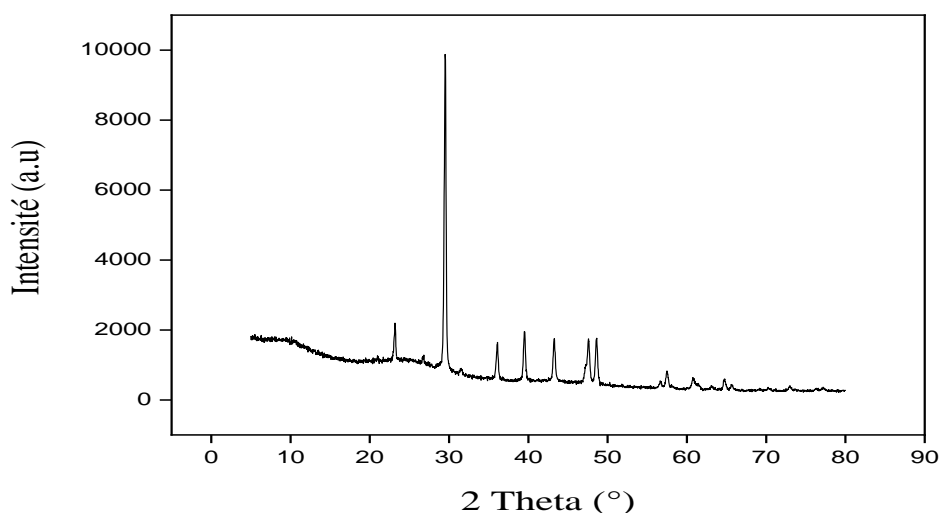


Figure II.2 : Diffractogramme des Rayons X du charbon actif préparé.

II.2.2.3. Analyses physico-chimiques

II.2.2.3.1. Masse volumique réelle

Les masses volumiques réelle et apparente permettent d'estimer le volume poreux total du matériau. Pour déterminer la masse volumique réelle ($\rho_{\text{réelle}}$), nous avons adopté le mode opératoire suivant : Après avoir séché à 110°C pendant 2 h, le charbon actif préparé (CAPM), nous avons prélevés 0,05 g de charbon actif que l'on introduit dans un pycnomètre de 5 mL, puis on le remplit de méthanol jusqu'au trait de jauge. La masse du charbon actif et le volume de méthanol utilisé permettent de calculer la masse volumique réelle à l'aide de l'équation II.2.

$$\rho_{\text{réelle}} = \frac{m}{V_{\text{réel}}} \quad (\text{II.2})$$

Avec

$\rho_{\text{réelle}}$: Masse volumique réelle (g/mL) ;

m : Masse de CAPM (g) ;

$V_{\text{réel}}$: Volume réel (mL) ;

Où

$$V_{\text{réel}} = V_p - V_m$$

V_m : Volume du méthanol (mL) ;

V_p : Volume de pycnomètre (mL).

II.2.2.3.2. Masse volumique apparente

Pour déterminer la masse volumique apparente, nous avons introduit 0,1 g de CAPM dans une éprouvette graduée. L'échantillon a été légèrement tassé jusqu'à obtenir une surface plane. Le volume occupé par le charbon actif a ensuite été relevé à partir des graduations. La masse volumique apparente est calculée à l'aide de l'équation II.3.

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m}{V_{\text{CA}}} \quad (\text{II.3})$$

Avec

ρ_{app} : Masse volumique apparente (g /mL) ;

V_{eau} : Volume de CAPM (cm³) ;

m : Masse de CAPM (g).

II.2.2.3.3. Volume poreux total (VPT)

Le volume poreux total (VPT) est calculé avec l'équation II.4.

$$\text{VPT} = \frac{1}{\rho_{\text{app}}} - \frac{1}{\rho_{\text{réelle}}} \quad (\text{II.4})$$

II.2.2.3.4. pH du point de charge zéro (pH_{pzc})

La détermination du pH_{PZC} (point de charge zéro) a été réalisée selon la méthode décrite par Ofomaja et al [93], avec quelques modifications. Cette technique, dite de l'addition de sel, vise à déterminer le pH auquel la surface de l'adsorbant présente une charge nette nulle. Elle consiste à introduire 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) dans une série d'erenmeyers hermétiquement fermés. Le pH de chaque solution est ajusté entre 2 et 12 à l'aide de solutions de NaOH (1 N) ou HCl (1 N). Ensuite, 0,1 g de l'adsorbant est ajouté à chaque solution, et l'ensemble est soumis à une agitation constante pendant 24 heures à température ambiante. Après cette période, les valeurs de pH finales sont mesurées. le pH_{pzc} représenté par le point d'interaction de la courbe pH_{final} en fonction du pH_{initial} avec bissectrice, comme représenté dans la figure II.3.

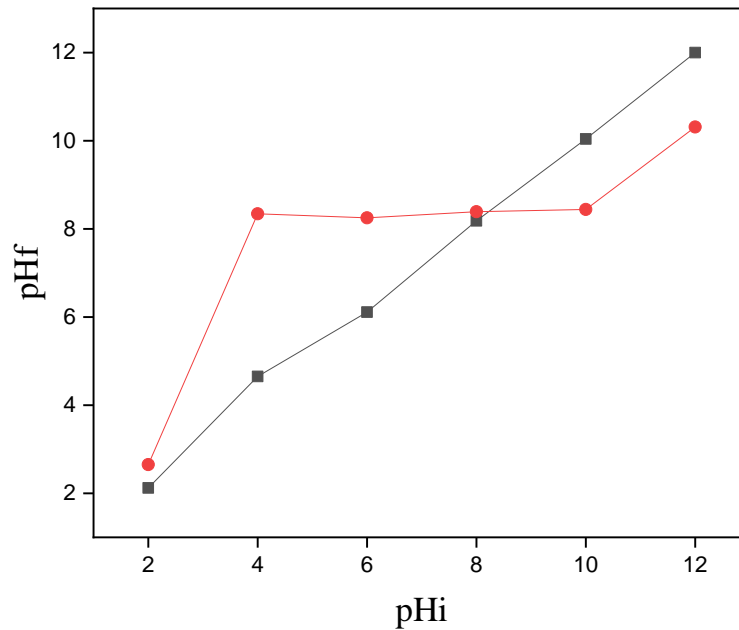


Figure II.3: pH_{pzc} du CAPM.

II.2.2.3.5. Taux de cendres

Le taux de cendres correspond au pourcentage de résidus inorganiques restant après la combustion du charbon actif. Pour le déterminer, une masse de 0,5 g de CAPM est placée dans un creuset en céramique, puis introduite dans un four réglé à 550 °C, avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min. La température est maintenue pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, le creuset est pesé afin de calculer le taux de cendres selon l'équation II.5.

$$\text{Taux de cendres} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (\text{II.5})$$

Avec

m_1 : Masse du creuset vide et sec (g) ;

m_2 : Masse du creuset et charbon actif (g) ;

m_3 : Masse du creuset et des cendres (g).

II.2.2.3.6. Taux d'humidité

L'humidité est également un facteur important influençant la capacité d'adsorption. Pour l'évaluer, une masse de 0,5 g de CAPM est placée dans un creuset préalablement séché à 110 °C et refroidi. L'ensemble a ensuite été mis dans l'étuve à 110 °C pendant 24 heures. Après refroidissement, le creuset contenant l'échantillon a été pesé de nouveau. Le taux d'humidité a

été déterminé à l'aide de l'équation II.6.

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (\text{II.6})$$

Avec

m_1 : Masse de creuset vide et sec en (g) ;

m_2 : Masse du creuset vide et de l'échantillon avant étuvage (g) ;

m_3 : Masse du creuset et de l'échantillon après étuvage et refroidissement (g).

II.2.2.3.7. Surface spécifique

La surface spécifique du CAPM a été déterminée par la méthode de Sears [94]. Nous avons mélangé 0,5 g de CAPM avec une solution de sel (10 g de NaCl dans 50 mL d'eau), puis nous avons ajusté le pH à 3 avec une solution de HCl de normalité 0,1 N. Ensuite, nous avons procédé au dosage de cette solution, on ajoutant une solution de NaOH de normalité 0,1 N jusqu'à ce que le pH atteigne 9. La surface spécifique a été déterminée en appliquant l'équation II.7.

$$S = 32V - 25 \quad (\text{II.7})$$

Avec

V : Volume de NaOH (mL).

Les caractéristiques physico-chimiques du charbon actif préparé (CAPM) sont consignées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif préparé.

Caractéristiques	Valeurs
pH _{pzc}	8,39
Masse volumique réelle (g/mL)	0,1
Masse volumique apparente (g /mL)	0,083
Volume poreux total (mL/ g)	2,05
Taux d'humidité (%)	5,94
Taux de cendres (%)	6
Surface spécifique (m ² /g)	551

Il ressort de ces résultats que le charbon actif préparé présente un volume poreux total et une surface spécifique élevé, un taux d'humidité faible et un taux de cendres faibles. La

masse volumique réelle est légèrement supérieure à la masse volumique apparente, ce qui confirme une structure poreuse. Le pH_{PZC} (8,39) de charbon actif préparé est basique.

Chapitre III :
Tests
d'adsorption
du système
BM/CAPM

Chapitre III: Tests d'adsorption du système BM/CAPM

Ce chapitre porte sur l'adsorption d'un colorant bleu de méthylène (BM) sur le charbon actif préparé à partir des feuilles de myrte (CAPM). Afin d'atteindre cet objectif, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des principaux paramètres du processus d'adsorption, tels que : le temps de contact, la concentration initiale en BM, le pH du milieu réactionnel, la dose de CAPM, la vitesse d'agitation et la température. Nous avons ensuite essayé de simuler les données expérimentales de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène en utilisant plusieurs modèles cinétiques, à savoir : le modèle de pseudo-premier ordre (PPO), le modèle de pseudo-second ordre (PSO). Les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisées pour l'étude des mécanismes d'adsorption.

