



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPE/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés de l'environnement

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

Intitulé du sujet

Elimination du Remazol Brillant Bleu R par un Bio-adsorbant

Présentée par :

Mlle OUADENNI FATIMA LEILA

Soutenu le 04/07/ 2022 devant le jury composé de :

Présidente :	BENHOUARIA ASSIA	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BOUBEGRA NAIMA	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	DRIOUCH AOUATEF	MCA	Université de Mostaganem

REMERCIEMENTS

Je loue dieu de m'avoir donné la vie, la santé et d'avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui
C'est grâce à lui que ce présent travail a vu le jour.

Je tiens à remercier également le directeur de laboratoire de la valorisation des matériaux de
l'université de Mostaganem Pr A.Bentouami de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Mes remerciements à la présidente du jury Mme Benhouria Assia et à l'examinatrice Mme
Boubegra Naima qui ont pris la peine d'examiner ce modeste travail.

Je tiens à remercier mon encadrante Dr .Driouch Aouatef, elle qui ma guidés avec ses
orientations, ses conseils et ses critiques tout au long de ce travail de recherche.

J'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidée dans la réalisation de ce
mémoire. , je tiens, à exprimer ma gratitude et mes remercîments à mon Co-encadrante Mme
Benmerzouka Yamina pour tous ces précieux conseils, pour son écoute active, et sa
disponibilité.

Enfin j'associer mon remerciements à tous les ingénieurs et les techniciens des laboratoires
de l'université de Mostaganem.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A ma chère maman, ma guerrière, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour son aide, son encouragement et sa patience illimitée.

A ma petite sœur Rabia et Redouane qui ont toujours été là pour m'encourager et me soutenir tout au long de ce travail. Je n'ai pas toujours su vous dire très adroitement comme vous êtes indispensable dans ma vie et comme je vous aime.

SOMMAIRE

Remerciements

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générales1

Chapitre I : Adsorption des Colorants

I. Généralité.....	3
I.1. Mécanisme de l'adsorption	3
II. Type d'adsorption	4
II.1. Adsorption chimique	4
II.2. Adsorption physique (physisorption)	4
III. Paramètre influençant l'équilibre d'adsorption	5
III.1. pH de la solution	5
III.2. Concentration initial de l'adsorbat.....	5
III.3. La température du milieu	5
III .4. Temps d'équilibre.....	5
IV. Facteurs caractérisant l'adsorbant	6
V. Concept d'isotherme d'adsorption.....	6
VI. Modèles des isothermes d'adsorption	7
VI.1 Isotherme de Freundlich	7
VI.2 Isotherme de Langmuir	8
VI.3. Isotherme de Temkin	9
VII. Cinétique d'adsorption	9
VII.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre.....	10
VII .2 Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre	10
VIII. Etude thermodynamique d'adsorption	10

IX. Généralités sur les colorants	12
IX.1 Définition d'un colorant	12
X. Effet des colorants sur l'environnement.....	12
XI. Généralités sur le Remazol Brilliant Blue R	13
XI.1.Caractéristiques de Remazol Brilliant Blue R.....	13
XI.2 Toxicité du Remazol Brilliant Blue R.....	14
Chapitre II : Partie expérimentale.....	15
I. Introduction.....	16
II. Origine et préparation du matériau.....	16
II.1. Détermination du pH point zéro charge (pHpzc)	16
III. Préparation de l'adsorbat Remazol Brilliant Blue R	17
III.1 Détermination de λ max de RBBR	17
III.2. Préparation de la courbe d'étalonnage de Remazol Brilliant Blue R	17
IV. Etude d'adsorption du RBBR par le matériau.....	18
IV.1. Effet du pH de la solution initial.....	19
IV.2. Effet de la concentration initiale de RBBR.....	20
IV.3. Effet de température de la solution.....	20
IV.4.Effet de temps de contact	20
IV.5. Effet du rapport solide/ liquide	20
V. Résultats et discussions	21
V.1. Détermination du pHpzc	21
VI.2. Essais d'adsorption du Remazol Brilliant Blue (RBBR)	21
VI.2.1 Effet du pH initial de la solution du RBBR.....	21
VI.2.2.Effet de la masse de charbon actif.....	23
VI.2.3.Effet de concentration initial de colorant	24
VII .Modèle isotherme d'adsorption.....	25
VII.1.Modèle isothermique de Langmuir	25
VII.2.Modèle isothermique de Freundlich.....	26
VII.3.Modèle Isotherme de TEMKIN.....	26
VIII. Cinétique d'adsorption.....	27
VIII.1.Modèle Pseudo premier ordre	27
VIII.2 Modèle pseudo deuxième ordre	28
IX. Etude des paramètres thermodynamiques.....	29
Conclusion générale.....	30

Liste des Figures

Liste des figures

Chapitre I : Adsorption des colorants

<i>Figure I</i> : Le mécanisme de l'adsorption (Gaz-Liquide)	3
<i>Figure II</i> : Adsorption chimique	4
<i>Figure III</i> : Adsorption physique	5
<i>Figure IV</i> : Les formes caractéristiques des isothermes.....	6
<i>Figure V</i> : structure chimique de RBBR	13

Chapitre II : Partie expérimentale

<i>Figure VI</i> : Longueur d'onde de RBBR.....	17
<i>Figure VII</i> : La courbe d'étalonnage du RBBR	23
<i>Figure VIII</i> : pH pZc des matériaux MH300 et M300.....	23
<i>Figure IX</i> : Influence du pH de solution sur la capacité d'adsorption de RBBR	24
<i>Figure X</i> : Effet de la masse de MH300 et M300 sue le rendement	24
<i>Figure XI</i> : Effet de concentration initial sur la capacité d'adsorption de RBBR	25

