



UNIVERSITE
JEAN LOROUGNON GUEDE

UFR ENVIRONNEMENT

REPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE
Union-Discipline-Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

ANNEE ACADEMIQUE :
2019-2020

N° D'ORDRE
.0302/2021.....

N° CARTE D'ETUDIANT :
CI0414002378

MASTER

Physique chimie

Option : Environnement

THEME :

LABORATOIRE
: Laboratoire des
sciences et
Technologies de
l'Environnement
(LSTE)

**Désorption du bleu de méthylène du charbon
actif issu de la coque de cabosse de cacao**

Présenté par :
AKPO Kouamé Ange

JURY

Président : M. KOUASSI Kouakou Lazare, Professeur Titulaire,
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Directeur : M. TRAORE KARIM SORY, Professeur Titulaire,
Université Nangui Abrogoua

Encadreur : M. KOUADIO David LEONCE, Maître de conférences,
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Examineur : M. SYLLA Tahiri, Maître-Assistant,
Université Jean LOROUGNON GUEDE

Soutenu publiquement
Le : 16/02/2021

DEDICACES

Je dédie ce travail à:

Mon père ***KOFFI AKPO ALEXANDRE***

Ma mère ***KOFFI AYA***

Mes frères et sœurs

Tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, il m'est très agréable d'exprimer mes sincères remerciements non seulement à tous ceux qui m'ont accompagné, mais aussi à ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Je tiens à remercier tout d'abord le Professeur **TIDOU Abiba Sanogo** Epouse **KONE**, Présidente de l'Université Jean Lorougnon GUEDE, de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette étude.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Professeur **KOUASSI Kouakou Lazare**, Professeur Titulaire et Directeur de l'UFR Environnement à l'Université Jean Lorougnon GUEDE de Daloa, pour avoir permis mon inscription dans ladite UFR.

A M. **DIBI Brou**, Maître de Conférences et Directeur du laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement (LSTE) ; Merci à vous pour m'avoir permis de réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions.

Je voudrais adresser mes remerciements à Monsieur **TRAORE Karim Sory**, Professeur Titulaire à l'Université Nangui Abrogoua, pour avoir accepté la direction scientifique de ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Mes remerciements vont tout naturellement à M. **KOUADIO David Léonce**, Maître de Conférences, à l'Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa pour son soutien indéfectible, son dévouement et surtout pour avoir accepté l'encadrement de ce mémoire. Je lui suis reconnaissant pour tout ce qu'il m'a appris et pour l'aide apportée durant ce travail. J'ai trouvé auprès de lui compétence, rigueur et disponibilité. Veuillez ici recevoir l'expression de ma plus profonde reconnaissance.

A M. **SYLLA Tahiri**, Maître-assistant à l'Université Jean Lorougnon GUEDE pour avoir accepté d'examiner le mémoire en vue de son amélioration et aussi pour sa rigueur dans le travail.

Ma reconnaissance est également adressée à tous les enseignants de l'Université Jean Lorougnon GUEDE de Daloa qui ont contribué à ma formation.

A l'issue de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma famille, à mes collègues au Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement, à mes collègues à l'Université Jean Lorougnon GUEDE et à toutes les personnes qui m'ont aidé, pour mener à bien ce mémoire.

Je dois toute ma gratitude à ma famille, particulièrement, à ma mère **KOFFI AYA**, mon père **KOFFI AKPO ALEXANDRE**, mon oncle **KOFFI KOUADIO BATHELEMY**, à mes frères **AKPO KOUASSI JEAN MARTIAL**, **AKPO KOFFI ABEL**, à mes grandes sœurs, **AKPO AFFOUE CARMEL**, **AKPO AFFOUE KAN GERTRUDE** et à la grande famille **KOFFI** pour leurs aides.

De même, je dis merci à mes amis **DJE KOUAKOU AMOIN ANGE MARINA**, **OUATTARA IBRAHIM**, **KOFFI KOUAKOU PACOME**, **AMANI KOFFI ROMARIO**, ainsi qu'aux étudiants de la 3ème promotion de Physique Chimie de UJLoG pour leurs soutiens et conseils.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS.....	iv
LISTE DES TABLEAUX	v
LISTE DES FIGURES.....	vi
INTRODUCTION.....	1
PARTIE I : GENERALITES.....	1
I.1. GENERALITES SUR LES COLORANTS	3
I.1.1. Historique.....	3
I.1.2. Définition	3
I.1.3. Classification des colorants.....	3
I.1.3.1. Classification des colorants selon leurs natures.....	3
I.1.3.2. Classification chimique des colorants synthétiques.....	4
I.1.3.3. Classification tinctoriale	6
I.1.3.4. Application des colorants.....	7
I.1.4. Bleu de Méthylène (BM)	8
I.2. GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF	8
I.2.1. Origine et production de cacao en Côte d'Ivoire	8
I.2.2. Historique.....	9
I.2.3. Définition	9
I.2.4. Matériaux constitutifs	10
I.2.4.1. Carbonisation	10
I.2.4.2. Activation du charbon actif.....	11
I.2.4.2.1. Activation physique	11
I.2.4.2.2. Activation chimique.....	11
I.2.4.3. Oxydation du charbon.....	12
I.2.5. Propriétés	12
I.2.6. Types de charbon actif	14
I.2.6.1. Charbon actif en poudre (CAP)	14
I.2.6.2. Charbon actif en grain (CAG).....	14
I.2.6.3. Charbon actif extrudé.....	14

I.2.6.4. Charbon enduit de polymère	15
I.2.7. Utilisation du charbon actif.....	15
I.3. GENERALITES SUR LA DESORPTION DU CHARBON ACTIF (Régénération)	15
.....	15
I.3.1. Définition et description générale de l'adsorption.....	15
I.3.2. Désorption (Régénération).....	16
I.3.3. Aspect de base sur la désorption	16
I.3.3.1. Perturbation chimiques	16
I.3.3.2. Perturbation physiques.....	17
I.3.4.1. Régénération chimique	17
I.3.4.2. Régénération par oxydation humide	18
I.3.4.3. Régénération électrochimique	18
I.3.4.4. Régénération à la vapeur d'eau.....	18
I.3.4.5. Régénération thermique	19
I.3.4.6. Régénération par tirage au vide	19
I.3.4.7. Régénération par micro-ondes	19
I.3.5. Cinétique de désorption	20
I.3.5.1. Modélisation de la cinétique de désorption	20
I.3.6. Modélisation des isothermes de désorption	20
I.3.6.1. Modèle d'isotherme de Freundlich	20
I.3.6.2. Modèle d'isotherme de Langmuir.....	21
PARTIE II : MATERIEL ET METHODES	5
II.1. MATERIELS.....	21
II.1.1. Verrerie.....	21
II.1.2. Produits utilisés.....	21
II.1.3. Appareillage.....	22
II.2. METHODES.....	23
II.2.1 . Préparation de la solution de bleu de méthylène	23
II.2.2. Préparation de la solution chlorure de sodium (1M)	23
II.2.3. Préparation de la solution d'acide chlorhydrique (0,1M).....	23
II.2.4. Préparation de la solution de soude (0,1M).....	23
II.2.5. Mise en œuvre de la désorption	23

II.2.6. Spectrophotométrie UV/Visible	24
II.2.7. Méthode d'évaluation de la capacité de désorption des charbons : Cinétique et taux de désorption du colorant Bleu de méthylène	25
II.2.8. Modélisation de la cinétique de désorption	26
II.2.9. Effet de la température sur la cinétique de désorption	26
II.2.10. Modélisation de l'isotherme de désorption	27
II.2.10.1. Modèle d'isotherme de Langmuir	27
II.2.10.2. Modèle d'isotherme de Freundlich	28
II.2.11. Approche méthodologique	28
PARTIE III: RESULTATS ET DISCUSSION	23
III.1. ETUDE DE L'EFFET DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE SUR LA DESORPTION DU COLORANT.....	29
III.1.1. Cinétique de désorption du colorant.....	29
III.1.2. Effet de la température sur la cinétique de désorption	31
III.2. EFFET DU PH ET DE LA CONCENTRATION DU NaCl SUR LA DESORPTION DU COLORANT.....	32
III.2.1. Etude de l'effet du pH sur la désorption du colorant	32
III.2.2. Effet de la concentration du NaCl sur la désorption du colorant	33
III.3. MODELISATION DES ISOTHERMES DE DESORPTION DU COLORANT.	33
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	36
REFERENCES	37

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

Abs	: Absorbance
BCEAO	: Banque Centrale de Etats de l’Afrique de l’Ouest
BM	: Bleu de Méthylène
CA	: Charbon Actif
CAG	: Charbon Actif en Grain
CAP	: Charbon Actif en Poudre
CCS	: Concentration Critique en Sel
IUPAC	: Union Internationale de Chimie Appliquée
LSTE	: Laboratoire des Sciences et Technologies de l’Environnement
pH	: Potentiel d’Hydrogène
SCM	: Shrinking Core Model

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Caractéristiques spectroscopiques du polluant étudié.....	24
Tableau II : Caractéristiques du Bleu de Méthylène	26
Tableau III : Paramètres de la cinétique de désorption du méthyle rouge sur du charbon brut en grain.....	30
Tableau IV : Paramètres de l'isotherme de désorption bleu de méthylène sur du charbon brut en Grain.....	35

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure moléculaire d'un colorant azoïque -----	4
Figure 2 : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane -----	5
Figure 3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde -----	5
Figure 4 : Structure moléculaire d'un colorant nitrosé -----	5
Figure 5 : Structure moléculaire d'un colorant réactif.....	6
Figure 6 : Structure moléculaire d'un colorant Acide.....	7
Figure 7 : Structure moléculaire d'un colorant Basique.....	7
Figure 5 : Structure chimique du BM-----	8
Figure 6: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique -----	10
Figure 7 : Exemple de pores du charbon actif -----	13
Figure 8: charbon actif en poudre -----	14
Figure 9 : charbon actif en grain-----	14
Figure 10: charbon actif extrudé-----	15
Figure 11: Verrerie utilisée dans la préparation des solutions -----	21
Figure 12: Quelques produits utilisés pour la préparation des solutions-----	22
Figure 13 : Appareils utilisés pour la désorption du BM sur le charbon actif -----	22
Figure 14: Courbe d'étalonnage du BM en solution aqueuse -----	24
Figure 15: Cinétique de désorption du BM en fonction de la température -----	29
Figure 16 : Modèle cinétique de désorption du bleu de méthylène sur le charbon actif -----	30
Figure 17: Graphique d'Arrhenius pour la désorption rapide du bleu de méthylène-----	31
Figure 18: Graphique d'Arrhenius pour la désorption lente du bleu de méthylène du charbon	31
Figure 19 : Evolution de la quantité de bleu de méthylène désorbée du charbon actif en grain en fonction du pH-----	32
Figure 20 : Evolution de la concentration de BM en fonction de la Concentration de NaCl --	33
Figure 21 : Modélisation de l'isotherme de désorption du bleu de méthylène sur le charbon actif grain Par l'équation de Langmuir II -----	34
Figure 22 : Modélisation de l'isotherme de désorption du bleu de méthylène sur le charbon actif grain par l'équation de Langmuir III-----	34
Figure 23 : Modélisation de l'isotherme de désorption du bleu de méthylène sur le charbon-	34

INTRODUCTION

Aujourd'hui, la protection de l'environnement et les problèmes de pollution sont devenus une préoccupation majeure dans les programmes de recherche ainsi que dans les décisions économiques et politiques (Rechache, 2019). En effet, notre environnement est confronté à une augmentation des activités anthropiques. Ces activités engendrent des catastrophes écologiques très importantes. A savoir la pollution des réserves d'eau potable, la surexploitation des ressources naturelles, la combustion d'énergies fossile etc. (Rechache, 2019). Ces activités génèrent une grande diversité de polluants chimiques tels que les polluants organiques déversés dans le cycle de l'eau. Au nombre de ces polluants organiques, l'on a les colorants qui proviennent des industries de papier, de plastique, de textiles, de bois et des industries du traitement minéral (Reungoat, 2007). La présence de ces substances dans l'eau, même à faible concentration, parfois inférieures à 1 mg/l est fortement indésirable et peut causer de sérieux problèmes de pollution des eaux (Panic & Velickovic, 2014). Pour remédier à cette situation plusieurs techniques et procédés ont été adoptés permettant la diminution de la charge polluant dans l'eau.