III.1. Présentation de l'adsorbat utilisé

Dans cette étude, notre attention s'est portée sur le bleu de méthylène, un colorant organique de type cationique, fréquemment utilisé dans les industries du textile, du papier et des colorants biologiques. Il se présente sous forme de poudre cristalline bleu foncé, facilement soluble dans l'eau. Le choix de ce composé repose sur deux principales raisons : d'une part, sa présence récurrente dans les rejets industriels, ce qui en fait un polluant préoccupant pour l'environnement aquatique ; d'autre part, la facilité avec laquelle il peut être détecté et quantifié en solution aqueuse, ce qui en fait un bon modèle pour évaluer l'efficacité des procédés d'adsorption.

III.1.1. Définition

Le bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [95]. Sa formule développée et ses caractéristiques sont représentées respectivement sur la Figure III.1 et dans le Tableau III.1.

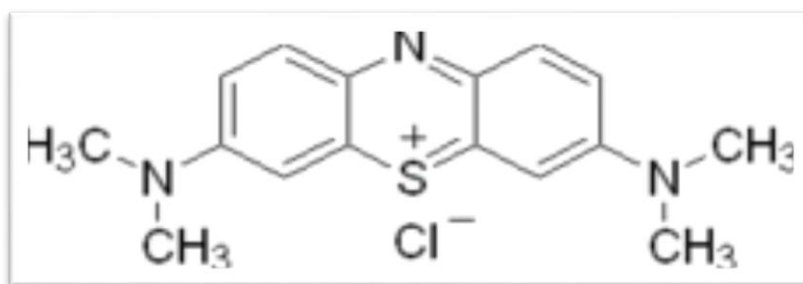


Figure III.1 : Formule développée du bleu de méthylène.

Tableau III.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine.
	Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire (g /mol)	319.85
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g /L)	40
Température de fusion (°C)	180
pH	5.9
pKa	3.8
λ_{max} (nm)	662-665

III.2. Dosage par spectrophotométrie UV–Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode d'analyse basée sur l'interaction entre un rayonnement lumineux d'intensité initiale I_0 et un échantillon. Lors de la traversée de la solution, une partie du rayonnement est absorbée par les molécules de soluté, induisant des transitions électroniques entre leurs différents niveaux d'énergie. Le reste du rayonnement est transmis avec une intensité résiduelle I .

La relation entre l'intensité incidente I_0 et l'intensité transmise I est décrite par la loi de Beer-Lambert (équation III.1) :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{III.1})$$

Avec:

$T = \frac{I_0}{I}$: Transmittance de la solution

ε : Coefficient d'absorbance. C'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée (L/mol.cm).

l : Epaisseur de la cuve (cm) ;

C : Concentration du soluté (mg/L).

La cuve utilisée est en plastique de 1 cm de côté.

Nos solutions de bleu de méthylène ont été dosées à l'aide d'un spectrophotomètre UV

– Visible. Elles sont analysées à la longueur d'onde maximale λ_{\max} correspondant au maximum d'absorption du bleu de méthylène. λ_{\max} est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution de bleu de méthylène. Nous obtenons ainsi un spectre d'absorption UV–Visible dont le maximum est observé à 664 nm. Cette longueur d'onde est ensuite utilisée pour tous les dosages. Les concentrations résiduelles en bleu de méthylène sont déterminées après établissement d'une courbe d'étalonnage. Les échantillons les plus concentrés sont dilués avant leur dosage. Le spectre d'absorption du bleu de méthylène est donné dans la figure III.2.

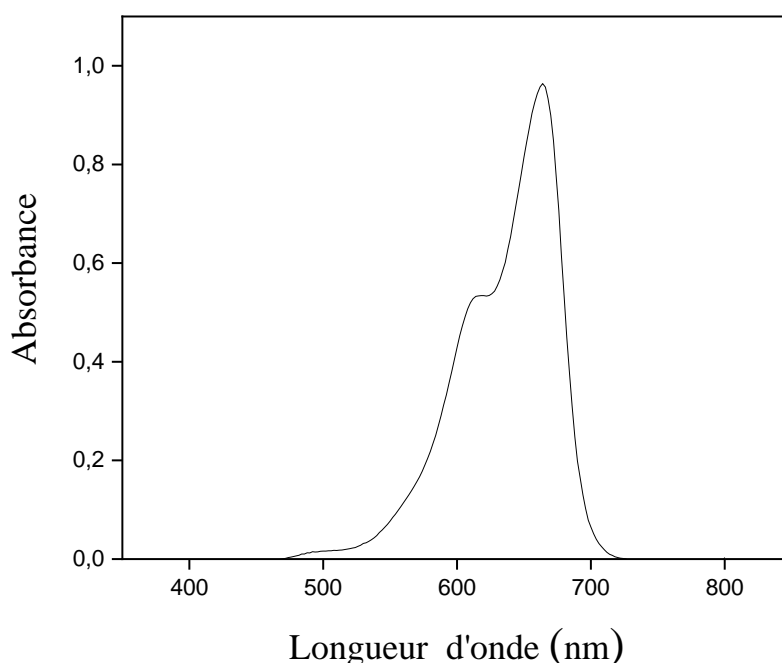


Figure III.2 : Spectre d'absorption de BM.

III.2.1. Préparation des solutions

Une solution mère de bleu de méthylène (BM) à une concentration de 200 mg/L a été préparée, en dissolvant 25 mg de BM dans 125 mL d'eau distillée, sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète. Des solutions de concentrations plus faibles (40, 80, 120 et 160 mg/L) ont ensuite été préparées par dilution de cette solution mère avec de l'eau distillée. Le pH des différentes solutions a été ajusté à l'aide de solutions d'HCl et de NaOH de normalités 0,1 N. Les absorbances ont été mesurées à la longueur d'onde de 664 nm, correspondant au maximum d'absorption du bleu de méthylène. La courbe d'étalonnage résultante est représentée à la figure III.3.

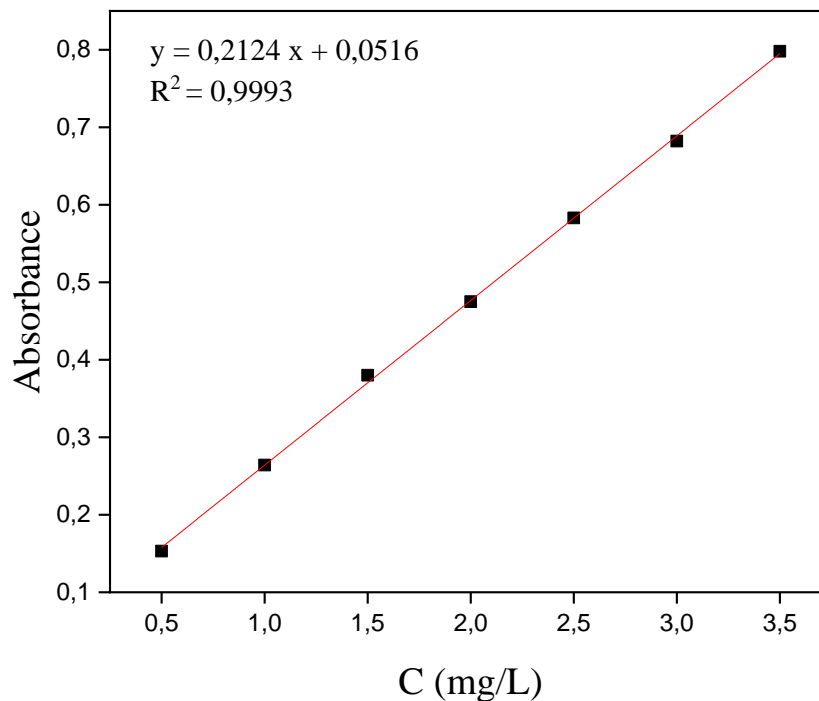


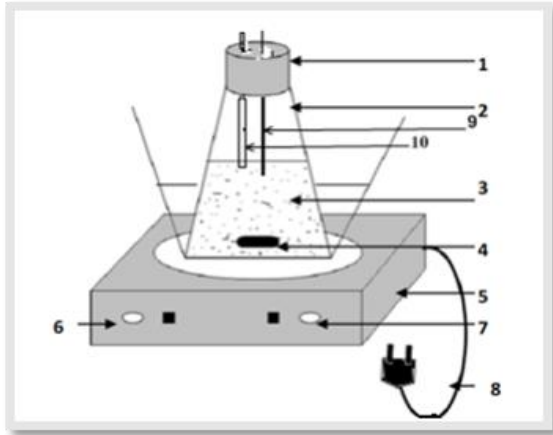
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de BM.

III.3. Essais d'adsorption

Les échantillons de charbon actif préparé (CAPM), ont été séchés à l'étuve à 100 °C pendant 24 heures puis conservés dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation pour des essais d'adsorption.

III.3.1. Protocole expérimental

Tous les essais d'adsorption ont été réalisés dans des Erlenmeyers de volume 100 mL, sous agitation magnétique, contenant une solution aqueuse de bleu de méthylène aux concentrations désirées à laquelle on ajoute différentes masses voulues de CAPM (figure III.4). Des prélèvements de 5 mL ont été effectués après différents temps de contact, puis centrifugés à une vitesse de 6000 trs/min pendant 5 minutes, et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde de 664 nm. Le même protocole expérimental a été suivi pour l'étude des autres paramètres influents sur l'adsorption.