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I: Adsorption des colorants

Tableau I : Caractérisation du RBBR13

Tableau II : Caractérisation D'équilibre de Langmuir de RBBR25

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau III : Paramètres des isothermes de Freundlich d'adsorption du colorant.....26

Tableau IV : Paramètres cinétique de modèle pseudo premier ordre 27

Tableau V : Paramètres cinétique de modèle pseudo deuxième ordre.....28

Tableau VI : Paramètres thermodynamique du RBBR adsorbée.....28

Liste des abréviations

Liste des abréviations

RBBR : Remazol Brillant Blue R

Résumé

ملخص

تمت دراسة امتزاز صبغة Remazol Brilliant Blue R على الكربون المنشط على أساس نفايات الخشب (MH30 و M300) في عملية دفعية. تم تقييم تأثيرات تركيز الصبغة الأولي ووقت التلامس ودرجة حرارة المحلول ودرجة حموضة المحلول. تم تحقيق أقصى إزالة للصبغة عند الرقم الهيدروجيني pH.2 تم تحليل البيانات التجريبية باستخدام ثلاث معادلات نموذجية: Langmuir, Freundlich, Temkin ووجد أن نموذج متساوي الحرارة Freundlich يناسب بيانات الامتزاز بشكل أفضل. يتبع امتزاز صبغة RBBR نموذج الدرجة الثانية الزائف حيث تم تحديد ثوابت المعدل. تظهر نتائج الامتزاز الديناميكي الحراري أن التفاعل مع صبغة RBBR ممكن وتلقائي وطارد للحرارة. تشير النتائج إلى أن الكربون المنشط من نفايات الخشب فعال للغاية لامتصاص من محلول مائي .

Abstract

The adsorption of the dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR) on wood waste activated carbon (MH300 and M300) was studied in a batch process. The effects of initial dye concentration, contact time, solution temperature and solution pH were evaluated. Maximum dye removal was obtained at pH 2. The experimental data were analyzed using three model equations: Langmuir, Freundlich, Temkin isotherms. and it was found that the Freundlich isotherm model best fit the adsorption data. The adsorption of RBBR dye followed the pseudo second order model or The rate constants were determined. The thermodynamic adsorption results show that the interaction for the RBBR dye is feasible, spontaneous and exothermic. The results indicate that activated carbon from wood waste is very effective for the adsorption of RBBR from aqueous solution.

Résumé

L'adsorption du colorant Remazol bleu brillant R (RBBR) sur du charbon actif à base de déchet de bois (MH300 et M300) a été étudiée dans un procédé discontinu. Les effets de la concentration initiale de colorant, du temps de contact, de la température de la solution et du pH de la solution ont été évalués. L'élimination maximale du colorant a été obtenue à pH 2. Les données expérimentales ont été analysées en utilisant trois équations modèles : Les

isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin. et il a été constaté que le modèle d'isotherme de Freundlich s'adaptait le mieux aux données d'adsorption. L'adsorption du colorant RBBR a suivi le modèle de pseudo second ordre ou Les constantes de vitesse ont été déterminées. Les résultats de l'adsorption thermodynamique montrent que l'interaction pour le colorant RBBR est réalisable, spontanée et exothermique. Les résultats indiquent que le le charbon actif issue du déchet de bois est très efficace pour l'adsorption du RBBR à partir d'une solution aqueuse.

Mot clé

Adsorption, Colorant anionique, Charbon actif, Environnement, Pollution.

Introduction générale

Introduction générale

Les rejets de nombreuses industries (plastique, cosmétique, papier, et particulièrement le textile) sont lourdement chargés en colorants qui posent un problème esthétique mais aussi des impacts toxicologiques dangereux pour l'environnement. La plupart de ces colorants sont toxiques, mutagènes et cancérigènes. De plus, ils sont exceptionnellement résistants à la dégradation. C'est pourquoi, l'élimination de ces colorants est très importante pour l'environnement. De nombreuses méthodes physiques ou chimiques (méthodes de précipitation, dégradation chimique ou photodégradation) ont été développées mais s'avèrent financièrement coûteuses et souvent méthodologiquement exigeantes, alors que, l'adsorption s'est avérée être la meilleure technique potentielle pour l'élimination des colorants des solutions aqueuses en termes de méthodologie, de capacité à adsorber efficacement une large gamme de différents types d'adsorbats, de simplicité de conception de l'adsorbent et de facilité de récupération/réutilisation de l'adsorbent.

Au cours des dernières années, le charbon actif a été largement utilisé pour éliminer les colorants des effluents textiles. Il possède une capacité d'adsorption relativement élevée et est largement utilisé comme adsorbant dans de nombreux procédés industriels. Les coûts de production élevés de ces charbons actifs commerciaux ont limité leur application. Cependant, d'autres sources de précurseurs de charbon actif ont été étudiées, notamment à partir de sous-produits agricoles qui sont abondants et disponibles.

Le but de ce travail était de préparer du charbon actif à partir d'un déchet de bois et de découvrir la possibilité de l'utiliser comme adsorbant à faible coût pour l'élimination du colorant Rémozol bleu brillant R (RBBR) d'une solution aqueuse. Différents paramètres affectant l'adsorption sur les charbons actifs tels que le pH, la concentration initiale de colorant, le temps de contact et la température ont été étudiés et discutés. De plus, le travail visé à évaluer l'isotherme d'adsorption et les paramètres cinétiques pour l'adsorption du colorant RBBR sur les charbons actifs à base de déchet de bois.

Le mémoire est rédigé en deux chapitres, le premier chapitre est une étude bibliographique où nous avons relaté le principe de l'adsorption, les différents types d'adsorption, les adsorbants usuellement utilisés et des notions concernant les colorants.

Chapitre 01 : Adsorption des Colorants

I. Généralité

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination décolorante. Le principe de cette méthode analytique de choix ; très efficace et simple dans son utilisation [1] est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant.

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat.