C'est le cas de l'adsorption qui est un processus au cours duquel des molécules appelé adsorbats se fixent à la surface d'un solide, appelé adsorbant (Reungoat, 2007).

Une fois tous les sites d'adsorption sont remplis, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé, présentant ainsi moins de sites disponibles, il en résulte une perte de la capacité d'adsorption.

Dès lors, l'adsorbant saturées est détruit par incinération ou déposé en décharge. Malheureusement ces deux voies d'élimination sont coûteuses du point de vue économique ou environnemental (Bouaziz, 2014). De plus, le dépôt des adsorbants dans les décharges s'apparente à un déplacement de polluants d'un site à un autre. Or, l'une des préoccupations majeures de la gestion des adsorbants utilisés est le risque de lessivage des adsorbats (les polluants adsorbés) dans l'environnement lorsque les adsorbants usés sont déversés dans l'environnement sans traitement au préalable des polluants qu'ils contiennent (Omorogie *et al.*, 2016). Par conséquent, ce matériau doit être régénéré. La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le charbon actif. Elle est de plus en plus courante grâce à la responsabilité environnementale (Weber *et al.*, 1998).

L'importance du processus de régénération a stimulé une recherche intense et, par conséquent, diverses techniques de régénération des charbons actifs épuisés ont été proposées (Berenguer *et al.*, 2010).

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail dont l'objectif principal est d'étudier l'élimination du colorant bleu de méthylène adsorbé sur du charbon actif issu des coques de cabosses de cacao. Pour mener à bien cette étude l'on s'est fixé les objectifs spécifiques suivants :

- Etudier l'influence du temps et de la température sur la désorption du BM du charbon actif
- Etudier l'influence du pH et de la concentration NaCl sur la désorption du BM du charbon actif
- Modéliser les isothermes de désorption du BM du charbon actif.

Pour atteindre ces objectifs nous avons structuré notre étude en trois parties :

La première partie est consacrée à la synthèse bibliographique qui traite des généralités sur les colorants en particulier les colorants basique, les adsorbants plus précisément le charbon actif et la désorption.

La deuxième partie présente le matériel et les méthodes utilisées pour réaliser ce travail.

La troisième partie aborde les résultats de ce travail suivis de leurs discussions et de la conclusion puis, des perspectives subséquentes au présent travail sont dégagées dans le sens de la poursuite de cette thématique de recherche.

PARTIE I : GENERALITES

I.1. GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.1.1. Historique

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes (Moore, 1975). Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques (Mehdjoubi & Belmimouni, 2010).

En outre, il y a une infinité d'exemples de couleurs ou colorants synthétiques, produits de l'industrie chimique. Ces couleurs ont généralement un but purement décoratif ou esthétique, mais les couleurs dans certains cas spécifiques peuvent être employées pour donner une information essentielle, par exemple en feux de signalisation et câbles électriques de code à couleur (Iqbal, 2008).

I.1.2. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable (Benamraoui, 2014). En générale, il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques (Mansour *et al.*, 2011).

I.1.3. Classification des colorants

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou Synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application (Djebbari & Benkerrou, 2016).

I.1.3.1. Classification des colorants selon leurs natures

Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique (Boukaous, 2014).

- **Colorants naturels** Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procédés simples comme le chauffage ou le broyage (Benmeziane & Lehlali, 2017).
- **Colorants synthétiques** Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimique, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final (Benmeziane & Lehlali, 2017).

I.1.3.2. Classification chimique des colorants synthétiques

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. On distingue :

✓ **Les colorants azoïques**

Le groupement chromophore (-N=N-) caractérise ces colorants (Perrin & Scharef, 1995). Suivant le nombre de chromophores « azo » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les poly-azoïques. Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N =N-) reliant deux noyaux benzéniques. L'azobenzène est la plus petite molécule de la famille des colorants azoïques (Legbre, 2016)

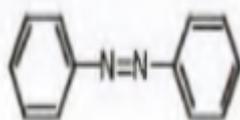


Figure 1: Structure moléculaire d'un colorant azoïque

✓ **Les colorants du triphénylméthane**

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le

domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille (Legbre, 2016).

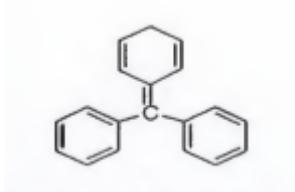


Figure 2 : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane

✓ Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine (Moncada *et al.*, 1991).

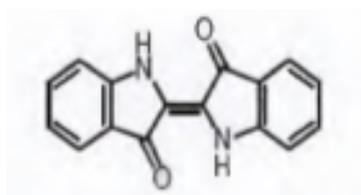


Figure 3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde

✓ Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Legbre, 2016).

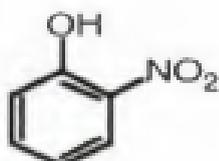


Figure 4 : Structure moléculaire d'un colorant nitrosé

I.1.3.3. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Cette classification fait ressortir plusieurs catégories de colorant. Il s'agit de :

✓ Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement. Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine (Rosenberg et al., 1988). La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, ... etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose (Hedyatullah, 1976).

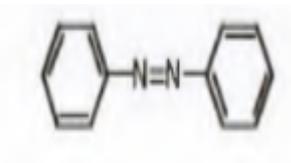


Figure 5 : Structure moléculaire d'un colorant réactif

✓ Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (Loïck, 2018).

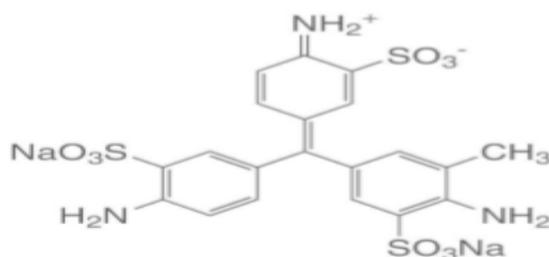


Figure 6 : Structure moléculaire d'un colorant Acide

✓ Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'aminés organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (Loïck, 2018).

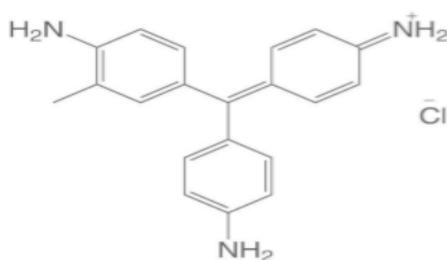


Figure 7 : Structure moléculaire d'un colorant Basique

I.1.3.4. Application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (Crepuy, 2004).

- L'industrie textile
- L'industrie de matières plastiques (pigments)
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments)
- L'industrie pharmaceutique (colorants)
- L'industrie des cosmétiques
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires)

- Dans l'imprimerie (encre, papier)

I.1.4. Bleu de Méthylène (BM) ou Méthylthionium

Le Bleu de Méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine (Figure5) de formule générale $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de masse molaire $M= 319,85$ g/mol, Solubilité dans l'eau 50g/L, λ_{max} 662nm a été pris comme colorant model pour notre étude.

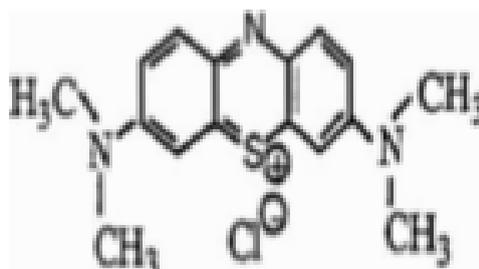


Figure 8 : Structure chimique du BM

❖ Utilisation de Bleu de Méthylène (BM)

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Quelques usages de BM :

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Antiseptique (Rafatullah *et al.*, 2010) , un antirhumatismal (Huang *et al.*, 2010).
- Coloration du coton, bois, soie et papier (Uddin *et al.*, 2009 ; Sukumaran & Ramalingam, 2011). Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses (Bolotin *et al.*, 2006).

Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes.

- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique ...etc.

I.2. GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF

I.2.1. Origine et production de cacao en Côte d'Ivoire

L'histoire du cacao a vu le jour tout comme d'autres plantes suite à la découverte du nouveau monde par l'éminent *Italien* du nom de Christophe Colomb. Le cacao vient des andes (Lecumberri *et al.*, 2007). Actuellement, la principale culture de la Côte d'ivoire, du Ghana, du Nigeria, du Brésil et du Malaisie. Il existe trois variétés de cacaoyers : *Forastéro*, *Criollo* et *Tinitario*. Le *Forastéro* est le plus abondant dans le commerce mondial (70-75%) et se cultive

en Afrique, au Brésil et en Equateur. Le *Criollo* donne un cacao plus fin et aromatique (5-18% de la production mondiale). Le *Tinitario* est un croisement entre les deux espèces précédentes et se cultive un peu partout dans le monde. Particulièrement en Côte d'ivoire, il existe une nouvelle variété de cacao (le cacao Mercedes). Cette variété générée offre une précocité de croissance et un rendement inégalé (Carlier, 2016).

Le cacao est incontestablement la première richesse de la côte d'ivoire. Selon une étude menée par la BCEAO (2014), la côte d'ivoire est premier producteur mondial de cacao avec une quantité qui s'est élevée en moyenne sur les dix dernières années de 1,4 million de tonne, représentant un peu plus de 32% des parts du marché. En 2003, l'exploitation de cacao représentait 45% des recettes d'exportation du pays. La cacao culture occupe plus du quart de la population ivoirienne et participe à la création de nombreux emplois dans les secteurs secondaires et tertiaires (Konaté *et al.* ; 2016). Aujourd'hui la Cote d'Ivoire exporte plus de 1,9 0million de tonne de cacao par par an (Olodo, 2018). Cette production croissante entraine aussi une augmentation des cultures tels que les coques des cabosses. Ces résidus issus du cacao sont estimés à environ 13 à 15 millions de tonnes.

I.2.2. Historique

Aujourd'hui, sur charbon actif est utilisée dans des domaines très variés comme la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents. Dans ce domaine, les utilisations les plus courantes du charbon en tant qu'adsorbant sont le traitement de l'eau de stations d'épuration industrielles et le traitement des gaz en général.

I.2.3. Définition

Un charbon actif (CA) est un matériau constitué essentiellement de matière carboné et à structure poreuse. On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, qui a été activée afin d'accroître sa porosité. L'activation peut être physique ou chimique (Weber *et al.*, 1998).

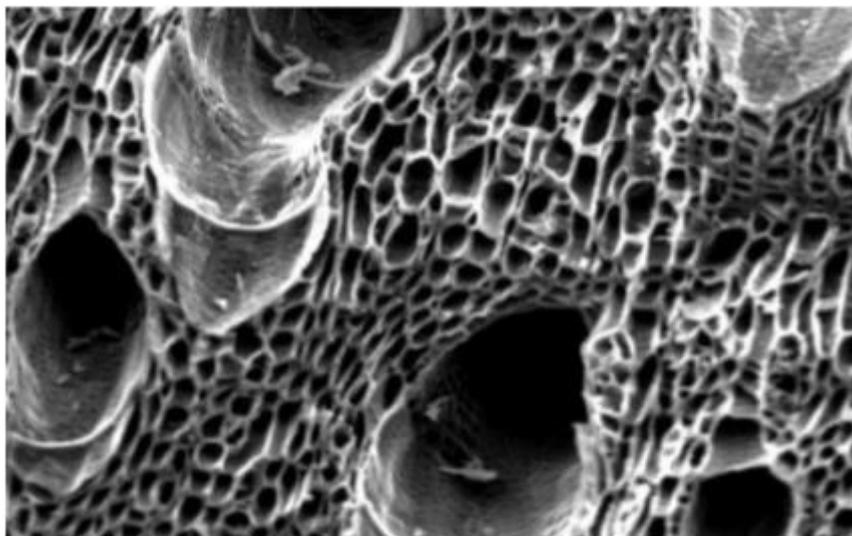


Figure 9 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique

I.2.4. Matériaux constitutifs

Le charbon actif peut être produit à partir de nombreux matériaux contenant du carbone. Le plus souvent, on utilise la houille, le bois, la noix de coco, les cabosses de cacao ou le lignite pour des raisons économiques. On distingue le charbon actif végétal et le charbon actif minéral en fonction du matériau d'origine (Lu, 2005).