1. Couvercle
2. Erlenmeyer
3. Solution du Paracétamol
4. Barreau magnétique
5. Agitateur magnétique chauffant
6. Bouton de réglage de la température de chauffage
7. Bouton de réglage de la vitesse d'agitation
8. Alimentation électrique
9. Thermomètre
10. Electrode de pH

Figure III.4 : Schéma du dispositif expérimental.

La capacité d'adsorption $q(e, t)$ et le taux d'élimination du bleu de méthylène $T(e, t)$ ont été calculés respectivement à partir des équations III.2 et III.3.

$$q(e, t) = \frac{C_0 - C_{(e,t)}}{m} \cdot V \quad (\text{III.2})$$

$$T(e, t) = \frac{C_0 - C_{(e,t)}}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{III.3})$$

Où

C_0 : Concentration initiale en BM (mg/L) ;

$C_{e,t}$: Concentration de BM à l'équilibre ou à l'instant t (mg/L) ;

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

m : Masse de l'adsorbant (g).

III.4. Influence des paramètres d'adsorption

III.4.1. Influence du pH

Le pH initial est un paramètre important dans le processus d'adsorption. Il influence la charge de surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation des molécules adsorbées. Nos expériences ont été réalisées à des pH de 2, 4, 6, 8, 10 et 12, avec une masse de 0,04 g de CAPM, un volume de solution de BM de 25 mL de concentration 200 mg/L, à la température de 20°C, à une vitesse d'agitation de 300 trs/min pendant 2 heures.

Nos résultats sont représentés sur la figure III.5.

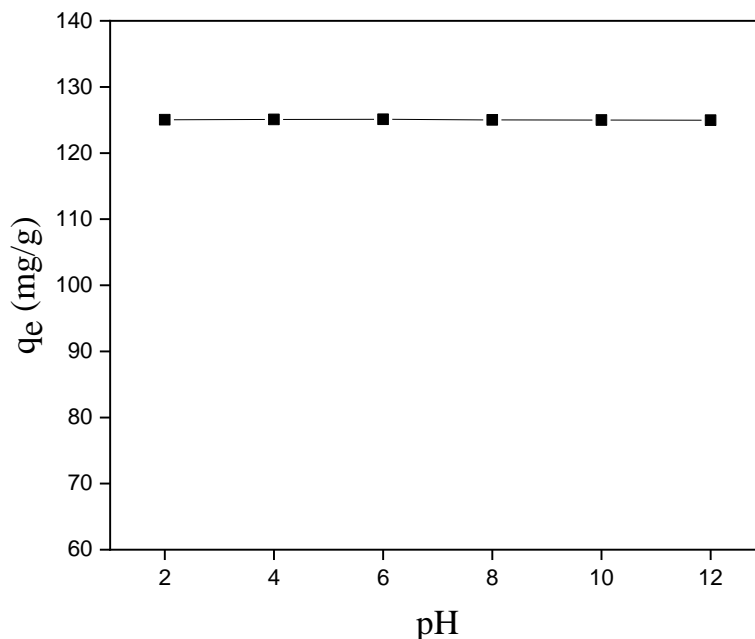


Figure III.5 : Evolution de la quantité de BM adsorbée en fonction du pH.

Il ressort de la figure III.5 que le pH n'a pas d'influence notable sur la quantité de BM adsorbée, qui reste constante autour de 130 mg/g. Pour des valeurs de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, la surface du charbon est chargée positivement, ce qui peut être défavorable à l'adsorption du bleu de méthylène (cationique) en raison de la répulsion électrostatique. A l'inverse, lorsque $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, la surface devient négative, ce qui favorise l'attraction électrostatique avec les molécules de bleu de méthylène. Cependant, même à pH 12, bien que la présence d'ions OH^- en excès puisse théoriquement entrer en compétition avec les ions colorants, aucune diminution significative de la capacité d'adsorption n'est observée.

III.4.2. Influence de la concentration de la suspension de CAPM sur le taux d'élimination

L'effet de la dose d'adsorbant CAPM sur l'adsorption de BM a été étudié pour des valeurs de 0,5, 1, 1,5, 2, 3 et 4 g/L. L'étude a été réalisée dans les conditions suivantes : volume de la solution de BM = 200 mL, de concentration 200 mg/L, pH 6, une vitesse d'agitation de 300 trs/min, une température de 20°C, granulométrie de CAPM $< 100 \mu\text{m}$ et un temps de contact BM-CAPM de 2 h. Nous représentons sur la figure III.6, l'évolution du taux d'élimination du colorant BM en fonction de la concentration de la suspension de CAPM

(R (g/L)).

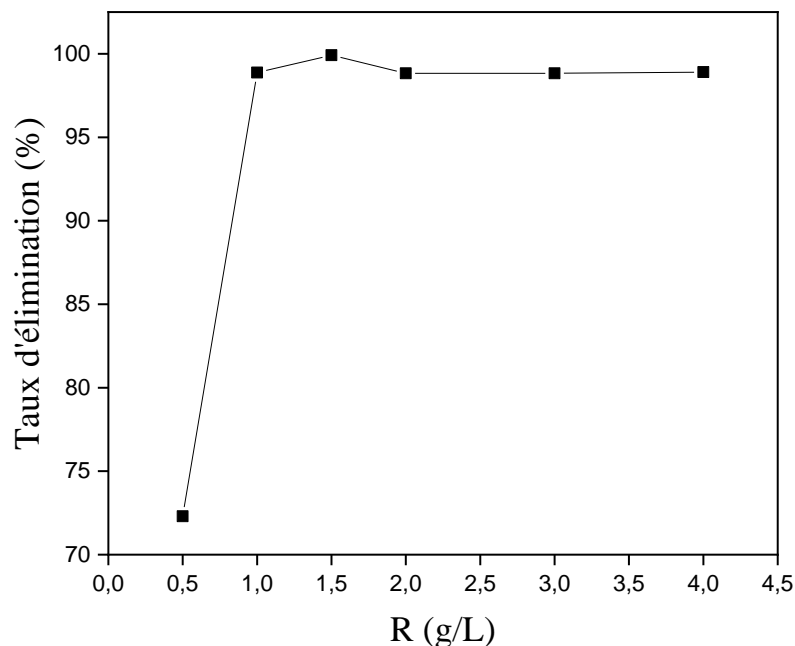


Figure III.6 : Effet de la concentration de la suspension de CAPM, R (g/L), sur le taux d'élimination de BM.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la dose d'adsorbant de 0,5 à 1,5 g/L a engendré un accroissement du taux d'élimination du bleu de méthylène de 72,3 à 98,98 %, ensuite il devient constant. L'augmentation de la masse d'adsorbant engendre l'accroissement du nombre de sites actifs, ce qui entraîne l'accroissement du taux d'élimination du bleu de méthylène. Quand la concentration d'adsorbant, dépasse une certaine valeur, le taux d'élimination devient constant car l'ajout d'adsorbant n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats [29].

III.4.3. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle important dans le processus d'adsorption car elle favorise la fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant en homogénéisant la solution et en réduisant l'épaisseur limite entourant les grains de l'adsorbant. Dans cette partie nous nous sommes intéressées à l'influence de la vitesse d'agitation sur la quantité de BM adsorbée. Les expériences ont été réalisées à différentes vitesses d'agitation (100, 200, 300, 400, 500 et 600 trs/min) dans les conditions suivantes : Volume de la solution de BM 20 mL de concentration 200 mg/L, pH 6, dose de CAPM 1,5 g/L, de granulométrie <100 μm , à la

température de 20°C et un temps de contact BM-CAPM de 2 heures. L'effet de la vitesse d'agitation sur la quantité du BM adsorbé à l'équilibre est illustré dans la figure III.7.

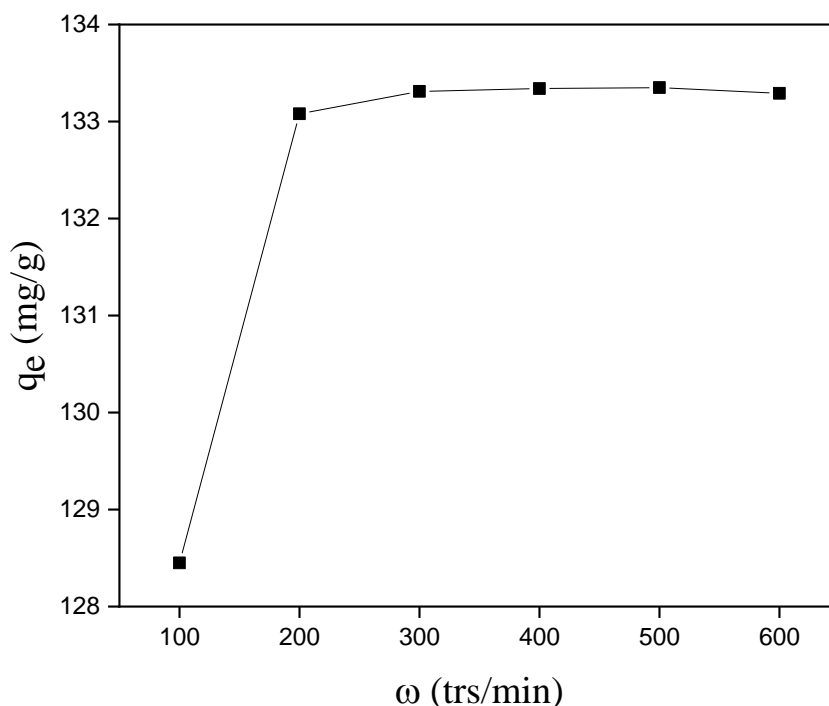


Figure III.7 : Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité de BM adsorbée sur CAPM.