L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

I.1. Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques...) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [2].

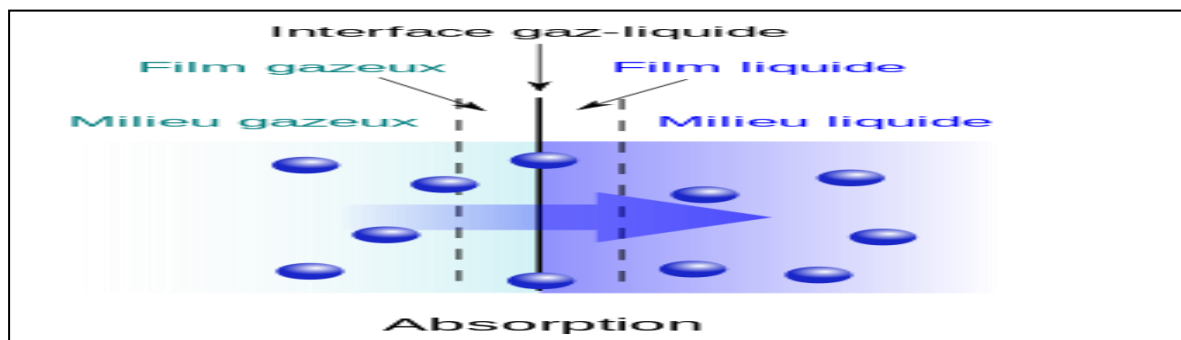


Figure I : Le mécanisme de l'adsorption (Gaz-Liquide)

II. Type d'adsorption

II.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique met en jeu des forces de plus grande intensité (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique), ce qui rend en général le processus irréversible. Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [3]. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^- , CO_3^{2-}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

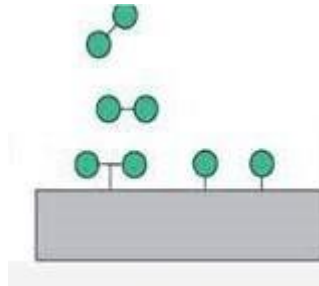


Figure II : Adsorption Chimique

II.2. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Van der Waals, analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température.

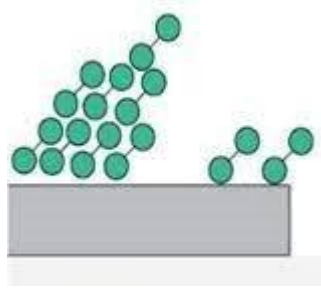


Figure III : Adsorption Physique

III. Paramètre influençant l'équilibre d'adsorption

Plusieurs paramètres influents sur l'adsorption, les plus importants sont :

III.1. pH de la solution

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

III.2. Concentration initial de l'adsorbât

La capacité d'adsorption est d'autant plus importante que la concentration de l'adsorbât est basse. Cette capacité d'adsorption dépasse rapidement les 60 % pour le phénobarbital.

III.3. La température du milieu

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique) alors que l'absorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique).

III .4. Temps d'équilibre

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

IV. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques .

- **La surface spécifique** : plus la surface est grande, plus on aura une meilleure adsorption.
- **La structure de l'adsorbant** : l'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.
- **La polarité** : les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

V. Concept d'isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère.

Si l'adsorbat est une molécule en solution dans un solvant, l'équation caractéristique devient :

$$\frac{na}{ms} = f(C_a) \quad (I.1)$$

Les formes caractéristiques des isothermes ont été classifiées par Giles [1,2] en quatre groupes principaux [4] :

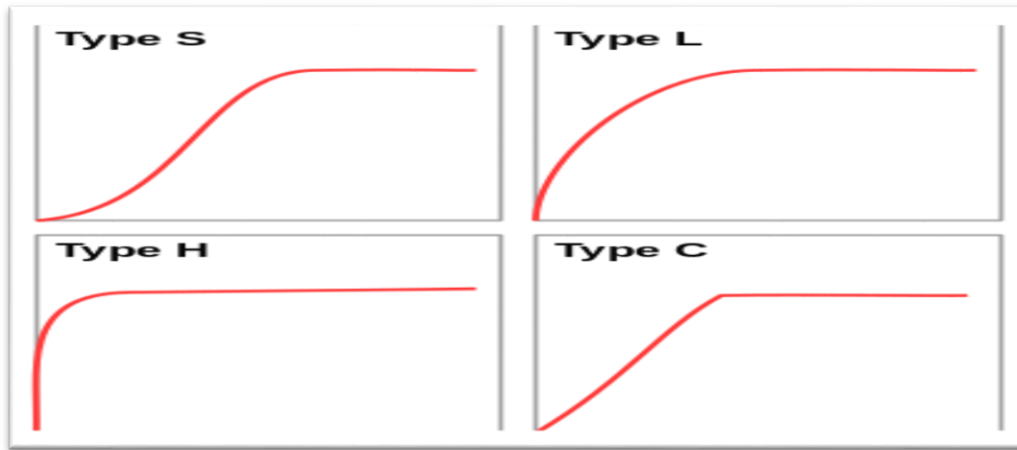


Figure IV : Les formes caractéristiques des isothermes

- **Les isothermes de type C :** Correspond à une isotherme linéaire, ce qui veut dire que le nombre de nouveaux sites d'adsorption sont créés lors de l'adsorption.
- **Les isothermes de type H :** Correspond à une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, ce qui conduit à une adsorption importante même si la concentration est faible.
- **Les isothermes de type L :** Forme correspondant à l'isotherme de Langmuir .
- **Les isothermes de type S :** Correspond à une adsorption dans laquelle interviennent les interactions adsorbant-adsorbant, mais aussi adsorbant-adsorbant. On peut donc observer une adsorption coopérative de molécules.