Selon leur origine et les traitements qu'ils subissent ; chimique ou physique, ces déchets végétaux permettent d'obtenir des charbons actifs de caractéristiques variables en ce qui concerne la nature des groupements fonctionnels, la distribution et la taille des pores (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1992).

Trois étapes sont nécessaires lors de leur fabrication : la carbonisation ou la pyrolyse, l'activation et l'oxydation.

I.2.4.1. Carbonisation :

La carbonisation ou la pyrolyse est une opération pendant laquelle un précurseur végétal est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro-éléments (oxygène, hydrogène, azote...) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse, et le matériau devient plus riche en carbone (Couderc, 2002)

Ibanez (2002), a montré que le processus de carbonisation est influencé par une série de facteurs internes propres au matériau (conductivité thermique, taille des particules, les composants chimiques) et externes (vitesse de chauffe, température finale de carbonisation et le temps de séjour). Le pyrolysât obtenu présente un taux de carbone élevé, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation

I.2.4.2. Activation du charbon actif :

Les charbons actifs sont produits à partir de deux méthodes d'élaboration différentes : L'activation physique (deux traitements thermiques successifs : la carbonisation et l'activation) et l'activation chimique (un seul traitement thermique suivi de la mise en contact avec un agent activant).

I.2.4.2.1. Activation physique :

Elle se déroule en deux étapes :

- **La carbonisation de la matière première :** elle permet l'élimination des atomes autres que le carbone (N, H, O, S) contenue dans la matière première pour donner un matériau carboné avec une structure poreuse rudimentaire appelée carbonisât. Cette étape du procédé est réalisée dans une atmosphère inerte à des températures inférieures à 1000°C (comprises entre 600°C et 900°C en fonction de la matière première). Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique comprise entre 10 m². g⁻¹ et 100 m². g⁻¹), qui est ensuite développée durant le processus d'activation.
- **L'activation physique :** est une oxydation ménagée du carbonisât réalisée à haute température (entre 700 et 1000°C) par un gaz oxydant pendant un temps donné en fonction de la porosité désirée. Les gaz les plus utilisés sont la vapeur d'eau (H₂O) et le dioxyde de carbone (CO₂) (Daniel, 1997).

I.2.4.2.2. Activation chimique :

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement (Simon & Martin-Garin, 2004).

I.2.4.3. Oxydation du charbon :

Une étape d'oxydation peut avoir lieu après l'étape d'activation. Cette étape mène à la modification de la porosité ou des fonctions de surface du charbon actif. Elle peut se faire soit par des agents oxydants en solution (eau oxygénée, acide nitrique, peroxydisulfate d'ammonium, ...) ou gazeux (air, vapeur d'eau ou dioxyde de carbone). Cette étape permet d'introduire des fonctions acides de surface (acides carboxyliques, quinones, lactone et hydroxy phénol), mais aussi des fonctions basiques ou neutres, et même de modifier la structure poreuse du charbon préparé.

- **L'oxydation du charbon en phase gazeuse** : s'effectue sous flux oxydant à 400 °C environ et permet de développer le volume poreux et par conséquent, la surface spécifique du charbon actif ;
- **L'oxydation en phase aqueuse** : quant à elle, s'effectue à température ambiante. L'imprégnant du matériau par l'agent oxydant pendant un temps donné a tendance à développer l'acidité de surface des charbons actifs (Lautrette, 2004). L'oxydation améliore l'activation de la surface en augmentant la surface spécifique par création d'ultra micropore et par création de groupements contenant l'oxygène (Salame & Badosz, 1999).

I.2.5. Propriétés

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif et de déterminer ses conditions d'utilisation. Ils sont détaillés ci-dessous.

- ❖ Le volume poreux et la taille des pores Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 classes (Omlin & Chesaux, 2010).

Les micropores : si le diamètre est inférieur à 2 nanomètres (2 nm)

Les mésopores : si le diamètre est compris entre 2,5 et 50 nanomètres (nm);

Les macropores : si le diamètre excède 50 nanomètres (50 nm) (Slasli, 2002).

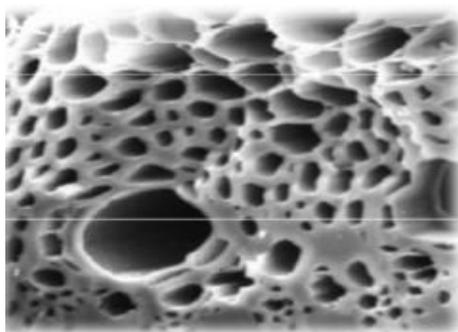


Figure 10 : Exemple de pores du charbon actif

Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1 $cm^3.g^{-1}$ (50 à 70% en volume).

- ❖ **La surface spécifique** -- Elle correspond à la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 $m^2.g^{-1}$. Ce sont essentiellement les micropores et mésopores qui créent de la surface. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface.
- ❖ **La taille des grains** -- Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit.
- ❖ **La dureté** -- Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage.
- ❖ **La densité** – Plus le charbon est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant de son prix. La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0,20 et 0,55 g/cm^3 . L'expérience montre que quand la densité est supérieure à 0,35 g/cm^3 , le lit du charbon actif fonctionne mieux. (Richard & Fiessinger, 1970).
- ❖ **La teneur en cendres** – Elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10% (Richard & Fiessinger, 1970).
- ❖ **Granulométrie** Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide (Omlin & Chesaux, 2010).

I.2.6. Types de charbon actif

Pour une application large, les CA sont généralement classés en fonction de leur apparence physique en :

I.2.6.1. Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif est pulvérisé en fines particules avec un diamètre de 15-25 μm . Il a une surface spécifique élevée et une résistance à la diffusion plus élevée des molécules adsorbées.



Figure 11 : charbon actif en poudre

I.2.6.2. Charbon actif en grain (CAG) :

Le charbon actif en grain ou en granulé est formé de grande taille (de 0,5 à 10 mm).et a une résistance à la diffusion gaz / liquide plus faible par rapport au CAP. Par conséquent, il est favorisé pour de nombreuses applications industrielles.



Figure 12 : charbon actif en grain

I.2.6.3. Charbon actif extrudé

Il existe un troisième type de CA appelé charbon actif extrudé. Il prend la forme de cylindre et sa taille est comprise entre 0,8 et 5 mm Il est plutôt utilisé pour traiter les gaz. Sa structure permet de limiter les pertes de charge lors du passage du gaz à travers le lit. Il contient peu de poussières et possède une forte résistance mécanique (Chemviron, 2004).



Figure 13 : charbon actif extrudé

I.2.6.4. Charbon enduit de polymère :

La surface du charbon poreux est revêtue de polymères biocompatibles. Ils peuvent être appliqués en homoperfusion (Manocha, 2003).

I.2.7. Utilisation du charbon actif

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme

- Traitement des eaux potables et résiduaires ;
- Purification de produits industriels ;
- Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave (Le pape, 2003).
- Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées. Les études faites sur l'utilisation du charbon actif comme support bactérien montrent que :
 - Les charbons actifs possèdent une texture idéale pour le développement bactérien.
 - Le charbon actif n'a pas un rôle bactérien sélectif, en effet plusieurs sortes de bactéries sont observées, généralement des bactéries ciliées.
 - Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries (Le pape, 2003).

I.3. GENERALITES SUR LA DESORPTION DU CHARBON ACTIF (Régénération)

I.3.1. Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Décision n° 2455/2001/CE)

I.3.2. Désorption (Régénération) :

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption, les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrats se brisent et les ions ou molécules précédemment absorbés se détachent du substrat.

C'est un processus qui n'a pas été bien étudié que l'adsorption, en particulier au niveau théorique (Aldor *et al.*, 1995).

Autrement dit une fois tous les sites d'adsorption (charbon actif) remplis, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, le charbon actif ne pourra plus jouer son rôle. La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le charbon actif. Elle est de plus en plus courante grâce à la responsabilité environnementale.

I.3.3. Aspect de base sur la désorption

Les principaux aspects à l'origine de la désorption sont classés en deux catégories :

Physico-chimiques et physiques.

I.3.3.1. Perturbation chimiques

Lorsque la chimie de la solution qui sature le milieu poreux et soumis à des changements, une désorption de particules peut avoir lieu. Parmi ces changements, celui de la force ionique est le plus courant, de même des forces répulsives de la double couche.

Des études montrent qu'une diminution de la force ionique engendre des conditions propices à la désorption.

En effet, en diminuant la force ionique, l'influence des forces répulsives est favorisée à tel point que les forces d'adhésion ne seront plus en mesure d'assurer l'ancrage de la particule sur la surface collectrice.

Pour synthétiser le fait que si on diminue la valeur de la force ionique au-delà d'une certaine valeur que marque le début de la désorption, des auteurs ont proposé le concept de concentration critique en sel CCS (Bucheli-Witschel & Egli, 2001). Au-delà de cette concentration critique, les forces de répulsion deviennent supérieures aux forces d'attraction.

- Un autre aspect concernant la force ionique est l'influence de la valence des ions sur le processus de désorption.
- La littérature montre que lorsque les particules s'adsorbent en présence d'ions divalents, il est plus difficile de les désorber par rapport à des particules adsorbées avec des ions

monovalents à force ionique égale (Tandy *et al.*, 2004). La variation du pH a aussi une incidence sur le processus de désorption, plusieurs travaux montrent qu'une augmentation du pH de la solution permet de désorber des particules.

Cependant, chaque minéral ne réagit pas de la même façon aux variations du pH. Outre la force ionique et le pH, l'adsorption de matière organique, d'ion ou d'autre agent de la surface actifs peut entraîner une désorption de particule puisque ceux-ci peuvent induire une modification de la charge en surface.

I.3.3.2. Perturbation physiques

Les perturbations d'origines physiques sont associées à la vitesse de l'écoulement et donc aux forces hydrodynamiques.

L'augmentation de la vitesse de l'écoulement se traduit par la désorption partielle des particules ou la force et le couple de trainée, joue un rôle important. D'autre part en faisant l'analogie avec l'influence de la force ionique, le concept d'une valeur critique au-delà de laquelle la désorption a lieu est formulé et l'on parle souvent de force hydrodynamique de trainée critique ou de taux de cisaillement critique (Luo *et al.*, 2005).

I.3.4. Les types de désorptions

I.3.4.1. Régénération chimique :

Dans la régénération chimique de CA, certains réactifs chimiques spécifiques sont utilisés pour désorber ou décomposer les adsorbats (Cazetta *et al.*, 2011 ; Li *et al.*, 2015). La régénération chimique conduit généralement à une carbonatation nulle et aboutit à la récupération des capacités d'adsorption (Lu *et al.*, 2011). Les réactifs acides et alcalins, lorsqu'ils sont utilisés, dissolvent les substances adsorbées en fonction de leur affinité pour les réactifs. L'efficacité de ce type de régénération dépend donc de la solubilité et de la réactivité des adsorbants avec les réactifs chimiques. L'efficacité de la régénération chimique dépend également du type de contaminant dans le courant alternatif épuisé. Une fois les contaminants éliminés chimiquement, les réactifs eux-mêmes doivent être retirés pour récupérer le CA régénéré (Karanfil & Dastgheib, 2004).