Les résultats de cette étude montrent que la quantité de BM adsorbée augmente quand la vitesse d'agitation passe de 100 à 300 trs/min en effet elle passe de 128,45 à 133,31 mg/g respectivement. Au-delà de 300 trs/min, nous observons un palier, traduisant la saturation des sites actifs de l'adsorbant et l'atteinte de l'équilibre. Ainsi, nous considérons que 300 trs/min est la vitesse d'agitation optimale, car elle est suffisante pour assurer un bon contact entre BM et CAPM.

III.4.4. Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques

Le but de cette étude est de déterminer la variation d'enthalpie standard (ΔH°) échangée durant le processus d'adsorption et de préciser le sens du déroulement spontané ou non. De ce fait, nous avons travaillé à des températures de 20, 30, 40 et 50°C dans les conditions opératoires suivantes : Volume de la solution de BM 20 mL de concentration 200 mg/L, pH 6, dose de CAPM 1,5 g/L, de granulométrie <100 μm , à une vitesse d'agitation de 300 trs/min et

un temps de contact BM-CAPM de 2 H. La représentation de la quantité de BM adsorbée q_e (mg/g) en fonction de la température est illustrée sur la figure III.8. Le tracé de $\ln k_d$ en fonction de la température est représenté sur la figure III.9.

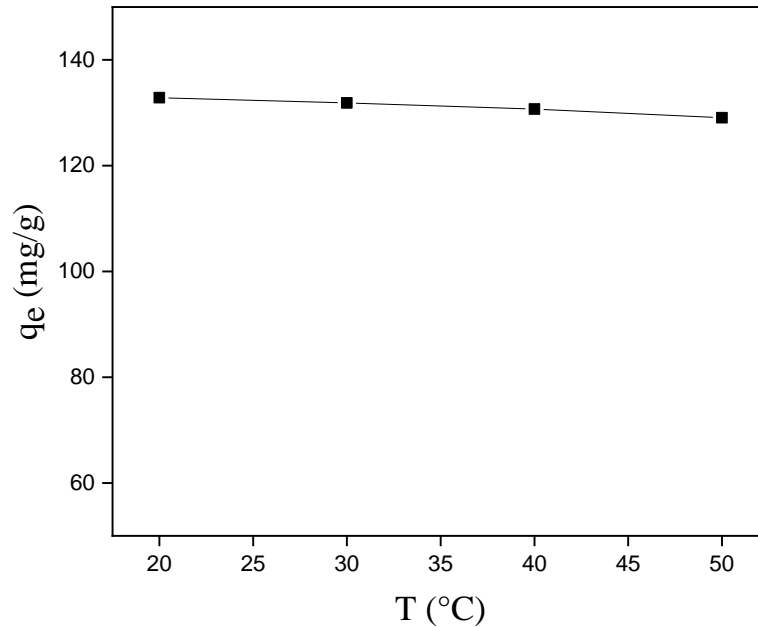


Figure III.8 : Effet de la température sur la quantité de BM adsorbée par CAPM.

Il apparaît sur la figure III.8 que la quantité de BM adsorbée diminue de façon constante quand la température augmente, ce qui signifie que l'adsorption de BM sur CAPM est un processus exothermique. La représentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figure III.9) est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer respectivement ΔH° et ΔS° . Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la figure III.9, sont consignés dans le tableau III.2

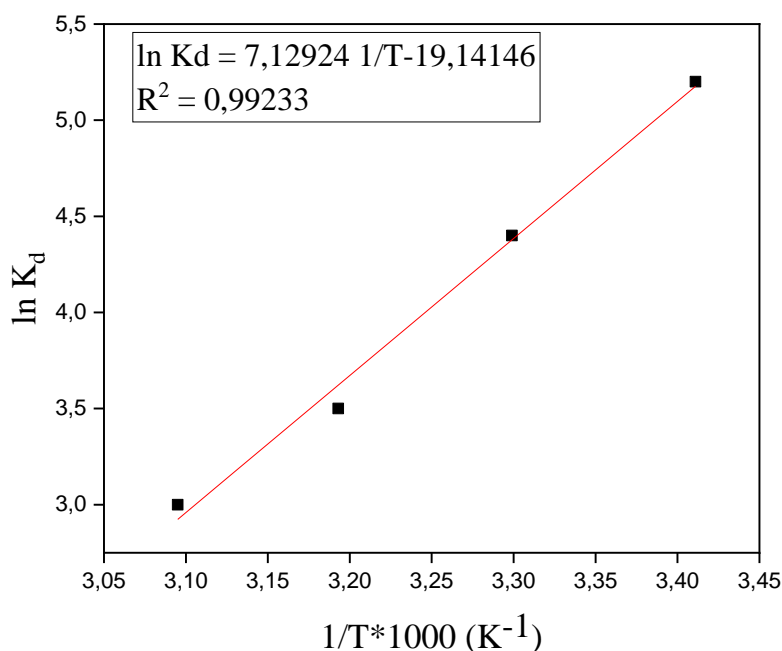


Figure III.9 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Tableau III.2 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.

T(K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol. K)	ΔG^0 (kJ/mol)
293,15	-59,27	-159,14	-12,62
303,15			-11,03
313,15			-9,12
323,15			-7,84

Il ressort de ces résultats que :

- Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie libre standard (ΔG^0) indiquent que le processus d'adsorption de BM sur CAPM est spontané.
- La valeur négative de la variation de l'enthalpie standard (ΔH^0) démontre le caractère exothermique du processus d'adsorption et comme elle est supérieure à 50 kJ/mol, il s'agit d'une chimisorption.
- La valeur négative de la variation de l'entropie standard (ΔS^0), signifie un accroissement de l'ordre moléculaire des molécules de soluté en passant de la solution à la surface de l'adsorbant.

III.4.5. Influence du temps de contact et la concentration initiale en BM

Les cinétiques d'adsorption de BM par le CAPM, ont été réalisées à pH 6 de la solution de BM pour des concentrations de 100, 200, 300, 400 et 500 mg/L, avec un volume de solution de BM de 500 mL, une dose de CAPM de 0,75 g/L, à une température de 20°C, une vitesse d'agitation de 300 trs/min et un temps de contact de 3 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.10.

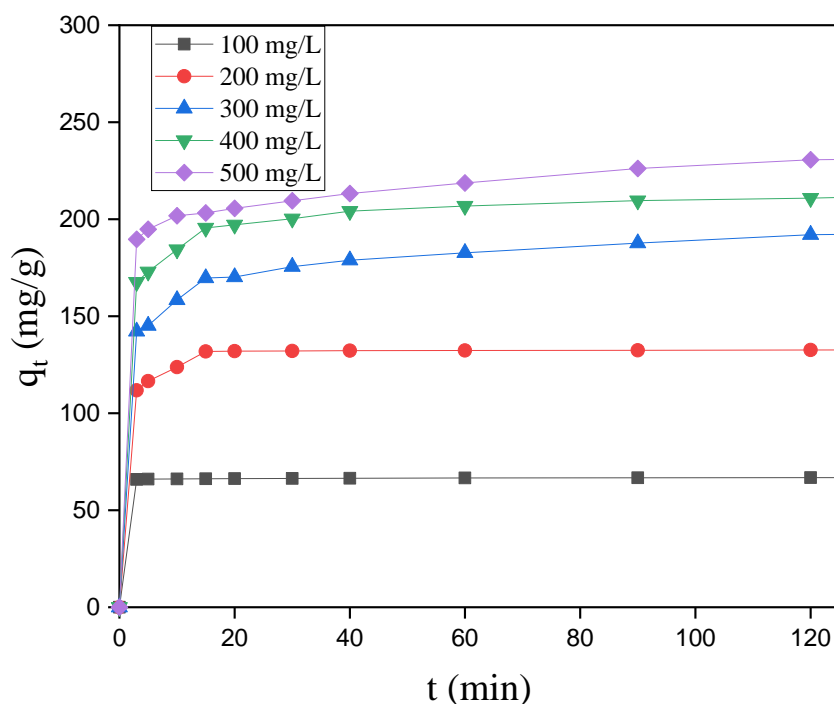


Figure III.10 : Evolution de la quantité de BM adsorbée par CAPM en fonction du temps de contact.

Il ressort de cette figure que l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène (BM) par le CAPM est rapidement atteinte (au bout de 10 minutes pour la concentration de 100 mg/L, au bout de 20 minutes pour la concentration de 200 mg/L, au bout de 60 minutes pour les concentrations de 300 et 400 mg/L, au bout de 90 minutes pour la concentration de 500 mg/L). Les cinétiques rapides au début peuvent être expliquées par le nombre important de sites actifs disponibles. Au fur et à mesure que le recouvrement augmente, l'accessibilité aux sites vacants restants devient difficile. Par conséquent, les vitesses d'adsorption deviennent lentes [96,97].