VI. Modèles des isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. Elles représentent la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution à une température constante. Nous allons, décrire maintenant les équations d'isothermes utilisées dans ce travail.

VI.1 Isotherme de Freundlich

Les isothermes pour phases liquides sont fondées sur une étude empirique, l'isotherme de Freundlich [11], qui montre la relation entre la concentration résiduelle d'un composé dans un liquide par rapport à la charge du composé sur le charbon.

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (I.2)$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.3)$$

Avec :

- K_F : la constante de Freundlich ($mg^{1-1/n} \cdot L^{-\frac{1}{n}} \cdot g^{-1}$)

- C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L),

- Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

La constante $1/n$ adimensionnelle donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

La relation entre K_F et la capacité maximale d'adsorption Q_m est :

$$K_F = \frac{Q_m}{C_0^{1/n}} \quad (I.4)$$

VI.2 Isotherme de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir[11],.

Les hypothèses sont

- ✓ Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (Q_m),
- ✓ Tous les sites actifs sont identiques,
- ✓ Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption-monocouche),
- ✓ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (I.5)$$

Avec

- K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg)

- Q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (I.6)$$

- Si $R_L > 1$: les conditions de l'adsorption sont défavorables.
- Si $R_L < 1$: les conditions de l'adsorption sont favorables.
- Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.

VI.3. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin prévoit que le décroissement de la chaleur de sorption est linéaire plutôt que logarithmique comme supposé dans l'équation de Freundlich. Le modèle de Temkin est représenté par la forme linéaire suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (A_T C_e) \quad (I.8)$$

Où T est la température absolue en Kelvin et R est la constante universelle des gaz, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La constante, b_T , est liée à la chaleur d'adsorption. A_T est la constante d'équilibre de liaison ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$) correspondant à l'énergie maximale de liaison.

VII. Cinétique d'adsorption

Dans la littérature différents modèles cinétiques ont été utilisés pour évaluer le processus d'adsorption. Deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre, sont les plus étudiés afin de modéliser la cinétique l'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre.

VII.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (I.9.)$$

Avec :- K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}) ;

- Q_t : la capacité d'adsorption à l'instant « t » (mg/g)
- Q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

VII.2 Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [5]. Il est obéit à la relation suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \quad (I.10)$$

Avec :- k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)

En intégrant l'équation pour les conditions aux limites :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (I.11)$$

VIII. Etude thermodynamique d'adsorption

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie, de l'enthalpie et de l'enthalpie libre. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation suivante [5] :

$$K_d = Q_e / C_e \quad (I.12)$$

Avec :

Q_e:Quantité de l'adsorbat par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g). Elle est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (I.13)$$

C_e: Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg.L-1)

V : Volume de la solution (L).

Donc :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot V / m \quad (I.14)$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation température et pression constantes est donnée par l'équation :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (I.15)$$

Avec :

ΔH : Variation de l'enthalpie

ΔS : Variation de l'entropie

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution **K_d** :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_d \quad (I.16)$$

A l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_d \quad (I.17)$$

D'autre part :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \quad (I.18)$$

Alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (I.19)$$

Qui n'est autre que la loi de Van'THoff.

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ fonction de $1/T$ permet d'une part, de déterminer la valeur de ΔS^0 qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide et d'autre part, le signe de ΔH^0 du processus nous renseigne sur l'exo-thermicité ou l'endo-thermicité du processus d'adsorption. Tandis que la valeur de ΔG^0 nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.

IX. Généralités sur les colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture, la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc..... Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde du manganèse, l'hématite de l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

IX.1 Définition d'un colorant

Un colorant est un composé coloré possède une partie chromophore et des groupements chimiques permettant d'interagir soit avec la fibre (groupements « réactifs ») soit avec leur milieu solvant (groupements solubilisant ou dispersants). Il a la capacité de se fixer sur un matériau fibreux par différents types de liaisons (covalentes, ioniques, hydrogènes, ou de Van der Waals) ou simplement par incorporation en masse dans le matériau de type thermoplastique (pigments colorés incorporés dans la structure du polymère lors de sa fabrication).

X. Effet des colorants sur l'environnement

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité peut provoquer la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes). Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

XI. Généralités sur le Remazol Brilliant Blue R

Remazol bleu brillant (RBBR) est un colorant anionique à l'antraquinone qui a plusieurs utilisations commerciales, utilisé dans les industries textiles, C'est un colorant nocif et peut endommager la vie aquatique ainsi que la vie végétative est bien connue pour ses impacts néfastes sur la vie marine et l'écosystème environnant.

Structure chimique du Remazol Brilliant Blue R

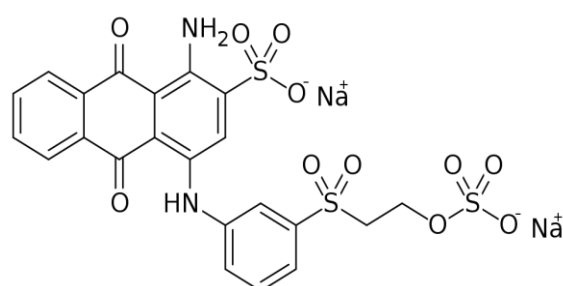


Figure IV : structure chimique de RBBR

XI.1. Caractéristiques de Remazol Brilliant Blue R

Tableau I : Caractérisation du RBBR

<i>Formule Chimique</i>	<i>Masse molaire</i>	<i>Solubilité</i>	<i>Forme</i>
$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	$626.53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1 mg/mL, blue	Poudre

Autres noms :

Bleu réactif 19 ; Remazol bleu brillant R; CI bleu réactif 19 ; bleu brillant Remalan R ; Cavalite Bleu Brillant R.