Un exemple de régénération chimique du CA granulaire est l'élimination du phénol dans CA granulaires en utilisant la base de Lewis et l'oxydation électrochimique. Néanmoins, il est difficile d'avoir une efficacité de régénération supérieure à 70 % (Zhang, 2002).

I.3.4.2. Régénération par oxydation humide :

Dans ce processus, les contaminants toxiques sont décomposés dans des milieux aqueux pour former des espèces moins toxiques. La régénération par oxydation convient aux CA utilisés dans le traitement des eaux usées sous des conditions modérées de température et de pression (Joglekar *et al.*, 1991 ; Jin *et al.*, 2004). Pendant la régénération par oxydation humide, le CA consommée est mise en suspension dans une solution aqueuse chauffée à 150-200°C, 10-50 barres d'oxygène sont introduites dans la solution. Le mécanisme de régénération du charbon implique la désorption des contaminants qui sont remplacés par l'eau. Les contaminants désorbés qui deviennent disponibles dans la phase aqueuse brute sont oxydés par l'oxygène gazeux. La deuxième étape déplace l'équilibre du contaminant et provoque une désorption supplémentaire. Le rendement d'élimination du phénol lors de l'oxydation par de l'air humide en solution aqueuse peut atteindre 99,9% (Joglekar *et al.*, 1991).

I.3.4.3. Régénération électrochimique :

Les mécanismes de régénération électrochimique des CA impliquent des processus, tels que l'électro-oxydation (Chiang *et al.*, 1995). L'électro-réduction (Cheng *et al.*, 2003). Et l'électrosorption (Kim *et al.*, 2002). Le champ électrique imposé dans le processus élimine les ions polaires ou les molécules de l'électrolyte qui sont ensuite adsorbés sur la surface des électrodes. Les contaminants sont ensuite oxydés ou réduits sur les électrodes en fonction de la charge et de la polarité de l'espèce (Han *et al.*, 2007 ; Huang *et al.*, 2014). La régénération électrochimique s'effectue après l'adsorption et la sédimentation par gravité des contaminants dans l'eau. Dans ce processus, l'oxydation électrochimique à l'anode convertit les contaminants en dioxyde de carbone et en eau.

La régénération électrochimique de CA contenant du phénol a été étudiée. Le procédé a régénéré le charbon actif avec une efficacité supérieure à 95%. Ils n'ont pas non plus observé de perte de charbon lors de la régénération électrochimique (Narbaitz & Cen, 1997). De même, Zhang a observé une efficacité de plus de 80% lors de la régénération par voie électrochimique du charbon actif contenant du phénol (Kim *et al.*, 2002).

I.3.4.4. Régénération à la vapeur d'eau :

La régénération à la vapeur de CA est efficace et économique (Küntzel *et al.*, 1999). Elle est utilisée pour la régénération des adsorbants dans l'industrie depuis des années (Scamehorn,

1979). La vapeur chauffée dans le lit est élevée rapidement, ce qui permet une désorption plus rapide du contaminant contenu dans les pores de l'adsorbant. Cependant, le CA n'est retiré du lit que lorsque celui-ci est suffisamment chaud pour qu'au moins une partie de la vapeur reste sous forme gazeuse pour éliminer de manière satisfaisante l'adsorbat. La régénération du CAG issu d'une station de traitement des eaux usées, procède selon cinq stades : la décomposition thermique de CA est suivie par l'oxydation avec de la vapeur, la vaporisation de l'adsorbat, la décomposition thermique et la carbonisation des contaminants et le dernier processus est la décomposition oxydative des déchets carbonisés avec la vapeur (Li *et al.*, 2015).

I.3.4.5. Régénération thermique :

La méthode la plus courante est de chauffer à environ 900°C le charbon actif sous atmosphère contrôlée pour éviter de l'enflammer. Cette opération se fait dans des fours verticaux à plateaux où le temps de séjour est de 90 minutes. Le charbon actif est alors refroidi à l'eau via un trommel (pas de contact direct) tandis que les fumées subissent un traitement d'épuration humide. Cette méthode régénère parfaitement les charbons actifs. Ainsi, il est possible d'atteindre 100% de récupération de la capacité d'adsorption de CA; Cependant, cette méthode est très coûteuse car nécessite l'achat de plusieurs fours. De plus, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7-10 %. L'utilisation de fours électriques ou de résistances à l'intérieur des systèmes d'adsorption réduit ces pertes.

I.3.4.6. Régénération par tirage au vide :

Il est possible de tirer au vide le lit ou la colonne de charbon actif. Cette méthode est réservée à certaines applications où la concentration en espèces adsorbées est très élevée (vapeur pure sans gaz inerte) et s'utilise sur des charbons actifs adaptés. Il s'agit essentiellement de filtrer le ciel (volume gazeux au-dessus du liquide) de réservoirs de stockage d'essences au moment du remplissage.

I.3.4.7. Régénération par micro-ondes :

L'irradiation des CA usés avec les micro-ondes (MO) est une autre technique de régénération du charbon (Liu *et al.*, 2004 ; Menéndez *et al.*, 2010). Dans le processus de régénération, les matériaux de charbon doivent être de bons absorbeurs de micro-ondes, où l'énergie fournie pénètre directement dans le lit de charbon. L'énergie micro-onde est convertie en chaleur dans la matrice CA. La régénération par micro-ondes nécessite moins d'énergie par rapport aux

processus de régénération classiques et conduit à une meilleure récupération du charbon usé en termes de capacité d'adsorption (Liu *et al.*, 2004 ; Quan *et al.*, 2004).

I.3.5. Cinétique de désorption

La cinétique de désorption est définie comme étant l'évolution de la quantité désorbée en fonction du temps de contact du charbon saturé de polluant et de la solution de désorption (NaCl).

I.3.5.1. Modélisation de la cinétique de désorption

Il existe dans la bibliographie, différents types de modèles cinétiques pour décrire la cinétique de désorption, parmi lesquels, des modèles basés :

- Sur les échanges ioniques (RaO & Gupta, 1982 ; Juang & Ju, 1998) : ces modèles incluent la diffusion homogène basée sur la loi de Fick appliquée au modèle SCM (Shrinking Core Modèl) décrivant une réaction entre un fluide et une particule non poreuse.
- Sur des cinétique simple du premier ordre (Kim & Kim, 2004) ou du second ordre (Ho *et al.*, 2000) : ces modèles issus de l'expérience sans base théorique sont purement empiriques.

I.3.6. Modélisation des isothermes de désorption

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ...) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme de désorption, mono ou multi couches, sites de désorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant désorbée, comportement des sites actifs...).

I.3.6.1. Modèle d'isotherme de Freundlich

Le modèle isothermique de Freundlich (Freundlich, 1906) est utilisée pour décrire la désorption sur des surfaces hétérogènes. Ce modèle explique le processus de désorption en se basant sur la relation entre le logarithme de la quantité adsorbée à l'équilibre sur la phase solide ($\ln q_e$) et le logarithme de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre ($\ln C_e$).

I.3.6.2. Modèle d'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir (Langmuir, 1918) décrit la désorption en monocouche sur une surface homogène. Les hypothèses du modèle de Langmuir sont (Duong, 1998) :

- L'énergie de désorption est constante sur tous les sites.
- Chaque site peut libérer une seule molécule ou un atome.

Ce modèle explique le processus de désorption par l'équation linéaire, le quotient de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre par la quantité désorbée à l'équilibre (C_e/q_e) par rapport à cette même concentration à l'équilibre (C_e).

PARTIE II : MATERIEL ET METHODES

II.1. MATERIEL

La désorption du colorant bleu de méthylène (BM) du charbon actif ainsi que les différentes analyses ont nécessité l'usage d'un certain nombre de matériel, notamment la verrerie, l'appareillage, les produits chimiques ainsi que les solvants.

II.1.1. Verrerie

La verrerie (bêcher, fiole jaugée, pipette, erlenmeyer etc.) de laboratoire nécessaire à la réalisation des essais est soigneusement rincée avec de l'acétone puis avec de l'eau distillée, séchée à l'étuve à 70°C avant utilisation.



Figure 14 : Verrerie utilisée dans la préparation des solutions

II.1.2. Produits utilisés

- ✓ Bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) de pureté 82% et masse molaire 319,85g/mol,
- ✓ Chlorure de sodium (NaCl) de masse molaire égale à 58,44g/mol, de marque (Biochem Chemopharma).
- ✓ Acide chlorhydrique (HCl) de pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire 36,5g/mol
- ✓ Soude (NaOH) de pureté 98% et de masse molaire 40g/mol.

Ces produits commerciaux sont pour la plupart fournis par Applichem Panreac, Prolabo, CARLO-ERBA, CHEM-LAB, GATT-KOLLER et Expertise chimique sarl.



Figure 15 : Quelques produits utilisés pour la préparation des solutions

II.1.3. Appareillage

Les appareils utilisés dans le cadre de cette étude se composent de :

Balance modèle PA2102C pour la pesée des charbons actifs étudiés.

Agitateur (Hanna instruments) et (J.P. SELECTA, S, A) pour faire l'homogénéisation du mélange colorant- Absorbant (CA).

Etuve (Mettler), modèle Neo-Tech SA a servi à faire le séchage des charbons actifs après absorption et la stérilisation de la verrerie.

Spectrophotomètre DR 1900 (HACH LANGE GmbH) est utilisé pour mesurer la densité optique du mélange colorant- Absorbant.

Appareil photo numérique TECHNO LC6 a permis de faire les prises de vue.



Figure 16 : Appareils utilisés pour la désorption du BM sur le charbon actif

II.2. METHODES

II.2.1. Préparation de la solution de bleu de méthylène

On introduit 500 mg soit 0,5 g de bleu de méthylène dans une fiole de 1L. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à dissolution totale du bleu puis on complète jusqu'au trait de jauge.

II.2.2. Préparation de la solution chlorure de sodium (1M)

On pèse 58,5 g de chlorure de sodium qu'on introduit dans une fiole de 1L. On ajoute un peu d'eau distillée ; puis on agite jusqu'à ce que les grains de chlorure de sodium se dissolvent totalement. Enfin, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II.2.3. Préparation de la solution d'acide chlorhydrique (0,1M)

On introduit 4,1mL de la solution commerciale d'acide chlorhydrique dans une fiole de 500mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II.2.4. Préparation de la solution de soude (0,1M)

On pèse 4,081 g de soude qu'on introduit dans une fiole de 1L. On ajoute un peu d'eau distillée puis on agite jusqu'à ce que les grains de soude se dissolvent totalement. Enfin, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II.2.5. Mise en œuvre de la désorption

Les essais de la désorption du bleu de méthylène ont été réalisés dans le même dispositif expérimental utilisé lors de l'adsorption. Il s'agit de mettre en contact une masse connue du charbon chargé en polluant avec une solution de désorption (NaCl). Dans laquelle l'effet de plusieurs paramètres a été examiné à savoir :

- **L'effet du pH** : a été étudié en introduisant des masses connues du charbon chargé en polluant dans des volumes connus d'une solution de NaCl de molarité 1M ajustés aux pH= 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 à température optimale.
- **L'effet du temps de contact** : en mettant en contact des volumes identiques de la solution de NaCl avec des masses identiques de charbon chargé en polluant de manière à obtenir une concentration quelconque à la température optimale et au pH libre.
- **L'effet de la nature de la solution désorbée** : la solution de désorption de NaCl est utilisée à des concentrations différentes.

II.2.6. Spectrophotométrie UV/Visible

L'évolution de la concentration du polluant BM est suivie par spectrophotométrie dans le domaine UV-Visible en appliquant la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorbance de la lumière par un composé à sa concentration :

$$Abs = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec : Abs : Absorbance, I_0 : l'intensité du rayon incident, I : l'intensité du rayon transmis, ϵ : le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (l/ mol.cm), l : la longueur du trajet optique (cm) et C : la concentration du soluté (mol/L).

Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre UV-Visible de type Hach DR 1900.

Les courbes d'étalonnages sont établies selon la loi de Beer-Lambert, à des concentrations en solution variant de 0 à 4 mg/L. Les valeurs des coefficients d'extinction molaires (ϵ) ainsi que les longueurs d'onde du maximum d'absorption (λ_{max}) sont aussi données dans le Tableau II

Tableau I : Caractéristiques spectroscopiques du polluant étudié

Composé	λ_{max} (nm)	ϵ (L/mol.cm)	Domaine de concentration	Abs= $\epsilon.l.C$
BM	662	$6,3 \times 10^4$	0-8mg/l $0-2,5 \times 10^{-5}$ mol/l	Abs= $0,5852 \times C$

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée par la Figure 14.

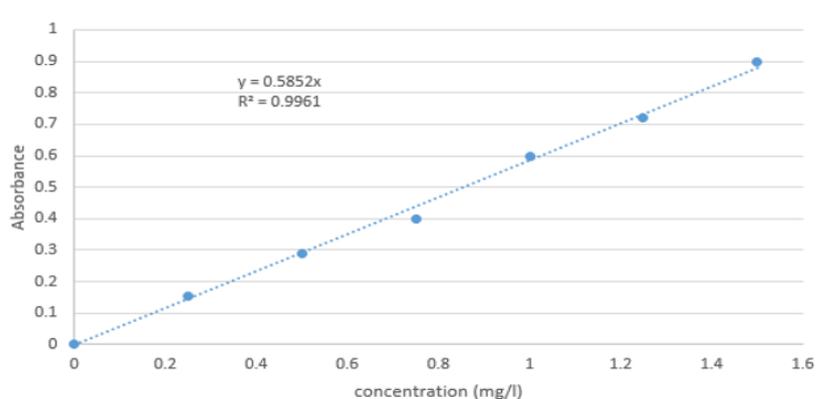


Figure 5: Courbe d'étalonnage du BM en solution aqueuse

II.2.7. Méthode d'évaluation de la capacité de désorption des charbons : Cinétique et taux de désorption du colorant Bleu de méthylène

La désorption a été effectuée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant désorbée à différents intervalles de temps et le temps d'équilibre. 0,1 g de charbon contenant le bleu de méthylène suite à une adsorption ont été mis en contact de 100 ml de solution de chlorhydrique de sodium (NaCl) de molarité 1 M. Le mélange est agité à des temps variant de 10 à 60 min à 10 min d'intervalle. La quantité de colorant désorbée pendant le temps des expériences est donné par la relation suivante :

$$q_{tdés} = \frac{v(c_t)}{m}$$

$$q_{tAds} = q_i - q_{tdés}$$

Avec ; $q_{tdés}$ est la quantité de bleu de méthylène désorbée à tout instant t donné

q_{tads} est la quantité de bleu de méthylène adsorbée à tout instant t donné

$$q_e = q_i - V C_e / m$$

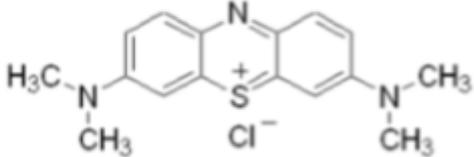
Avec :

- V : volume de la solution de NaCl
- C_e : concentration désorbée à l'équilibre
- C_i : la concentration de BM initiale dans la solution de NaCl
- m : la masse du charbon.

▪ Le bleu de méthylène et ses caractéristiques

Le bleu de méthylène est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-phenazathionium, soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Le bleu de méthylène est un dérivé azoté, c'est le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie, il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires, entraîner des cas d'anémie après une adsorption prolongée. Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II : Caractéristiques du Bleu de Méthylène

Colorant	Bleu de méthylène
Structure	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Poids moléculaire (g/mol)	319,85
Longueur d'onde maximale λ max (nm)	662
Solubilité dans l'eau	40g/mol à 20°C
degré de pureté	82%
Odeur	Inodore

II.2.8. Modélisation de la cinétique de désorption

Le modèle cinétique utilisé ici pour décrire la cinétique de désorption du bleu de méthylène est un modèle empirique issu de l'expérience sans base théorique qui stipule que :

$$qt/q_i = \Phi \exp(-k_s t) + (1 - \Phi) \exp(-k_r t)$$

Avec :

qt la quantité de bleu de méthylène désorbée sur le charbon actif à un instant t donnée (mg/g)

qi la quantité de bleu de méthylène adsorbée initialement sur le charbon actif (mg/g)

Φ la fonction correspondant à une cinétique lente

(1- Φ) la fonction correspondant à la cinétique rapide

K_s et **K_r** sont les constantes de vitesse apparentes du premier ordre pour les fractions à désorption lente et rapide, respectivement.

Les paramètres cinétiques de modèle empirique sont obtenus en représentant la courbe $qt/q_i = f(t)$ qui est une courbe exponentielle.

II.2.9. Effet de la température sur la cinétique de désorption

L'énergie d'activation mesure l'ampleur des forces à surmonter pendant le processus de désorption. Les constantes de vitesse déterminées pour la cinétique de désorption pourraient

être appliquées à l'équation d'Arrhenius pour déterminer l'énergie d'activation. La relation entre les constantes de vitesse et la température de la solution s'exprime comme suit :

$$k_r \text{ (rapide) ou } k_s \text{ (lente)} = k_0 \exp(-E_{dés}/R T)$$

où k_0 est le facteur indépendant de la température, $E_{dés}$ est l'énergie d'activation (kJ/mol), R est la constante de gaz (8,314 J/mol K) et T est la température de la solution (K). Equation Arrhenius pourrait être transformé en forme alinéaire :

$$\log(k_r) \text{ (rapide) ou } \log(k_s) \text{ (lente)} = \log k_0 - \frac{E_{dés}}{2,303RT}$$

L'énergie d'activation ($E_{dés}$) a été déterminée à partir de la pente du diagramme d'Arrhenius, $\log(k_r)$ (rapide) ou $\log(k_s)$ (lente) en fonction $1/T$.

II.2.10. Modélisation de l'isotherme de désorption

Plusieurs modèles théoriques de désorption ont été développés pour décrire la répartition du soluté entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Nos données expérimentales ont été calées sur trois modèles : le modèle de Langmuir II, Langmuir III et le modèle de Freundlich. Les différentes hypothèses et les expressions des modèles étudiés ont été bien détaillées littérairement dans la partie généralité.

II.2.10.1. Modèle d'isotherme de Langmuir

Un modèle très répandu est basé sur des hypothèses réactionnelles Langmuir (1918). Le solide est supposé avoir une capacité de désorption limitée q_m liée à un nombre limité de sites de désorption (couche monomoléculaire) par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir,

θ : taux de recouvrement.

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir :

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

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L (Hall *et al.*, 1966) qui est utilisé pour prédire si un système de désorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \text{ Avec :}$$

C_0 : concentration initiale maximale en phénol (mg. L⁻¹),

K_L : constante 'équilibre de désorption de Langmuir (l.mg⁻¹).

Les paramètres isothermiques de ce modèle sont déterminés expérimentalement en traçant la courbe C_e/q_e en fonction de C_e .

L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

II.2.10.2. Modèle d'isotherme de Freundlich

Ce modèle décrit la désorption sur les surfaces hétérogènes. Il est donné par Freundlich (1906) :

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

En la fonction logarithmique sur cette équation, nous obtenons la forme linéaire suivante :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \text{ Où}$$

k_F (l.kg⁻¹) et n (sans dimension) des constantes expérimentales.

Le graphe décrivant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ donne une droite de pente n , dont l'ordonnée à l'origine est $\ln k_F$. Selon cette équation, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne comporte pas de plateau strict de saturation. Le paramètre n dans l'équation de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple charbon/polluant : pour $n > 1$, la désorption est quantitativement plus importante et pour $n < 1$ elle est plus faible Reffas (2010).

II.2.11. Approche méthodologique

L'approche méthodologique employée a consisté d'abord à identifier la meilleure température et le temps optimal de désorption. Pour ce faire, au cours de l'étude, l'on a procédé à la variation de la température ainsi que le temps de la désorption. Le choix de la température optimale ainsi que le temps optimal s'est fait au regard du taux de bleu de méthylène désorbé. Puis, à cette température optimale et le temps l'on a désorbé le bleu de méthylène des charbons actifs en variant la concentration du chlorure de sodium (NaCl), le potentiel d'hydrogène (PH).

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. ETUDE DE L'EFFET DU TEMPS ET DE LA TEMPERATURE SUR LA DESORPTION DU COLORANT

III.1.1. Cinétique de désorption du colorant

La figure 17 est la représentation graphique de la cinétique de désorption du bleu de méthylène en fonction de la température.

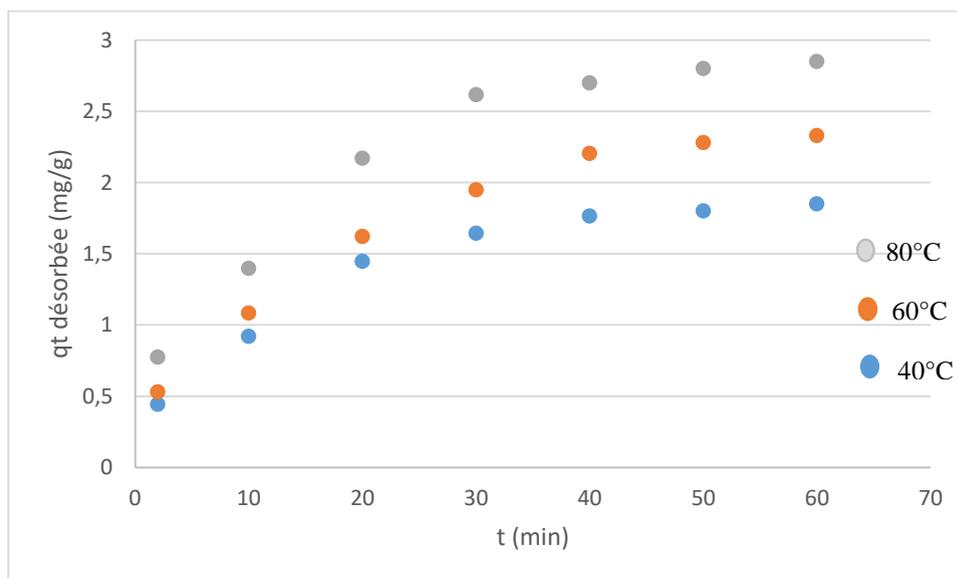


Figure17 : Cinétique de désorption du BM en fonction de la température

La cinétique de désorption du bleu de méthylène (figure 17) présente deux phases distinctes quel que soit la température. Une première phase de désorption rapide allant de 0 à 30 minutes. Une seconde phase de désorption lente entre 40 et 60 minutes. Ainsi, constate-t-on que le rendement de la désorption croît progressivement avec le temps pour atteindre l'équilibre quel que soit la température à 60 minutes. De ces résultats, l'on remarque également que la désorption s'intensifie avec l'augmentation de la température. Ainsi la qe passe de 1,850 à 2,850 mg/g de 40 à 80°C.

L'élimination du bleu de méthylène du charbon issu de la coque de cabosse de cacao est plus importante que celle observée par Bouaziz (2014) lors de l'élimination du même colorant sur du charbon actif (0,45 mg/g soit 0,17% de la quantité totale de BM), du Nyex (0,13 mg/g soit 10% de la quantité totale de BM) et la sciure de bois (7,6 mg/g soit 33% de la quantité totale de BM). Par contre, la désorption du bleu de méthylène du charbon issu de la coque de cabosse de

cacao est moins intéressante que celle observée par Rechache (2019) lors de l'élimination du jaune thiazole et jaune brillant sur le matériau SB-Sebacoyl.