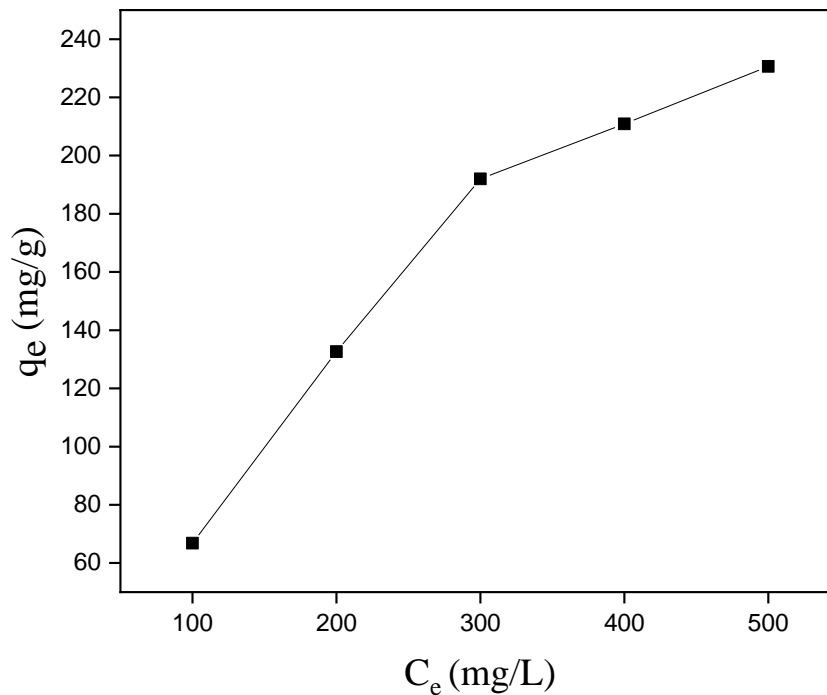


Figure III.11 : Influence de la concentration initiale en BM sur la quantité fixée à l'équilibre.

L'influence de la concentration en BM sur la quantité fixée est représentée sur la figure III.11. Il ressort de cette dernière que l'augmentation de la concentration initiale de BM a entraîné un accroissement de la quantité de BM adsorbée, en effet, elle passe pour un temps de contact de 3h, elle passe de 66,79 mg/g à 230,67 mg/g pour des concentrations respectivement égales 100 et 500 mg/L. Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale en BM augmente le gradient de concentration, qui agit comme une force motrice pour surmonter la résistance au transfert de masse de soluté vers la surface de l'adsorbant [98,99].

III.5. Etude de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption joue un rôle important dans la détermination de la capacité maximale d'adsorption et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire pour un système adsorbat-adsorbant. Elle est obtenue à partir d'une représentation graphique de q_e en fonction de C_e qui sont respectivement la quantité d'adsorbat fixée par unité de masse d'adsorbant et sa concentration à l'équilibre. Nos expériences ont été réalisées dans les

conditions suivantes : Volume de la solution de BM 20 mL de concentrations 100, 200, 300, 400 et 500 mg/L, pH 6, dose de CAPM 1,5 g/L, de granulométrie <100 μm , à une vitesse d'agitation de 300 trs/min, à une température de 20°C et un temps de contact BM-CAPM de 2 heures. L'isotherme d'adsorption de BM sur CAPM est représentée sur la figure III.12.

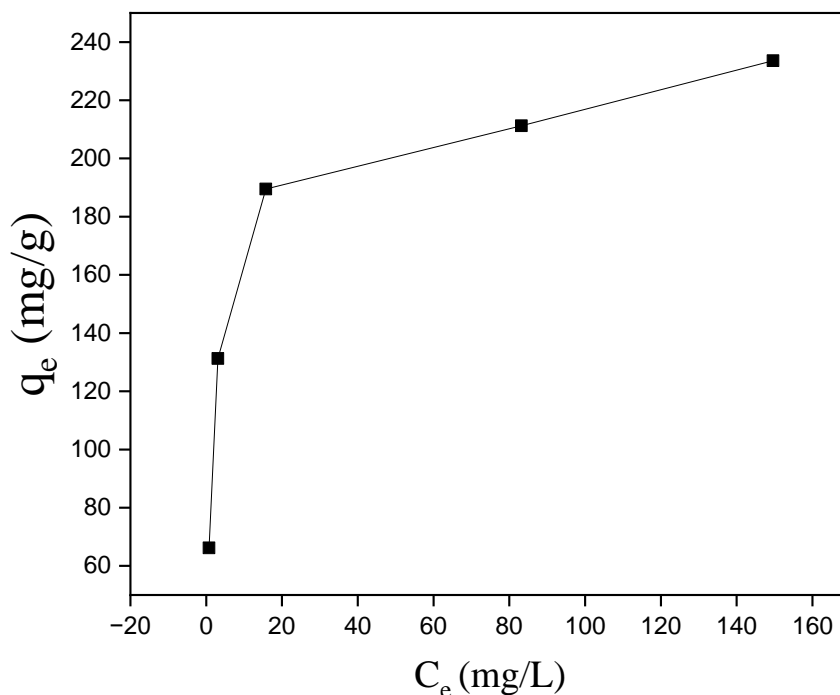


Figure III.12: Isotherme d'adsorption de BM.

Il apparaît sur cette figure III.12 que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type L selon la classification de Giles, ce qui est généralement obtenu lorsque les molécules de soluté s'adsorbent à plat sur l'adsorbant et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules de solvant et celles du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [51].

III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous traitons dans cette partie la modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif élaboré CAPM par les modèles linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure III.13 et les paramètres des modèles étudiés sont consignés dans le tableau III.3.

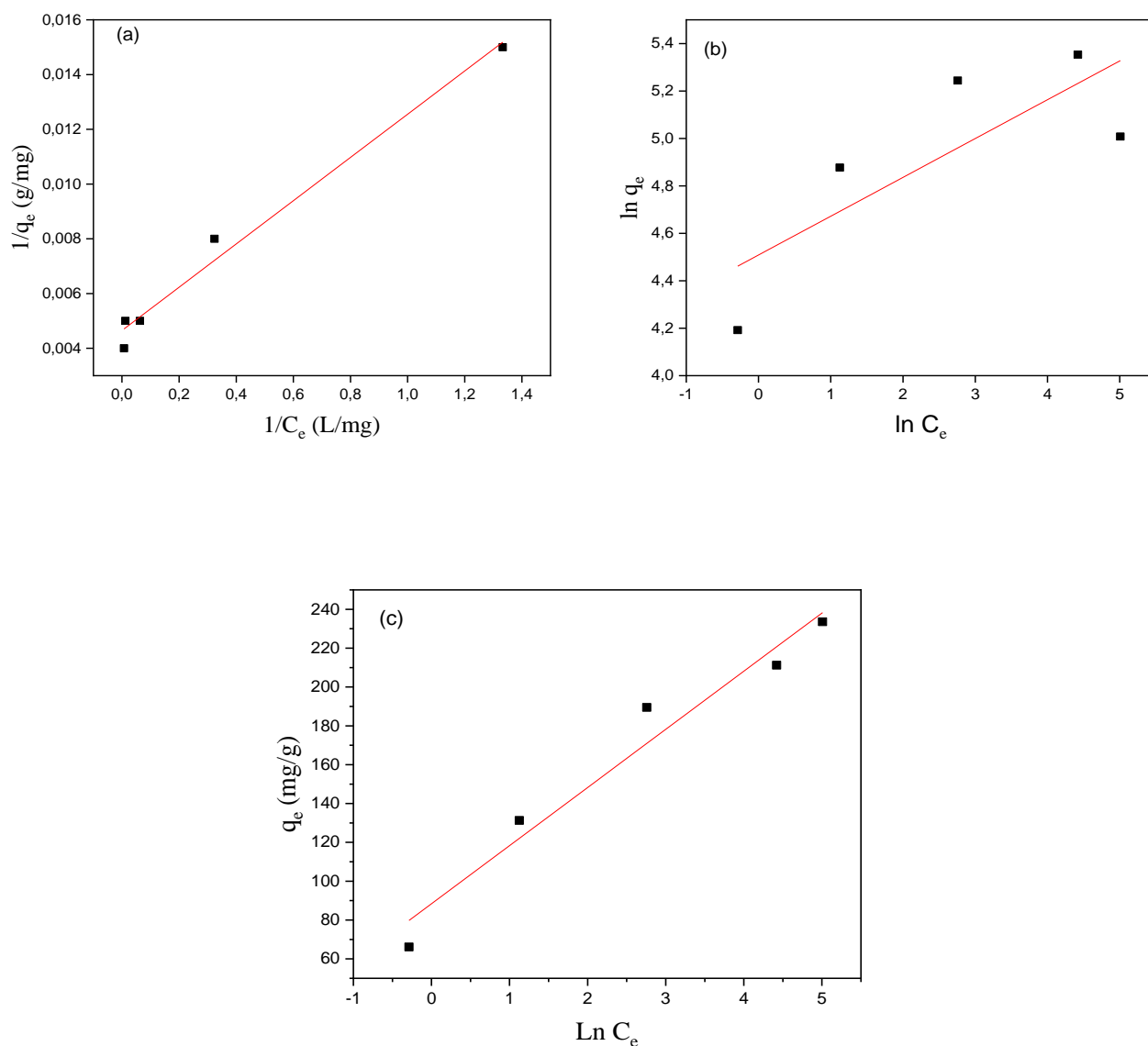


Figure III.13 : Isothermes d'adsorption de (a) Langmuir, (b) Freundlich et de (c) Temkin.

Tableau III.3: Paramètres des modèles d'isothermes étudiés.

Modèles	Paramètres			R^2
	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	
	212,77	0,595		0,9847
Freundlich	K_F	$1/n$	N	R^2
	90,79	0,1637	6,11	0,6336
Temkin	A (L/mg)	B (J/mol)		R^2
	19,156	29,934		0,9603

Les résultats montrent que le modèle de Langmuir est le plus adapté, avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2=0,9847$), ce qui signifie que l'adsorption est de type mono moléculaire

sur une surface homogène.