XI.2 Toxicité du Remazol Brilliant Blue R

Près de 45% des textiles produits dans le monde appartiennent aux colorants réactifs . Le Remazol Brilliant Blue R (RBBR) est l'un des colorants les plus importants dans l'industrie textile. Ils présentent les caractéristiques favorables suivantes : couleur vive, techniques d'application simples, processus de teinture à faible consommation d'énergie et grande solubilité dans l'eau Le RBBR, un dérivé de l'anthraquinone, représente une classe importante d'organopolluants souvent toxiques et récalcitrants. Le rejet de ces colorants réactifs dans les cours d'eau récepteurs est hautement cancérigène et possède une toxicité pour les organismes. De nombreuses études ont été menées sur la toxicité des colorants et leur impact sur l'écosystème.

Chapitre II : Partie expérimentale

I. Introduction

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée dans le laboratoire Valorisation des matériaux de la Faculté des sciences et de la Technologie. Ce chapitre, est consacré à la valorisation d'un déchet de bois. Notre étude s'est portée sur la préparation d'un charbon actif par activation chimique à base de déchet de bois.

Dans ce chapitre nous allons présenter l'origine d'adsorbant utilisé, le protocole de sa préparation, l'étude d'adsorption (Optimisation, isotherme, cinétique) de colorant choisi,

II. Origine et préparation du matériau

Le matériau utilisé dans ce travail est un déchet de bois collecté auprès des menuisiers locaux. Il a été lavé, séché, broyé et tamisé. Le matériau noté **M** a été mélangé à une quantité de H_3PO_4 85 % dans un rapport pondéral acide/lignine (P/L) de 1. La suspension a été laissée pour des temps d'imprégnation de 1h à température ambiante dans l'air, puis transférée dans un four DUM Modèle 10CAF où la carbonisation a été effectuée sous atmosphère d'air. Le four a été chauffé à $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, jusqu'à $150\text{ }^\circ\text{C}$, température qui a été maintenue pendant 1 h pour permettre la libre évolution de l'eau. Ensuite, le four a été chauffé à $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ jusqu'à la température finale de carbonisation, de $300\text{ }^\circ\text{C}$, qui a été maintenue pendant 2 h. Pour éliminer l'excès de H_3PO_4 après la carbonisation, le charbon actif a été abondamment lavé avec de l'eau distillée. L'échantillon noté **MH300** a été séché pendant une nuit dans un four à $105\text{ }^\circ\text{C}$.

D'autre part une quantité de l'échantillon a été directement calciné (sans passé par l'imprégnation) à $300\text{ }^\circ\text{C}$ en suivant le même protocole que précédemment. A la fin, et après séchage le matériau est noté **M300**.

II.1. Détermination du pH point zéro charge (pHpzc)

Le pH au point de charge nulle (pHpzc) a été déterminé pour les deux charbons actifs. Une série de solution de chlorure de sodium NaCl (0,01M) a été d'abord préparée, une masse

de 0,1 g de charbon actif est mise en contact avec chaque volume de 50 ml de NaCl préparé. Le pH des différentes solutions a été ajusté entre 2 et 12 par l'addition goutte à goutte de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M. Ensuite, laissé 48 heures sous agitation à 25 °C. Après quoi le pH final de la phase liquide a été mesuré.

III. Préparation de l'adsorbat Remazol Brilliant Blue R

La solution du colorant **RBBR** a été préparée par la dissolution de la poudre de **RBBR** de formule chimique $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$, dans l'eau distillée sous agitation jusqu'à solubilisation totale de la poudre. Nous obtenons une solution d'une concentration initiale de 1 g/L. Les solutions filles sont préparées par dilution de cette solution mère.

III.1 Détermination de λ_{max} de RBBR

A l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Jasco V -730), nous avons effectué un balayage sur un spectre allant de 400 jusqu'à 800 nm (figure V), qui nous a permis de déterminer λ_{max} du colorant qui est de 594 nm.

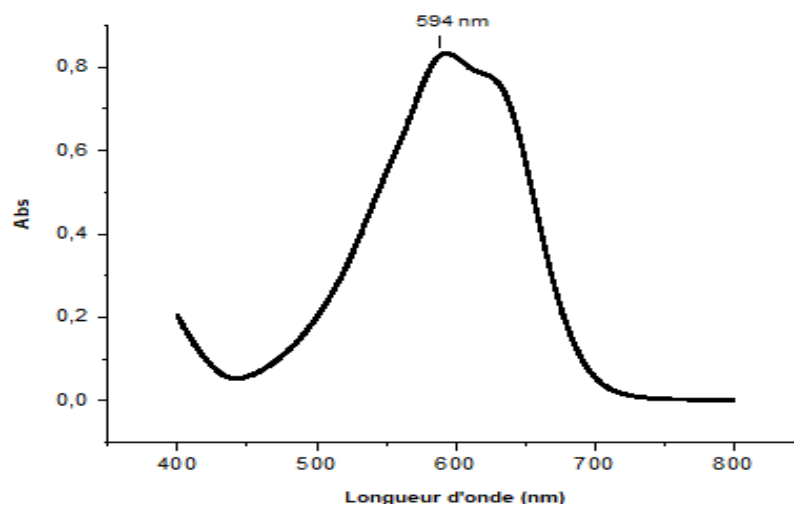


Figure V : Longueur d'onde de RBBR

III.2. Préparation de la courbe d'étalonnage de Remazol Brilliant Blue R

La droite d'étalonnage doit obéir à la loi de Beer –Lambert :

$$Abs = \varepsilon C. l \quad (I.20)$$

Avec:

Abs : Absorbance de la solution ;

C : Concentration molaire de l'absorbante (mol/l) ;

l: L'épaisseur de la cuve (cm) ;

ε : Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm).