La représentation graphique du modèle cinétique de désorption du colorant bleu de méthylène est donnée par la figure 18.

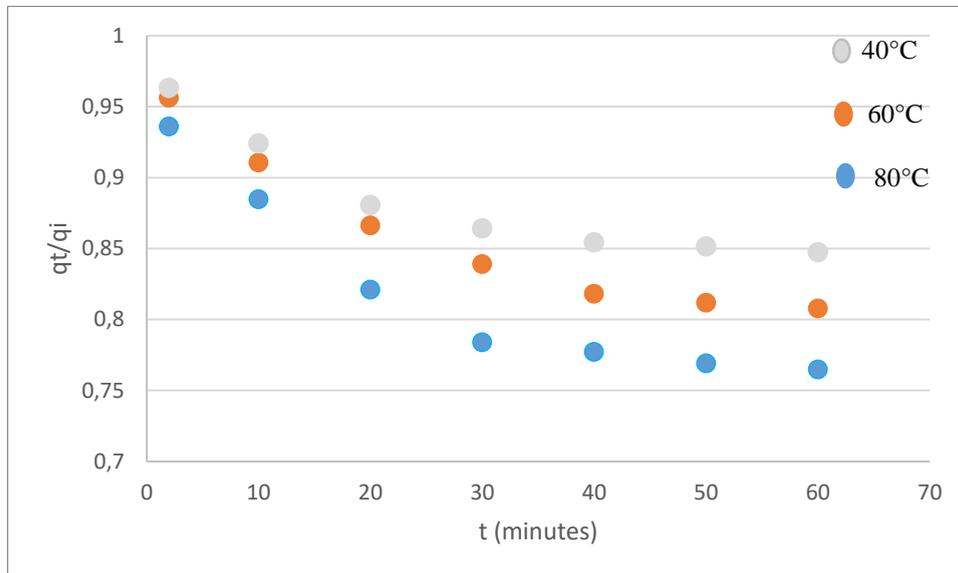


Figure 18 : Modèle cinétique de désorption du bleu de méthylène sur le charbon actif

Il a été observé que le rapport qt/q_i quelque soit la température diminue avec l'augmentation du temps et finalement atteint l'équilibre. Ainsi la tendance de la désorption du bleu de méthylène du charbon est similaire à ce qu'avait remarqué Muhammad et *al* (2011) lors de leurs travaux sur B-carotène. En effet, la phase de désorption rapide au départ, devient plus lente à mesure qu'elle progresse vers l'équilibre.

Tableau III : Paramètres de la cinétique de désorption du bleu de méthylène sur du charbon actif en grain.

Température °C	q_i mg/g	Θ_s	K_r (1/min)	K_s (1/min)	R^2
40	12,13	0,8689	0,004	0,00041	0,8258
60	12,13	0,8389	0,005	0,00063	0,8924
80	12,13	0,7962	0,006	0,00068	0,802

La bonne adéquation des points expérimentaux obtenus lors de la désorption du bleu de méthylène montre qu'une partie de ce colorant se désorbe rapidement puis le reste se désorbe plus lentement avec une vitesse un peu plus lente (Tableau III). Ces deux vitesses s'expliquent par l'existence de deux types de pores : des pores de taille relativement importante qui

faciliteraient la désorption et des pores plus fins siège de la désorption plus lente. (Benamraoui, 2014).

III.1.2. Effet de la température sur la cinétique de désorption

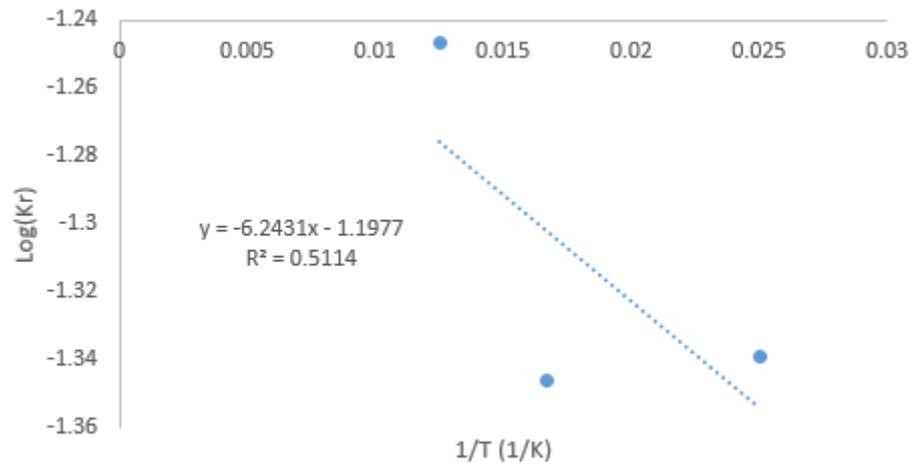


Figure 20 : Graphique d'Arrhenius pour la désorption rapide du bleu de méthylène
Charbon actif.

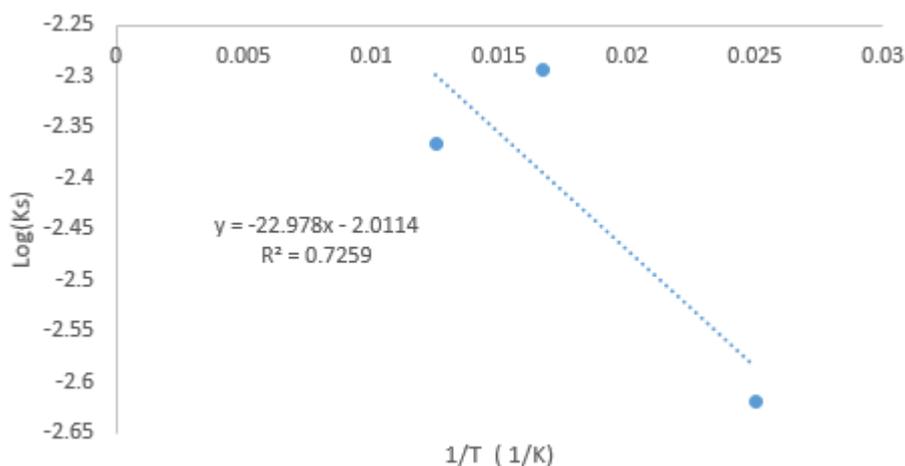


Figure 21 : Graphique d'Arrhenius pour la désorption lente du bleu de méthylène du charbon
actif.

Selon Johnson et Weber (2001), les valeurs d'énergie d'activation dépendent fortement des caractéristiques de l'adsorbant. Et ces valeurs obtenues lors de la désorption du bleu de méthylène du charbon sont respectivement de 119,54 et 439,96 J/mol pour la désorption rapide et lente. Le fait que l'énergies d'activation de Ks est plus élevée implique que la diffusion

pourrait se produire à travers les micropores. D'ailleurs, Wang et Grathwohl (2009) ont fait remarquer que les énergies d'activation pour la diffusion dans les liquides et les gaz étaient plus importantes dans les micropores que dans les mésopores ou les macropores.

III.2.EFFET DU PH ET DE LA CONCENTRATION DU NaCl SUR LA DESORPTION DU COLORANT

III.2.1. Etude de l'effet du pH sur la désorption du colorant

L'influence du potentiel d'hydrogène (pH) de la solution de désorption a été étudié en introduisant une masse de 0,1 g du charbon chargé en polluant dans un volume de 100 ml d'une solution de chlorure de sodium ajustés aux pH =3 à 12. à la température de 80°C.

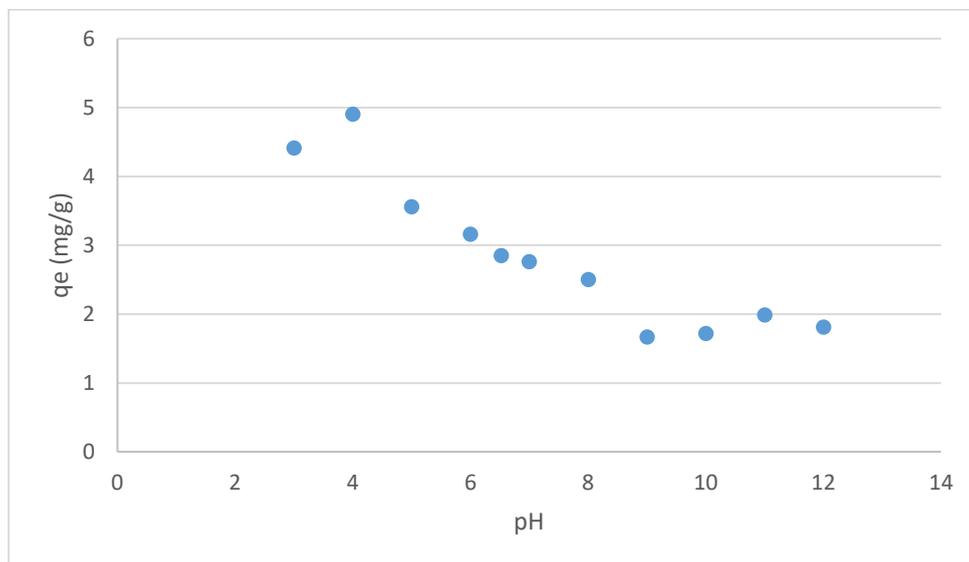


Figure 22 : Evolution de la quantité de bleu de méthylène désorbée du charbon actif en grain en fonction du pH

Les résultats représentés sur la figure (22) montrent que la quantité désorbée est maximale à pH égal à 4 ($q_e=4,903$ mg/g). Et du pH 4 au 12, l'on note que la quantité désorbée décroît légèrement. Que ce soit dans cette étude ou celle réalisée par Kavitha et Namasivayam (2007), l'on observe que d'une manière générale, la quantité désorbée reste relativement faible en dépit de la variation du pH. Ainsi peut-on dire que l'échange ionique ne semble pas être prépondérante dans le processus de désorption, d'une part, et d'autre part, la chimisorption est plus probable comme mode d'adsorption (Kavitha & Namasivayam, 2007; Mme Beriber, 2016).

III.2.2. Effet de la concentration du NaCl sur la désorption du colorant

Afin d'étudier l'effet de la concentration de la solution de désorption, une masse de 0,1 g du charbon chargé en polluant a été ajoutée à des volumes de 100 ml d'une solution de chlorure de sodium de concentration allant de 0,1 à 1 M à la température de 80°C.

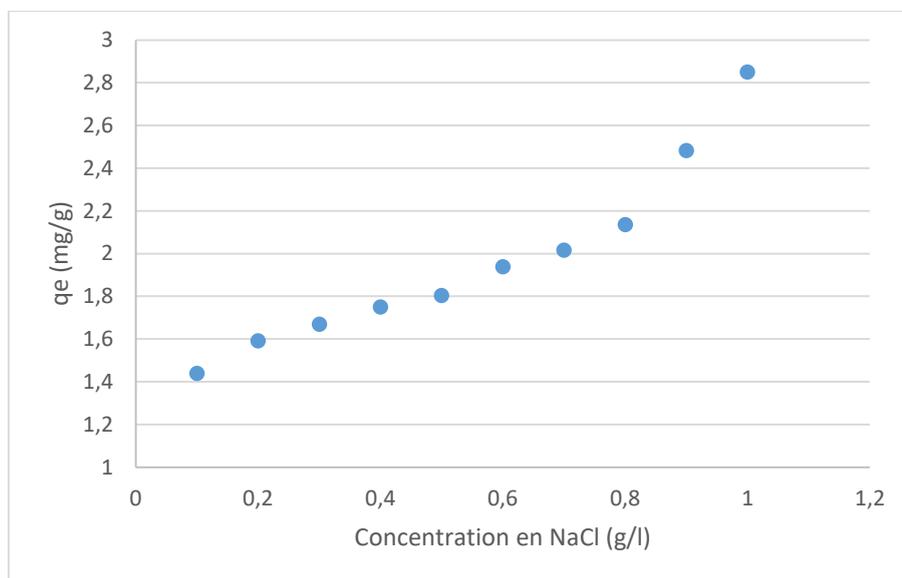


Figure 23 : Evolution de la concentration de BM en fonction de la Concentration de NaCl

Les résultats représentés sur la figure 23 montrent que la quantité désorbée est d'autant plus importante avec l'augmentation de la concentration de la solution du chlorure de sodium. Ainsi, observe-t-on que la quantité désorbée passe de 1,439 g/l et 2,85 g/l de 0,1 à 1 M. Mme Beriber (2016) a fait pareil constant en variant la concentration de la solution de NaOH. De plus, il a été observé l'existence d'une concentration optimale de l'agent de désorption que l'on doit appliquer pour obtenir une meilleure désorption (Mme Beriber, 2016). Ce constat n'a pas été observé avec le NaCl, malgré la variation importante de la concentration.