III.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Deux modèles cinétiques ont été appliqués afin de trouver le mieux adapté pour l'adsorption de BM sur CAPM. Il s'agit des modèles de pseudo premier ordre (PPO) et de pseudo second ordre (PSO). La figure III.14 illustre la présentation des modèles de PPO et PSO. La cinétique d'adsorption a été réalisée dans les conditions suivantes : Volume de la solution de BM 500 mL de concentrations 100, 200, 300, 400 et 500 mg/L, pH 6, une dose de CAPM 0,75 g/L, de granulométrie <math><100\ \mu\text{m}</math>, à une vitesse d'agitation de 300 trs/min, à la température de 20°C et un temps de contact BM-CAPM de 3 heures. Les paramètres cinétiques pour les deux modèles sont consignés dans le tableau III.14.

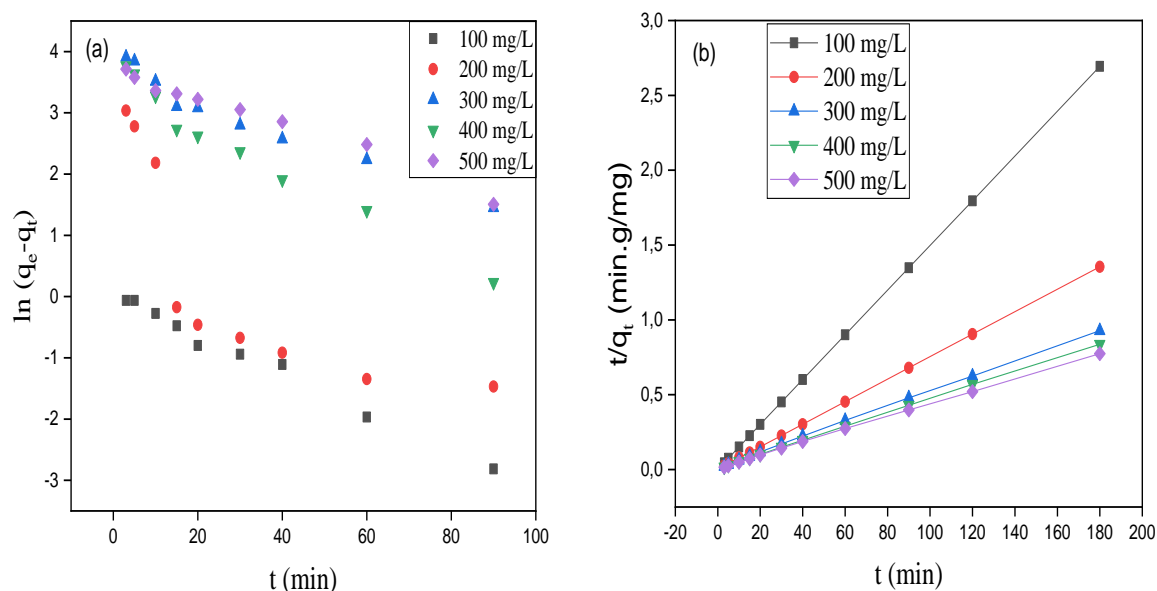


Figure III.14 : Représentation des modèles cinétique de (a) PPO et (b) PSO.

Il ressort de ces résultats que le modèle cinétique de PSO donne une excellente description de la cinétique d'adsorption de BM sur CAPM, quel que soit la concentration en BM puisque les coefficients de corrélation R^2 sont proches de 1. Les paramètres cinétiques calculés sont donnés dans le tableau III.4. Les valeurs de q_e (exp) sont relativement identiques à celles calculées q_e (the).

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM sur CAPM selon les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Concentration (mg/L)	q_e exp (mg/g)	Cinétique de PPO			Cinétique de PSO		
		K_1 (min^{-1})	q_e th (mg/g)	R^2	K_2 (g/ mg.min)	q_e cal (mg/g)	R^2
100	66,79	0,0318	1,019	0,99	0,107	66,67	1
200	132,64	0,0489	6,12	0,6086	0,017	133,33	1
300	192	0,0267	42,74	0,9517	0,002	196,08	0,9997
400	210,89	0,0386	36,92	0,9693	0,002	217,39	0,9998
500	230,67	0,0231	40,92	0,9809	0,002	232,56	0,9995

III.8. Etude comparative des capacités d'adsorption de BM par différents adsorbants

La comparaison des valeurs de la capacité maximale d'adsorption q_m (mg/g) obtenue dans le cadre de cette étude avec celles rapportées dans la littérature dans le cas de l'adsorption de BM est rapportée dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Comparaison des quantités maximales adsorbées (q_m) de BM sur différents adsorbants.

Adsorbant	q_m (mg/g)	Référence
Feuilles de bananier	109.89	[100]
Feuilles de myrte	24,462	[101]
Écorces de fruits d'agrumes	25.510	[102]
Charbon actif à base de feuilles mortes de Posidonie océanique	217.39	[103]
feuilles d'olivier	357.14	[104]
CAPM	212,77	Le présent travail

Il ressort de ce tableau que la capacité d'adsorption du charbon actif élaboré (CAPM) est élevée et comparable à celle des autres adsorbants, notamment les feuilles d'olivier (357.14 mg/g) et le charbon actif à base de Posidonia oceanica (217.39 mg/g). Bien que légèrement inférieure à celle des feuilles d'olivier, la capacité d'adsorption du CAPM (212.77 mg/g) reste parmi les meilleures, surpassant des matériaux comme les feuilles de bananier et les écorces d'agrumes. En résumé, le CAPM est un adsorbant très efficace.

Conclusion

Conclusion

Ce travail avait un double objectif : la valorisation d'un résidu agricole (les feuilles de myrte) d'une part, et d'autre part la contribution à la réduction de l'impact environnemental causé par les quantités importantes d'eaux rejetées chargées en polluants organiques.

Ainsi notre étude a porté sur l'utilisation d'un charbon actif obtenu à partir des feuilles de myrte broyées ayant subi une activation chimique à l'hydroxyde de potassium (KOH), suivie d'une calcination à 600°C (CAPM) dans l'élimination d'un polluant organique (le bleu de méthylène).

Les résultats de la caractérisation de CAPM, obtenus à l'aide des différentes techniques, révèlent que :

- Le diffractogramme des RX présente des phases cristallines, attribuées à des composés minéraux tels que : la calcite (CaCO_3), l'hématite, le quartz, la sodalite ainsi que des silicates de potassium.
- Le spectre IRTF montre des groupes fonctionnels comme O-H, C-H aliphatiques, C=O et C-H aromatiques, suggérant une surface active. Après adsorption du bleu de méthylène, la diminution de la bande O-H et l'apparition de nouveaux pics confirment des interactions chimiques entre le charbon et le colorant.
- Les résultats des analyses physico-chimiques, ont montré que : le pH_{PZC} (8,39) est basique, le volume poreux total ainsi que la surface spécifique respectivement égaux à (2,05 mL/g) et 551 m²/g sont importants, le taux d'humidité (5,94 %) est faible et le taux de cendres est modéré (6 %).

L'étude de l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption de BM, sur CAPM a montré que :

- La vitesse d'adsorption est rapide au cours des premières minutes et atteint l'équilibre après 120 minutes ;
- La quantité de colorant adsorbée augmente avec la concentration initiale du bleu de méthylène ;
- Le pH n'a pas d'influence significative sur la quantité de BM adsorbée, en effet, sa valeur reste constante autour de 130 mg/g ;
- L'augmentation de la dose de CAPM de 0,5 à 1,5 g/L a engendré un accroissement du taux d'élimination du bleu de méthylène de 72,3 à 98,98 %, ensuite il devient constant.

- La quantité de BM adsorbée augmente quand la vitesse d'agitation passe de 100 à 300 trs/min en effet elle passe de 128,45 à 133,31 mg/g respectivement. Au-delà de 300 trs/min, nous observons un palier, traduisant la saturation des sites actifs de l'adsorbant et l'atteinte de l'équilibre ;
- L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption de BM est exothermique, spontanée et de nature chimique ;
- Le taux maximal d'élimination de BM (98,92 %) a été obtenu dans les conditions suivantes : concentration de BM 500 mg/L, concentration de CAPM 1,5 g/L, pH 6, une vitesse d'agitation de 300 trs/min et un temps d'équilibre de 120 minutes;
- L'isotherme d'adsorption obtenue est de type L, ce qui montre que les molécules de BM s'adsorbent en position horizontale (à plat) sur CAPM ;
- Le traitement des valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a donné un coefficient de corrélation hautement significatif pour le modèle de pseudo-second ordre ;
- L'application des modèles d'adsorption de Temkin, Freundlich et Langmuir aux résultats expérimentaux a révélé que : le modèle de Langmuir est le plus adapté à l'adsorption de BM sur CAPM, suggérant une adsorption en monocouche homogène sur la surface de CAPM.

D'une façon globale, l'utilisation des feuilles de myrte broyées et activées thermo-chimiquement comme adsorbant du bleu de méthylène, a donné des résultats satisfaisants. C'est donc un matériau prometteur pour la dépollution des eaux chargées en colorants cationiques.