La courbe d'étalonnage pour la RBBR à $\lambda_{max}=594$ nm est présentée sur la figure (VI)

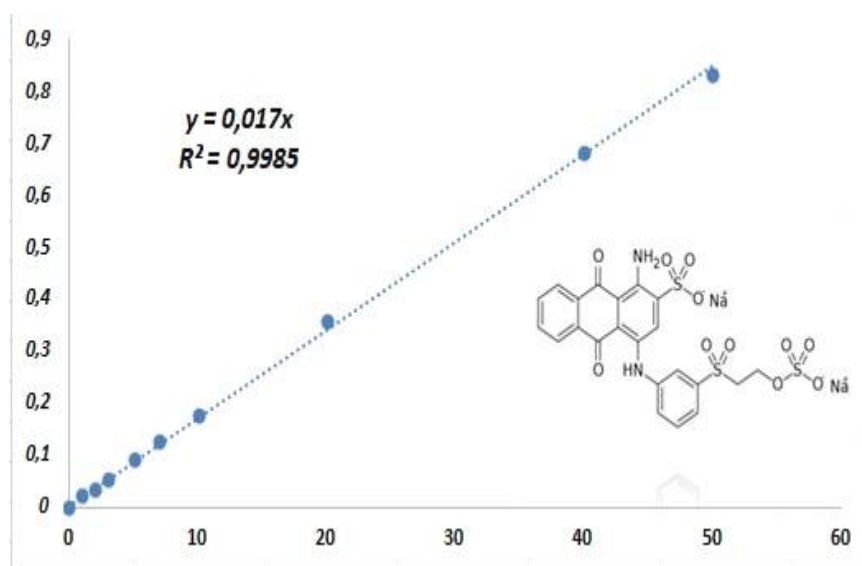


Figure VI : La courbe d'étalonnage du RBBR

IV. Etude d'adsorption du RBBR par le matériau

Diverses quantités de matériaux MH300 et M300 ont été mélangées avec 20 ml de solution de colorant RBBR avec une concentration de 800 mg/L. Le mélange a été laissé en agitation à 25

°C et 350 rpm pendant 24 heures. La concentration de colorant dans le surnageant de la solution à l'équilibre a été déterminée par un spectrophotomètre UV.

La quantité de colorant adsorbée (Q_e) par les adsorbants a été calculée sur la base de l'équation suivante :

$$Q_e \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (I.21)$$

Où C_0 et C_e représentent les concentrations initiales et à l'équilibre de la solution de colorant (mg/L), respectivement, V est le volume de la solution totale (ml), et m est le poids sec de l'adsorbant (g).

L'efficacité de l'adsorption est définie par :

$$\text{Rendement } \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (I.22)$$

Où C_0 représente la concentration initiale, et C_e la concentration de colorant dans le surnageant à l'équilibre.

IVI.1. Effet du pH de la solution initial

L'acidité et la basicité du pH ont une grande influence sur toute étude **d'adsorption**, du fait qu'ils peuvent influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption, Pour cela nous avons mené une série d'expériences avec des pH variant de 2 à 12, L'ajustement de pH a ces valeurs a été effectué en utilisant des solution de NaOH de 1N , 0,1N , 0,01N pour les pH basiques et des solution de HCL de 1N , 0,1N, 0,01N pour les pH acides. Les autres paramètres Ont été maintenu constants comme suit :

- La concentration d'adsorbat RBBR : 800 mg /l
- La masse de l'adsorbant MH300 ou M300 : 0,02g
- Le volume de la solution de RBBR = 20 ml
- Le temps de contact : 24 h ;
- La vitesse d'agitation ($V = 200$ tr/min),

IV.2. Effet de la concentration initiale de RBBR

Pour étudier l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du RBBR, nous avons fait varier la concentration initiale dans l'intervalle de 10 à 1000 mg L⁻¹ en maintenant la dose de l'adsorbant à 0,02 g et de temps de contact de 24 heures, la Vitesse D'agitation ($V = 200$ tr/min), le volume de la solution RBBR : 20ml ; et pH = 2,

IV.3. Effet de température de la solution

L'effet de la température de la solution sur le processus d'adsorption a été étudié en faisant varier la température d'adsorption de 25, 40, 45 et 55 C.

Sous les conditions opératoires suivantes :

- La masse de l'adsorbant MH300 ou M300 : 0,02g,
- pH ajustée a = 2 ;
- La concentration du RBBR : 800 mg / L ;
- Le temps de contact : 24h ;
- Le volume de la solution de RBBR : 20ml ;
- La vitesse d'agitation : ($V = 200$ tr/min) ;

IV.4.Effet de temps de contact

L'étude de l'adsorption du colorant RBBR, implique de toute évidence la détermination de tempes de contact, permettent de connaitre le temps d'équilibre d'adsorption entre la phase liquide et la phase solide, pour cela nous avons met en contact 0,02 g d'adsorbant (MH300 et M300) avec 20 ml de la solution de RBBR d'une concentration initiale de 800mg /l (pH =2). Les réactions d'adsorptions ont été suivi au cours du temps.

IV.5. Effet du rapport solide/ liquide

Effet du *rapport adsorbant/ liquide* a été étudié en agitant 20ml de solution de RBBR de concentration de 800mg/L (pH =2), avec différentes masses d'adsorbant MH300 et M300

allant de 5 à 30 mg, sous agitation de ($V = 200$ tr/min) pendant 24 h à une température ambiante.