III.3. MODELISATION DES ISOTHERMES DE DESORPTION DU COLORANT

Les représentations graphiques des isothermes Langmuir II, Langmuir III et de Freundlich de la désorption du colorant sont données respectivement par les figures 24, 25 et 26. Les constantes isothermiques sont recensées dans le tableau IV

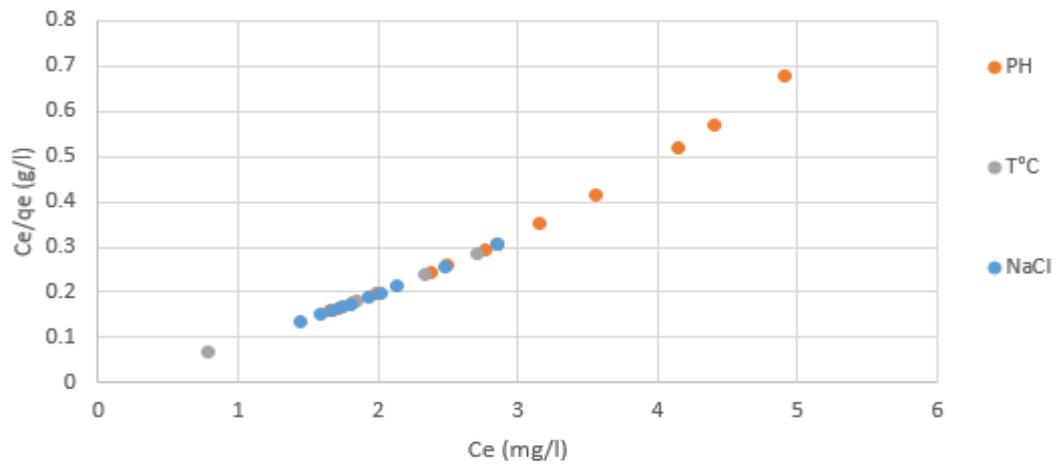


Figure 24 : Modélisation de l'isotherme de désorption du bleu de méthylène sur le charbon actif grain Par l'équation de Langmuir II

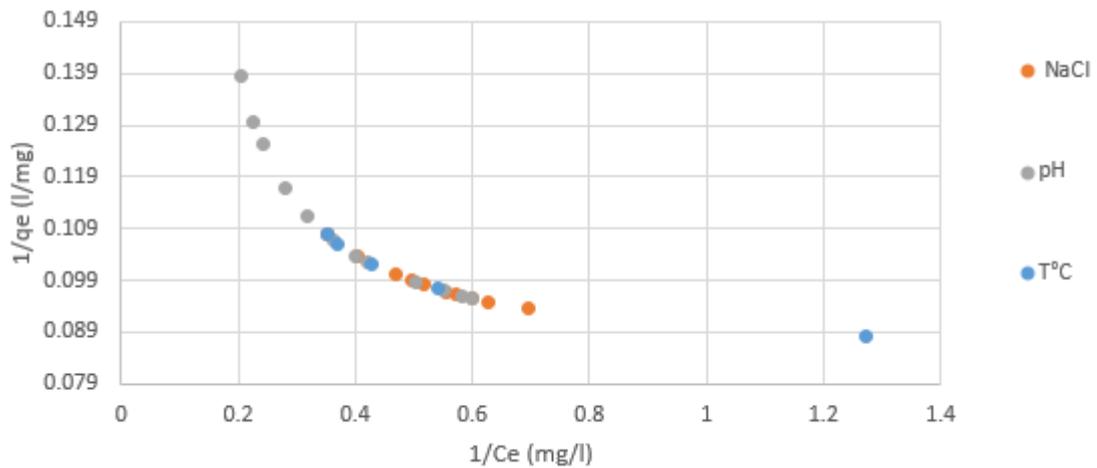


Figure 25 : Modélisation de l'isotherme de désorption du bleu de méthylène sur le charbon actif grain par l'équation de Langmuir III

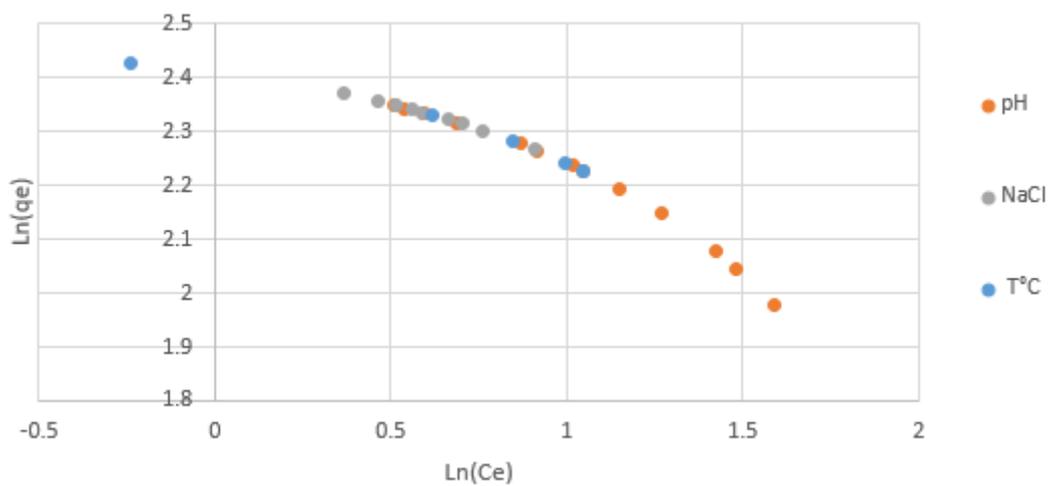


Figure 26 : Modélisation de l'isotherme de désorption du bleu de méthylène sur le charbon actif grain par l'équation de Freundlich

Tableau IV : Paramètres de l'isotherme de désorption bleu de méthylène sur du charbon brut en Grain.

		Température T(°C)	pH de NaCl	Concentration de NaCl
Isotherme de Langmuir II	Équation	$y = 0,1148x - 0,0254$	$y = 0,1554x - 0,1188$	$y = 0,1221x - 0,0447$
	R^2	0,9967	0,9893	0,9982
	q_m	39,37	6,435	8,190
	K_L	40	1,308	2,731
Isotherme de Langmuir III	Équation	$y = -0,0192x + 0,1116$	$y = -0,0928x + 0,1459$	$y = -0,0403x + 0,1198$
	R^2	0,8828	0,8475	0,9373
	q_m	8,961	6,854	8,347
	K_L	466,696	1,572	2,973
Isotherme de Freundlich	Équation	$y = -0,1508x + 2,4009$	$y = -0,3243x + 2,5413$	$y = -0,2063x + 2,4534$
	R^2	0,9646	0,959	0,9842
	K_F	11,033	12,696	11,629
	$\frac{1}{n}$	0,1508	0,3243	0,2063

L'observation des figures montre que quelque soit le paramètre les cinétiques sont pareils. Aussi l'on note des trois modèles que quelque soit le paramètre, le modèle de Langmuir II donne les R^2 les plus élevés. Au vu des résultats, il ressort que le modèle qui reflète le mieux le phénomène de désorption du colorant bleu de méthylène sur le charbon est celui du modèle de Langmuir II. Cela signifie que la désorption du bleu de méthylène sur le charbon actif est réalisée sur des sites d'adsorptions énergétiquement homogènes et sans interaction entre les cations adsorbés du colorant (Mekhalef *et al.*, 2018).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette présente étude qui s'inscrit à la fois dans le cadre général de la dépollution environnementale et la mise en valeur des déchets agricoles a pour objectif d'étudier l'élimination du bleu de méthylène sur du charbon issu des coques de cabosses de cacao. L'étude a été réalisée suivant trois articulations :

- Etudier l'influence du temps et de la température sur la désorption du BM du charbon actif
- Etudier l'influence du pH et de la concentration de NaCl sur la désorption du BM du charbon actif
- Modéliser les isothermes de désorption du BM du charbon actif

A la suite des résultats, il ressort que :

- La cinétique de désorption du colorant bleu de méthylène (basique cationique) du charbon conduit à un temps d'équilibre de 60 min et une quantité de bleu de méthylène restant sur le charbon à l'équilibre de 9,28mg/g à 80°C.
- La quantité du colorant bleu de méthylène désorbée du charbon diminue avec l'augmentation du pH de la solution adsorbants (NaCl).
- De même la quantité colorant bleu de méthylène désorbée augmente avec l'accroissement de la concentration de la solution de NaCl.
- La quantité du colorant bleu de méthylène désorbée suit un modèle cinétique de premier ordre à deux compartiments et trois paramètres.
- La désorption de bleu de méthylène se fait selon le modèle isothermique de Langmuir II.

En perspective l'on propose de :

- Approfondir l'étude paramétrique de désorption par d'autres paramètres réactionnels tels que la masse du charbon, une solution de désorption autre que le NaCl et la quantité de matière de bleu de méthylène.
- Identifier d'autres résidus agricoles possédant des matériaux adsorbants préalablement saturé pour étudier la désorption des polluants environnementaux.

REFERENCES

- Aldor I., Fourest E. & Volesky B. (1995). Desorption of cadmium from algal biosorbent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(4): 516–522.
- Benamraoui.F. (2014). « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture ». Mémoire de Master, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 (ALGERIE), 103 p.
- Benmeziane K. & Lehillali S. (2017). Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes. Mémoire De Master, Université A. MIRA-BEJAIA (ALGERIE), 97 p.
- Berenguer R., Marco-Lozar J.P., Quijada C., Cazorla-Amorós D. & Morallón E. (2010). Comparison among Chemical, Thermal, and Electrochemical Regeneration of Phenol-Saturated Activated Carbon †. *Energy & Fuels*, 24(6): 3366–3372.
- Bolotin P.A., Baranovsky S.F. & Evstigneev M.P. (2006). Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(3): 693–697.
- Bouaziz I.K. (2014). Traitement de solutions organique diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimie. Thèse De Doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier (France), 202 p.
- Boukaous N. (2014). « Extraction du colorant noir bleu naphthol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée ». Mémoire De Master, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA (ALGERIE), 131 p.
- Bucheli-Witschel M. & Egli T. (2001). Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS microbiology reviews*, 25 1: 69–106.
- Carlier R. (2016). Le cacao Mercedes fève en or des planteurs Ivoiriens.
<https://www.lemonde.fr/Afrique>
- Cazetta A.L., Vargas A.M., Nogami E.M., Kunita M.H., Guiherme M.R., Martins A.C., Silva T.L. & Juliana (2011). NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 174(1): 117-125 p.
- Chemviron [updated 2004]. Activated carbons [online]. Available on :
<<http://www.chemvironcarbon.com/carbon/activatedcarbon.htm>> [consulted on 15/12/2004]
- Cheng H., Scott K. & Christensen P.A. (2003). Electrochemical Hydrodehalogenation of Chlorinated Phenols in Aqueous Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2): D17.
- Chiang L.-C., Chang J.-E. & Wen T.-C. (1995). Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research*, 29(2): 671–678.