En guise de perspectives, nous proposons l'utilisation du charbon actif préparé à d'autres types de colorants (anioniques et neutres) et d'autres polluants organiques et inorganiques et prévoir d'autres traitements capables d'améliorer leur capacité d'adsorption.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Hassi, Z., & Lechelah, S. (2011). *Synthèse des hydrotalcites et leurs applications dans le traitement des eaux* [Mémoire de master, Université d'El Oued].
- [2] Batzias, F. A., & Sidiras, D. K. (2007). Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*, 98(6), 1208–1217.
- [3] Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295–300.
- [4] Rangabhashiyam, S., Anu, N., & Selvaraju, N. (2013). Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 629–641.
- [5] Ahmed, M. J., & Dhedan, S. K. (2012). Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, 317, 9–14.
- [6] Keçili, H. R., & Chemat, M. (2020). Environmental pollution and environmental analysis. In M. Chemat & H. R. Keçili (Eds.), *Modern environmental analysis techniques for pollutants* (pp. 1–36). Elsevier.
- [7] Mekhalif, F. (2009). *Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement* [Mémoire de magister, Université du 20 Août 1955, Skikda].
- [8] Bouchemal, F. (2021). *Pollution des eaux* [Cours universitaire, Université Echahid Hamma Lakhdar, El Oued].
- [9] Oubagha, N. (2011). *Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques* [Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou].
- [10] Zehaf, N., & Saadi, Y. (2023). *Étude de l'élimination des colorants industriels par une biomasse brute et modifiée* [Mémoire de master, Université de Mostaganem].
- [11] Bailleux, C., & Benoit-Marquié, F. (2001). *Procédé de préparation d'un matériau par sol-gel* [Brevet européen n° EP1132133]. Office européen des brevets.
- [12] Gaujous, D. (1995). *La pollution des milieux aquatiques : Aide-mémoire* (2^e éd.). Lavoisier.

- [13] Aissaoui, A. (2013). *Évaluation du niveau de contamination des eaux du barrage Hammam Grouz de la région de Oued Athmania (wilaya de Mila)* [Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou].
- [14] Grosclaude, G. (1999). *L'eau – Tome 2 : Usages et polluants*. Institut National de la Recherche Agronomique.
- [15] Beyade, S. S. (2013). *Caractérisation de la composition chimique des eaux usées traitées de la STEP de Sebka* [Mémoire de fin d'études, Université Cadi Ayyad, Nouakchott].
- [16] Harrlekas, F. (2008). *Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile* [Thèse de doctorat, Université Cadi Ayyad, Marrakech ; Institut National Polytechnique de Lorraine, France].
- [17] Redouane, S. Z. (2010). *Élimination d'un polluant organique par photodégradation à l'aide de photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène* [Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine].
- [18] Perrin, R., & Scharfeen, J. (1997). *Chimie industrielle* (2e éd., pp. 661–678). Dunod.
- [19] Djelloul, C. (2014). *Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles* [Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra].
- [20] Pirbazari, M. (1980). *Performance predictions for removal of toxic and carcinogenic compounds from water supplies by adsorption* [Doctoral dissertation, University of Michigan].
- [21] Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380.
- [22] Simonet, G. (1982). *Guide des techniques de l'ennoblissement textile* (Chap. 11). Éditions Industrie Textile.
- [23] Desoille, H., Scherrer, J., & Truhaut, R. (1987). *Précis de médecine du travail* (5e éd., pp. 838–845). Masson.
- [24] Norseth, T. (1981). *The carcinogenicity of chromium*. *Environmental Health Perspectives*, 40, 121–130.
- [25] Post, J. L., & Crawford, S. (2007). Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems. *Applied Clay Science*, 36(4), 232–244.
- [26] Suárez Barrios, M., Flores González, L. V., Vicente Rodríguez, M. A., & Martín Pozas, J. M. (1995). Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties. *Applied Clay Science*, 10(3), 247–258.

- [27] Kuang, W., Facey, G. A., Detellier, C., Casal, B., Serratosa, J. M., & Ruiz-Hitzky, E. (2003). Nanostructured hybrid materials formed by sequestration of pyridine molecules in the tunnels of sepiolite. *Chemistry of Materials*, 15(26), 4956–4967.
- [28] Bougdah, N. (2007). *Étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite* [Mémoire de magister, Université du 20 Août 1955, Skikda].
- [29] Barka, N. (2008). *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté* [Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir].
- [30] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765.
- [31] Cheremisinoff, P. N., & Ellerbusch, F. (1978). *Carbon adsorption handbook*. Ann Arbor Science.
- [32] Hemsas, S. (2008). *Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés : Étude dynamique* [Mémoire de magister, Université M'hamed Bougara, Boumerdes].
- [33] Gherbi, N., & Meniai, A. H. (2008). *Étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels* [Thèse de doctorat, Université de Constantine].
- [34] Creanga, C. M. (2007). *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : Par adsorption puis oxydation catalytique* [Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse].
- [35] Errais, E. (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelles : Étude de l'adsorption de colorants anioniques* [Thèse de doctorat, Université de Strasbourg].
- [36] Leinekugel-Le-Cocq, D. (2004). *Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (PSA)* [Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1].
- [37] Suzuki, M. (1991). *Adsorption engineering*. Elsevier Science.
- [38] Baytar, O., Ceyhan, A. A., & Şahin, Ö. (2021). Production of activated carbon from *Elaeagnus angustifolia* seeds using H₃PO₄ activator and methylene blue and malachite green adsorption. *International Journal of Phytoremediation*, 23(7), 693–703.
- [39] Jawad, A. H., Hum, N. N. M. F., Abdulhameed, A. S., & Ishak, M. A. M. (2022). Mesoporous activated carbon from grass waste via H₃PO₄-activation for methylene blue dye

removal: Modelling, optimisation, and mechanism study. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(17), 6061–6077.

[40] Sun, L.-M., & Meunier, F. (2003). *Adsorption – Aspects théoriques* (Réf. J2730 v1). Techniques de l'Ingénieur.

[41] Ghali, S. (2008). *Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olive. Utilisation dans le traitement des eaux* [Mémoire de magister, Université de Skikda].

[42] Chitour, C. E. (1992). *Physico-chimie des surfaces. Volume 2 : Les interfaces gaz-solide et liquide-solide*. Éditions OPU.

[43] AMEN. (s.d.). *Adsorption – Définitions et explications*. Techno-Science.net. <https://www.techno-science.net/definition/adsorption.html>

[44] Laurette, S. (2004). *Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O, N-glycosylation : Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides* [Thèse de doctorat, Université de Limoges].

[45] Sedira, N. (2013). *Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes* [Mémoire de master, Université de Souk Ahras].

[46] Kushwaha, S., Soni, H., Ageetha, V., & Padmaja, P. (2013). An insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(5), 443–549.

[47] Weber, W. J., Jr., & Van Vliet, B. M. (1980). Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. In M. J. McGuire & I. H. Suffet (Eds.), *Activated carbon: Adsorption of organics from aqueous phase* (Vol. 2, pp. 417–424). Ann Arbor Science Publishers.

[48] Aksas, H. (2013). *Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels* [Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara de Boumerdès].

[49] Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—A critical review. *Chemosphere*, 58(8), 1049–1070.

[50] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2003). Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. In *Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation* (P1050), P1050.1–P1050.24.

[51] Creanga-Manole, C. (2007). *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : Par adsorption puis oxydation catalytique* [Mémoire de master, Institut National Polytechnique de Toulouse].

- [52] Boivin, A. (2003). *Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol* [Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine].
- [53] Treybal, R. E. (1980). *Mass transfer operations*. McGraw-Hill.
- [54] Benjelloun, M., Miyah, Y., Akdemir Evrendilek, G., Zerrouq, F., & Lairini, S. (2021). Recent advances in adsorption kinetic models: Their application to dye types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4), 103031.
- [55] Kalam, S., Abu-Khamsin, S. A., Kamal, M. S., & Patil, S. (2021). Surfactant adsorption isotherms: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 329, 115919.
- [56] Bentahar, Y. (2016). *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse* [Thèse de doctorat, COMUE Université Côte d'Azur ; Université Abdelmalek Essaâdi].
- [57] Ho, Y.-S., & McKay, G. (2002). Application of kinetic models to the sorption of copper (II) onto peat. *Adsorption Science & Technology*, 20(8), 797–815.
- [58] Zeboudj, S., Loucif Seiad, M., Namane, A., Hank, D., & Hellal, A. (2014). Élimination du phénol : Couplage de l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation par *Pseudomonas aeruginosa*. *Revue de Microbiologie Industrielle, Sanitaire et Environnementale*, 8, 1–15.
- [59] Ho, Y.-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681–689.
- [60] Lin, S.-H., & Juang, R.-S. (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 315–326.
- [61] Önal, M., & Sarıkaya, Y. (2007). Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders. *Powder Technology*, 172(1), 14–18.
- [62] Djourdem, A. (2009). *Élimination du phénol et du vert de malachite par la sciure de bois activée* [Mémoire de magister, Université de Mostaganem].
- [63] Omlin, J., & Chesaux, L. (2010). *Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines* [Rapport, École Polytechnique Fédérale de Lausanne].
- [64] Benamraoui, F. (2014). *Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture* [Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Sétif].
- [65] Mohamed, L. (s.d.). *Adsorption de métaux lourds dans des eaux usées par des charbons actifs préparés à partir de biomasses locales* [Mémoire d'ingénieur, Institut International d'Ingénierie de l'Eau].