V. Résultats et discussions

V.1. Détermination du pH_{pzc}

Le pH_{pzc} du charbon MH300 et M300 sont acides, en effet on obtient pH_{pzc} = 2,7 et pH_{pzc} = 2,9 respectivement. Un pH_{pzc} de même ordre de grandeur pH_{pzc} = 2,89 a été reporté par une étude sur un charbon actif obtenu à partir de déchets palettes de bois [6]

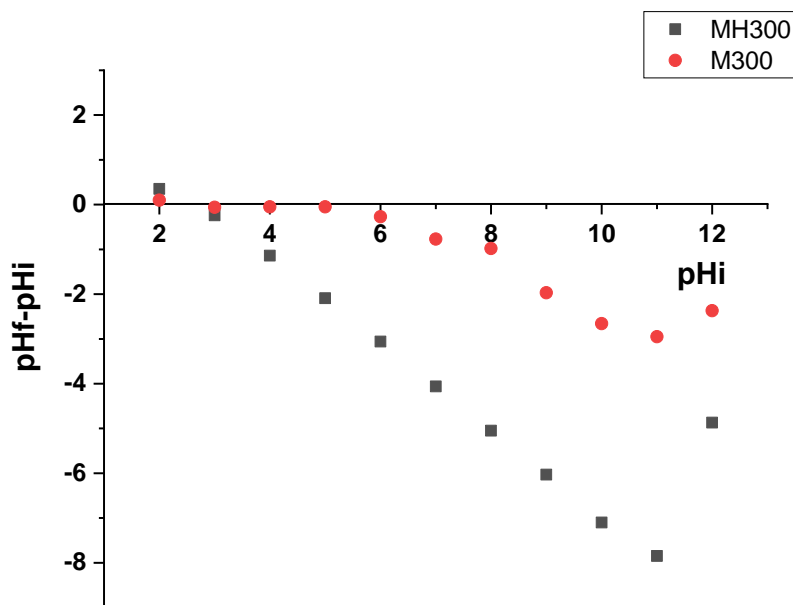


Figure VII : pH_{pzc} des matériaux MH300 et M300

VI.2. Essais d'adsorption du Remazol Brilliant Blue (RBBR)

VI.2.1 Effet du pH initial de la solution du RBBR

Le processus de biosorption des molécules de colorant dépend fortement du pH, car le pH de la solution aqueuse de colorant joue un rôle crucial sur les sites de liaison de surface du

biosorbant ainsi que sur le degré d'ionisation de la molécule de colorant [7]. L'effet du pH sur l'élimination du RBBR par les matériaux MH300 et M300 a été étudié à des valeurs de pH initiales de 2-12. La figure IX Montre que le pourcentage d'élimination du RBBR était maximum à un pH de 2 pour les deux matériaux, avec des valeurs d'élimination respective de 96,89% et de 95,61 %, pour le MH300 et le M300. Un comportement d'adsorption similaire avec variation du pH de la solution a été rapporté dans l'élimination du RBBR par adsorption sur du charbon actif préparé à partir de graines de durian (DSAC) [8]. Le pourcentage d'élimination diminue légèrement avec l'augmentation du pH, il atteint un taux d'élimination de 92,87% et de 93,38% respectivement pour les deux matériaux.

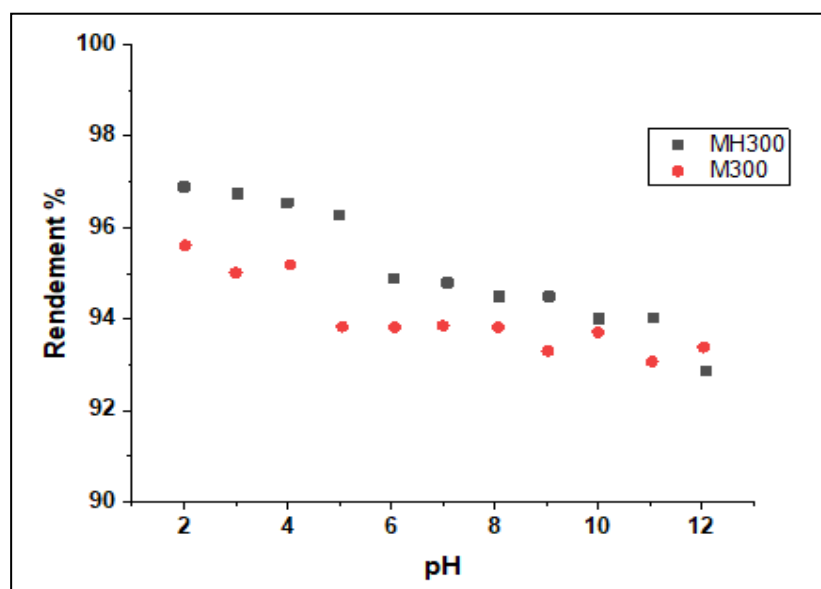


Figure IX: Influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption du colorant

RBBR sur M300 et MH300.

À des valeurs de pH acides ($pH < p_{Hpzc}$), les surfaces du biosorbant sont protonées et acquièrent des charges positives nettes. L'élimination maximale du colorant bleu brillant Remazol à un pH faible pourrait être due aux interactions électrostatiques entre les molécules d'anions de colorant bleu brillant Remazol chargés négativement et les ions H^+ de la surface du Charbon active chargée positivement. Une observation similaire a été obtenue par d'autres

chercheurs [9, 10] où le plus haut pourcentage d'élimination du colorant RBBR sur le charbon actif a été obtenu à un pH plus bas.

VI.2.2.Effet de la masse de charbon actif

L'étude de l'effet de la masse des matériaux MH300 et M300 a été entreprise, les résultats sont portés sur la figure X. Le nombre de sites actifs insaturés disponibles pour le processus de biosorption a augmenté avec la masse de l'adsorbant, ce qui a entraîné une augmentation du pourcentage d'élimination du colorant bleu brillant Remazol. Le rendement d'élimination du colorant atteint 96,98 % et 55 % respectivement pour MH300 et M300.