- Couderc G. (2002). Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones poreux et non poreux. Thèse De Doctorat, université de Neuchâtel (France), 153 p.
- Crepy M.N. (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants. Paris, 576 p.
- Daniel V. (1997). *Intoxication par le plomb, physiopathologie, épidémiologie, diagnostic*.
<http://umvf.omsk-osma.ru> › urgences › Intoxication-pa...
- Djebbari N. & Benkerrou A. (2016). « Préparation et caractérisation des microsphères base de PEEK- WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène ». Mémoire De Master, Université de Bejaia (ALGERIE)
- Duong D. D. (1998). Adsorption analysis: equilibrium and kinetics. Series on Chemical Engineering. <http://www.researchgate.net> › publictopics.PublicPostFil...
- Freundlich H. M,F (1906). Uber die adsorption in losungen. Zeitschrift fur physikalische chemie. *Leipzig*, 57(A): 385-470.
- Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos, Andreas., Vermeulen, Theodore. (1966). Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions 5 (2) : 212-223
- Han Y., Quan X., Chen S., Wang S. & Zhang Y. (2007). Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations. *Electrochimica Acta*, 52(9): 3075–3081.
- Hedyatullah M. M. (1976). Les colorants synthétiques. Presses Universitaires de France, France, 184 p.
- Ho Y.S., Ng J.C.Y. & McKay G. (2000). KINETICS OF POLLUTANT SORPTION BY BIOSORBENTS: REVIEW. *Separation and Purification Methods*, 29(2): 189–232.
- Huang F., Chen L., Wang H. & Yan Z. (2010). Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*, 162(1): 250–256.
- Huang L., Jing X., Feng J., Zhou S., Wang M., Quan L. & Huang L. (2014). Study on mechanism and influential factors of the adsorption properties and regeneration of activated carbon fiber felt (ACFF) for Cr(VI) under electrochemical environment. 45(6): 2986-2994.
- Ibanez E. F. (2002). Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse De Doctorat, université de Neuchâtel (SUISSE), 147 p.
- Iqbal M. (2008). Textile dyes. Ministry of Science & Technology (Applied Chemistry), Pakistan, 181 p.

- Jin F., Cao J., Zhou Z., Moriya T. & Enomoto H. (2004). Effect of Lignin on Acetic Acid Production in Wet Oxidation of Lignocellulosic Wastes. *Chemistry Letters*, 33(7): 910–911.
- Joglekar H.S., Samant S.D. & Joshi J.B. (1991). Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. *Water Research*, 25(2): 135–145.
- Johnson M.D. & Weber W.J. (2001). Rapid Prediction of Long-Term Rates of Contaminant Desorption from Soils and Sediments. *Environmental Science & Technology*, 35(2): 427–433.
- Juang R.-S. & Ju C.-Y. (1998). Kinetics of Sorption of Cu(II)–Ethylenediaminetetraacetic Acid Chelated Anions on Cross-Linked, Polyaminated Chitosan Beads. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(8): 3463–3469.
- Karanfil T. & Dastgheib S.A. (2004). Trichloroethylene Adsorption by Fibrous and Granular Activated Carbons: Aqueous Phase, Gas Phase, and Water Vapor Adsorption Studies †. *Environmental Science & Technology*, 38(22): 5834–5841.
- Kavitha D. & Namasivayam C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, 98(1): 14–21.
- Kim J. S., Chong-Hun J., Won-Zin O. & Seung-Kon R. (2002). Electrosorption and Separation of Ions from Decontaminated Liquid Wastes. *Carbon letters*, 3(1): 6-12 p.
- Kim S. & Kim Y.-K. (2004). Apparent desorption kinetics of phenol in organic solvents from spent activated carbon saturated with phenol. *Chemical Engineering Journal*, 98(3): 237–243.
- Konaté Z., Assiri A.A., Messoum F.G., Sekou A., Camara M., Yao-Kouamé A. (2016). Identification de quelques contraintes paysannes en replantation cacaoyère en Côte d'Ivoire 4(2) : 51-57.
- Küntzel J., Ham R. & Melin T. (1999). Regeneration of hydrophobic zeolites with steam. *Chemical engineering & technology*, 22(12): 991-994 p.
- Langmuir I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9): 1361–1403.
- Lautrette S. (2004). Utilisation des Fibres de Carbone Activé commecatalyseurs de O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et denucléosides. Thèse De Doctorat, UNIVERSITE DE LIMOGES (France), 139 p.
- Legbre O. N. (2016) Elimination du bleu de méthylène en milieu aqueux par des biosorbants à base de la coque de café et du cortex de cacao. Mémoire De Master, Université Nangui Abrogoua (cote d'Ivoire). 52 p.
- Le pape H. (2003). Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion. Thèse De Doctorat, UNIVERSITE DE LIMOGES (France), 208 p.

- Lecumberri E., Matees R. & Bravo L. (2007). Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre rich product from cocoa. *Food chemistry*, 104(3): 948-954.
- Li Q., Qi Y. & Gao C. (2015). Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for the pharmaceutical industry. *Journal of Cleaner Production*, 86: 424–431.
- Liu X., Quan X., Bo L., Chen S. & Zhao Y. (2004). Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation. *Carbon*, 42(2) : 415–422.
- Loïck G. K.A. (2018). Etude de la coloration du bleu de méthylène en milieu aqueux. Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar-ANNABA (Algérie). 55 p.
- LU J. (2005). Etude comparative sur les charbons actifs. In, ENGREF Centre de Montpellier, 28 p.
- Lu P.-J., Lin H.-C., Yu W.-T. & Chern J.-M. (2011). Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(2): 305–311.
- Luo C., Shen Z. & Li X. (2005). Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere*, 59(1): 1–11.
- Manocha S.M. (2003). Porous carbons. *Sadhana*, 28(1): 335-348.
- Mansour H.B., Boughzala O., Dridi dorra, Barillier D., Chekir-Ghedira L. & Mosrati R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3): 209–238.
- Mehdjoubi K. & Belmimouni M. (2010). « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités ». Mémoire De DEUA Chimie, Université de Tlemcen (Algérie)
- Mekhalef Benhafsa F., Kacha S., Leboukh A. & Belaid K.D. (2018). Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau*, 31(2): 109–126.
- Menéndez J. A., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E. G. & Bermúdez M. J. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91(1): 1-8.
- Mme Beriber A. (2016). Etude de l'adsorption et de la désorption de l'amoxicilline sur charbon actif à base de pédicelle de date. Mémoire De Magister, Université des sciences et de la technologie de Houari boumediene (ALGERIE), 89 p.
- Moncada S., Palmer R.M. & Higgs E.A. (1991). Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology. *Pharmacological Reviews*, 43(2): 109–142.

- Moore J. (1975). « Chimie organique moderne, travaux pratiques ». Thèse De Doctorat, Université de Delaware (Montréal, Toronto), 338 p.
- Muhammad, Moonis A.K., Thomas S. Y. Choonga, Chuaha T. G., Robiah Y. & Taufiq Yap Y. H. (2011). Desorption of B-carotene from mesoporous carbon coated monolith: Isotherm, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, 173: 474-479.
- Narbaitz R.M. & Cen J (1997). Alternative methods for determining the percentage regeneration of activated carbon. *Water Research*, 31(10): 2532-2542.
- Olodo E. (2018). Côte d'Ivoire : récolte record de cacao en vue pour 2018/2019.
- Omlin J. & Chesaux L. (2010). Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. *In*:
- Omorogie M.O., Babalola J.O. & Unuabonah E.I. (2016). Regeneration strategies for spent solid matrices used in adsorption of organic pollutants from surface water: a critical review. *Desalination and Water Treatment*, 57(2): 518–544.
- Panic V.V. & Velickovic S.J. (2014). Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis. *Separation and Purification Technology*, 122: 384–394.
- Perrin R. & Scharef J. P. (1995). Chimie industrielle. Edition Masson, Paris, 1136 p.
- Quan X., Liu X., Bo L., Chen S., Zhao Y. & Cui X. (2004). Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbons with microwave irradiation. *Water Research*, 38(20): 4484-4490.
- Rafatullah Mohd., Sulaiman O., Hashim R. & Ahmad A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3): 70–80.
- RaO M. G. & Gupta A. K. (1982). Ion Exchange processes Accompanied by Ionic Reaction. *chemical Engineering journal*, 24: 181-190.
- Rechache M. (2019). Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polymère. Thèse De Doctorat, Université Oran 1 (Algérie), 145 p.
- Reffas (2010). Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse De Doctorat, Université Mentouri-Constantine (Constantine, Algérie), 170 p.
- Reungoat J. (2007).). Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone : Application au traitement d'effluents aqueuse industriels. Thèse De Doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse (Toulouse, France), 241 p.
- Richard Y & Fiessinger F (1970). chapter 1 le choix du charbon ; chapter 3 la régénération du charbon''. *In*: la technologie du traitement des eaux potables par le charbon actif granulé. *In*: Techniques et sciences municipales

- Rodríguez-Reinoso F. & Molina-Sabio M. (1992). Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 30(7): 1111–1118.
- Rosenberg N & Rousselin X (1988). Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. 34: 111-114.
- Salame I.I. & Bandosz T.J. (1999). Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 210(2): 367–374.
- Scamehorn J. F. (1979). Removal of vinyl chloride from gaseous streams by adsorption on activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18(2): 210-217.
- Simon O. & Martin-Garin A. (2004). Fiche radionucléide (Cadmium et environnement). IRSN. <https://www.irsn.fr> > Documents > Cadmium_Cd109_v1
- Slasli M. A. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse De Doctorat, université de Neuchâtel (SUISSE), 156 p.
- Sukumaran V.S. & Ramalingam A. (2011). Third Order Optical Nonlinearities and Spectral Characteristics of Methylene Blue. *Journal of Quantum Information Science*, 01(02): 69–72.
- Tandy S., Bossart K., Mueller R., Ritschel J., Hauser L., Schulin R. & Nowack B. (2004). Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents. *Environmental Science & Technology*, 38(3): 937–944.
- Uddin Md.T., Islam Md.A., Mahmud S. & Rukanuzzaman Md. (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1): 53–60.
- Wang G. & Grathwohl P. (2009). Activation energies of phenanthrene desorption from carbonaceous materials: Column studies. *Journal of Hydrology*, 369(3–4): 234–240.
- Weber W.J., Huang W. & Yu H. (1998). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31(1–2): 149–165.
- Zhang H. (2002). Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. *Chemical Engineering Journal*, 85(1): 81–85.

RESUME

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la désorption du colorant bleu de méthylène (BM), colorant cationique sur le charbon issu de la coque de la cabosse de cacao, qui est un adsorbant naturel et disponible. Les essais de désorption ont montré une régénération remarquable dès les 10 premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux ont été analysée : pH, la température, concentration de la solution de chlorure de sodium (NaCl). Les résultats expérimentaux ont montré que la désorption du colorant Bleu de Méthylène sur le charbon issu de la coque de la cabosse de cacao atteint une concentration égale 0,84mg/l à pH =4 et à la température (T=80°C). L'étude de l'isotherme montre que le model de Langmuir II décrit bien le processus de la désorption du BM sur le charbon issu de la coque de la cabosse de cacao.

Mots-clés : désorption, Bleu de méthylène, isotherme.

SUMMARY

In the present work, we were interested in the study of the desorption of Methylene Blue (BM), a cationic dye on coal from the cocoa pod shell, which is a natural and available adsorbent. The desorption tests showed a remarkable regeneration from the first 10 minutes. The influence of different experimental parameters were analysed: pH, temperature, concentration of the sodium chloride (NaCl) solution. The experimental results showed that the desorption of the dye Methylene Blue on the coal from the shell of the cocoa pod reaches a concentration equal to 0,84mg/l at pH =4 and temperature (T=80°C). The study of the isotherm shows that the Langmuir II model describes well the process of desorption of the BM on the coal from the shell of the cocoa pod.

Keywords: desorption, Methylene blue, isothermal