- [66] Yahiaoui, N. (2012). *Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif* [Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou].
- [67] Girgis, B. S., Yunis, S. S., & Soliman, A. M. (2002). Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials Letters*, 57(1), 164–172.
- [68] Satonaka, S., Isobe, T., & Kayama, T. (1984). Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking. *Research Bulletins of the College Experiment Forests, Hokkaido University*, 41(2), 551–561.
- [69] Álvarez-Centeno, T., & Stoeckli, F. (2006). *Procédé de fabrication de charbons actifs à partir de pulpe de pomme pour leur utilisation comme électrodes dans les condensateurs à double couche électrique (EDLC)* [Brevet espagnol].
- [70] Kriz, W., Elger, M., Mundel, P., & Lemley, K. V. (1995). Structure-stabilizing forces in the glomerular tuft. *Journal of the American Society of Nephrology*, 5(10), 1731–1739.
- [71] Naidja, L. (2010). *Élimination du colorant orange en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption* [Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine].
- [72] Bounour, I. (2009). *Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthylène sur le charbon actif en grain* [Mémoire d'ingénieur d'État, École Nationale Supérieure Polytechnique].
- [73] Djakmo, N., & Bettayeb, K. (2021). *Optimisation des isothermes d'adsorption du 2-mercaptobenzothiazole sur le charbon actif à base de marc de raisin par la méthode linéaire et non linéaire* [Mémoire de master, Université Abdelhamid Ben Badis, Mostaganem].
- [74] Migliore, J. (2011). *Empreintes des changements environnementaux sur la phylogéographie du genre Myrtus en Méditerranée et au Sahara* [Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III].
- [75] Quézel, P., Santa, S., & Schotter, O. (1962). *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales* (Vols. 1–2). CNRS Éditions.
- [76] Baba Aïssa, F. (1999). *Encyclopédie des plantes utiles : Flore d'Algérie et du Maghreb. Substances végétales d'Afrique d'Orient et d'Occident* (p. 181). Éditions Addas.
- [77] Barboni, T. (2006). *Contribution de méthodes de la chimie analytique à l'amélioration de la qualité de fruits et à la détermination de mécanismes (EGE) et de risques d'incendie* [Thèse de doctorat, Université de Corse Pascal Paoli].

- [78] Bouzabata, A., Casanova, J., Bighelli, A., Cavaleiro, C., Salgueiro, L., & Tomi, F. (2016). The genus *Myrtus L.* in Algeria: Composition and biological aspects of essential oils from *M. communis* and *M. nivellei*: A review. *Chemistry & Biodiversity*, 13(6), 672–680.
- [79] Fournier, P. (1948). *Plantes médicinales et vénéneuses de France* (Vol. 3). Paul Lechevalier.
- [80] Delaveau, P. (1994). *Les Actualités Pharmaceutiques* (No. 326, décembre).
- [81] Ghaedi, M., Tavallali, H., Sharifi, M., Nasiri Kokhdan, S., & Asghari, A. (2012). Preparation of low-cost activated carbon from *Myrtus communis* and pomegranate and their efficient application for removal of Congo red from aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 107–114.
- [82] Alsudany, A. A., & Alzubaidi, F. S. (2015). Bioremoval of chromium (Cr³⁺) using leaves of *Myrtus communis*. *World Journal of Experimental Biosciences*, 3(2), 80–83.
- [83] Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Wilson, L. D., Syed-Hassan, S. S. A., ALOthman, Z. A., & Khan, M. R. (2021). High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 32, 281–290.
- [84] Rouessac, F., Rouessac, A., & Cruché, D. (2004). *Analyse chimique* (6e éd.). Dunod.
- [85] Akkari, I., Graba, Z., Pazos, M., Bezzi, N., Atmani, F., Manseri, A., & Kaci, M. M. (2023). Recycling waste by manufacturing biomaterial for environmental engineering: Application to dye removal. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 50, 102709.
- [86] IkhtiarBakti, A., & Gareso, P. L. (2018). Characterization of active carbon prepared from coconut shells using FTIR, XRD and SEM techniques. *Jurnal Ilmiah Pendidikan Fisika Al-Biruni*, 7(1), 33–39.
- [87] Li, Y., Wang, A., Bai, Y., & Wang, S. (2017). Evaluation of a mixed anionic–nonionic surfactant modified eggshell membrane as an advantageous adsorbent for the solid-phase extraction of Sudan I–IV as model analytes. *Journal of Separation Science*, 40(12), 2591–2602.
- [88] Pathania, D., Sharma, S., & Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(Suppl. 1), S1445–S1451.
- [89] Al-Asadi, S. T., Al-Qaim, F. F., Al-Saedi, H. F. S., Deyab, I. F., Kamyab, H., & Chelliapan, S. (2023). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution using low-cost adsorbent: Kinetic, isotherm adsorption, and thermodynamic studies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(6), 676.

- [90] Binette, M.-J. (2000). *Nouveaux matériaux nanocomposites dérivés des polysilicates lamellaires* [Thèse de doctorat, Université d'Ottawa].
- [91] Razali, N. S., Abdulhameed, A. S., Jawad, A. H., ALothman, Z. A., Yousef, T. A., Al-Duaij, O. K., & Alsaiani, N. S. (2022). High-surface-area activated carbon derived from mango peels and seeds wastes via microwave-induced $ZnCl_2$ activation for adsorption of methylene blue dye. *Molecules*, 27(20), 6947.
- [92] Subramani, T., & Revathi, P. K. (2015). Production of activated carbon from agricultural raw waste. *Journal of Engineering*, 5(5), 54–63.
- [93] Ofomaja, A. E., Naidoo, E. B., & Modise, S. J. (2009). Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 909–917.
- [94] Bhattacharyya, K. G., & Sen Gupta, S. (2007). Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(2), 411–424.
- [95] Zhenwang, L., ZhenLu, C., & Jianyan, L. (2000, October 15–21). The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. In *Proceedings of the 15th World Conference on Non-Destructive Testing* (pp. 15–21). Rome, Italy.
- [96] Ruthiraan, M., Abdullah, E. C., Mubarak, N. M., & Noraini, M. N. (2017). A promising route of magnetic based materials for removal of cadmium and methylene blue from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1447–1455.
- [97] Badmus, M. A. O., Audu, T. O. K., & Anyata, B. U. (2007). Removal of lead ion from industrial wastewaters by activated carbon prepared from periwinkle shells (*Typanotonus fuscatus*). *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 31(4), 251–263.
- [98] Enniya, I., Rghioui, L., & Jourani, A. (2018). Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 7, 9–16.
- [99] Malkoc, E., Nuhoglu, Y., & Dundar, M. (2006). Adsorption of chromium (VI) on pomace—an olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 138(1), 142–151.
- [100] Krishni, R. R., Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2014). Adsorptive removal of methylene blue using the natural adsorbent-banana leaves. *Desalination and Water Treatment*, 52(31–33), 6104–6112.
- [101] Ana, S., & Mendil, Y. (2017). *Élimination du bleu de méthylène par les feuilles de myrte* [Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira – Béjaïa].

Références bibliographiques

- [102] Dutta, S., Bhattacharyya, A., Ganguly, A., Gupta, S., & Basu, S. (2011). Application of response surface methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of methylene blue. *Desalination*, 275(1–3), 26–36.
- [103] Dural, M. U., Cavas, L., Papageorgiou, S. K., & Katsaros, F. K. (2011). Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 77–85.
- [104] Elsherif, K. M., El-Dali, A., Ewlad-Ahmed, A. M., Treban, A., & Alttayib, I. (2021). Removal of safranin dye from aqueous solution by adsorption onto olive leaves powder. *Journal of Materials and Environmental Science*, 12(3), 418–430.

Résumé

Ce travail avait un double objectif : la valorisation d'un résidu agricole (les feuilles de myrte) d'une part, et d'autre part la contribution à la réduction de l'impact environnemental causé par les quantités importantes d'eaux rejetées chargées en polluants organiques. Les colorants synthétiques, présents dans les rejets industriels, constituent une source majeure de pollution des eaux en raison de leur toxicité, de leur stabilité chimique et de leur faible biodégradabilité. Ainsi notre étude a porté sur l'élimination d'un colorant (le bleu de méthylène) par un charbon actif (CAPM) obtenu à partir des feuilles de myrte broyées ayant subi une activation chimique à l'hydroxyde de potassium (KOH), suivie d'une calcination à 600°C. L'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires a montré que le taux maximal d'élimination de BM (98,92 %) a été obtenu dans les conditions suivantes : concentration de la solution de BM 500 mg/L, concentration de CAPM 1,5 g/L, pH 6, une vitesse d'agitation de 300 trs/min et un temps d'équilibre de 120 minutes. La modélisation des données expérimentales par les modèles cinétiques a montré que le processus suit le modèle de pseudo-second ordre. L'étude des isothermes a révélé que le modèle de Langmuir est le mieux adapté, indiquant une adsorption en monocouche sur une surface homogène. L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption de BM est exothermique, spontanée et de nature chimique.

Abstract

This work had a dual objective: on one hand, the valorization of an agricultural residue (myrtle leaves), and on the other hand, the contribution to reducing the environmental impact caused by large volumes of wastewater loaded with organic pollutants. Synthetic dyes, commonly found in industrial effluents, are a major source of water pollution due to their toxicity, chemical stability, and low biodegradability. Therefore, our study focused on the removal of a dye (methylene blue) using an activated carbon (CAPM) derived from ground myrtle leaves, chemically activated with potassium hydroxide (KOH) and subsequently calcined at 600°C. The study of the influence of some operational parameters showed that the maximum removal rate of methylene blue (98.92%) was achieved under the following conditions: dye concentration of 500 mg/L, CAPM concentration of 1.5 g/L, pH 6, agitation speed of 300 rpm, and an equilibrium time of 120 minutes. The modeling of the experimental data using kinetic models indicated that the adsorption process follows the pseudo-second-order model. The isotherm study revealed that the Langmuir model best fits the data, suggesting monolayer adsorption on a homogeneous surface. Thermodynamic analysis showed that the adsorption of methylene blue is exothermic, spontaneous, and chemical in nature.