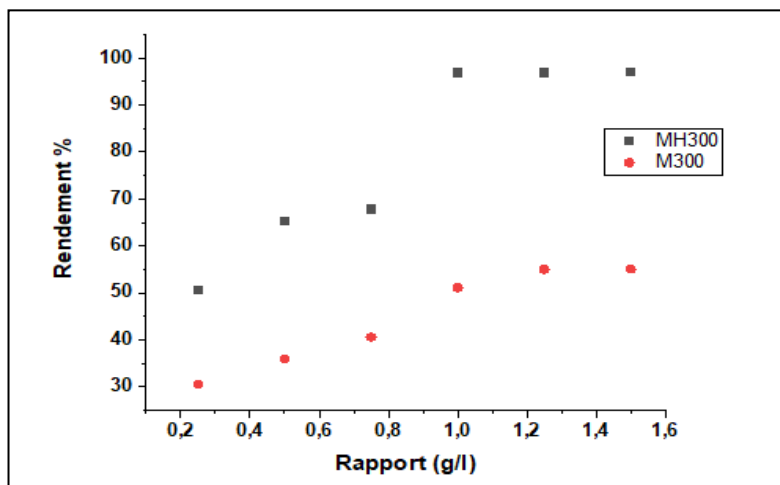


Figure X: Effet de la masse de MH300 et de M300 sur le Rendement.

Selon la littérature, l'augmentation du pourcentage d'élimination est due à une plus grande surface de biosorbant, ce qui augmente le nombre de sites actifs, résultant en une biosorption efficace. Le pourcentage d'élimination du colorant bleu brillant Remazol a augmenté lorsque la masse de l'adsorbant MH300 et M300 ont été augmentée de 0,25 à 1 g/L. Au-delà de 1g/l on atteint un plateau de saturation. L'agglomération de l'adsorbant pourrait être une cause de la saturation des sites d'adsorption ce qui pourrait réduire la surface totale disponible et efficace nécessaire au processus de l'adsorption.

VI.2.3.Effet de concentration initial de colorant

L'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption à température ambiante, à pH=2 et un rapport masse/ volume est égale à 1 g/l a été étudié. Comme le montre la figure XI les quantités de RBBR biosorbées sur les matériaux MH300 et M300 à l'équilibre ont été étudiées et tracées en fonction de la concentration du RBBR à l'équilibre. La capacité de biosorption, Q_e (mg g⁻¹), de MH300 et M300, a augmenté avec l'augmentation de la concentration de RBBR à l'équilibre C_e (mgL⁻¹). Le même résultat a été reporté sur l'élimination de RBBR sur une algue verte *Scenedesmus quadricauda* [11], l'adsorption augmentait également avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant jusqu'à la saturation à des concentrations de colorant plus élevées.

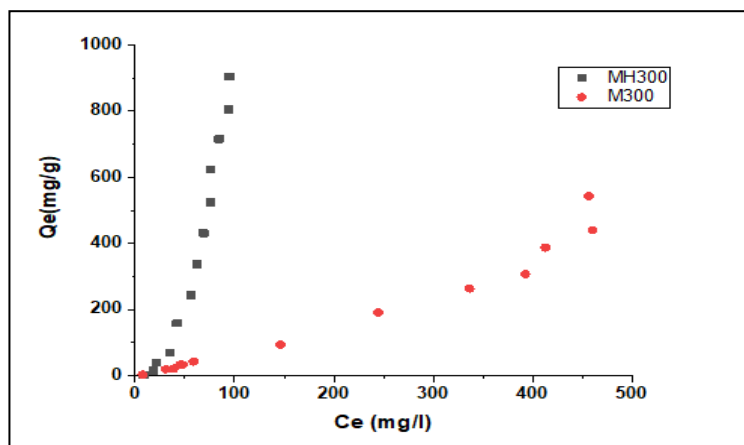


Figure XI : Effet de concentration initial sur la capacité d'adsorption de RBBR.

D'autres part, l'effet du traitement acide par H_3PO_4 est bien évident ; la quantité de RBBR adsorbée a augmenté de 2 mg/g à 905 mg/g avec l'augmentation de la concentration de colorant de 10 à 1000 mg/l pour le MH300 alors qu'elle a augmenté que de 2,83 mg/g à 543,41 mg/g pour le M300. L'effet de la concentration initiale du colorant est basé sur le nombre de sites actifs de liaison accessibles sur la surface de l'adsorbant.

VII .Modèle isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la relation entre la masse d'adsorbat adsorbée par unité de poids d'adsorbant et la concentration d'adsorbat à l'équilibre en phase liquide. Les résultats des isothermes ont été analysés à l'aide des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin.

VII.1.Modèle isothermique de Langmuir

Le modèle suppose que l'adsorption se produit sur des sites homogènes à la surface de l'adsorbant , et que la saturation a lieu lorsque les molécules de colorant remplissent les sites où plus aucune adsorption ne peut se produire. L'équation linéaire de Langmuir II est exprimé par :

$$\frac{C_e}{Q_m} = \left(\frac{1}{K_L Q_m}\right) + \left(\frac{C_e}{Q_m}\right) \quad (I.23)$$

Les valeurs de K_L et Q_{max} ont été évaluées à partir de l'intercept et de la pente du tracé linéaire des données expérimentales de (C_e/Q_m) en fonction de C_e . Les résultats sont résumés sur le tableau II

Tableau II: Constantes d'équilibre de Langmuir du RBBR adsorbée par MH300 et M300

Matériaux	Isotherme de Langmuir			
	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
MH300	-39,714	-0,012	-0,087	0,461
M300	-526,315	-0,001	-35,218	0,570

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée au moyen de R_L , une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre. R_L est calculé à l'aide d'une équation conforme à l'étude précédente réalisée par Hall et al . Les constantes et les valeurs de R_L sont indiquées dans le tableau II. Les valeurs de R_L sont

négatives, ce qui veut dire que l'absorption du colorant RBBR est défavorable sur les deux matériaux.

VII.2. Modèle isothermique de Freundlich

Le modèle de Freundlich [12] est une expression empirique qui est la plus ancienne relation connue décrivant l'équation de sorption. Cette isotherme qui prend en compte une surface hétérogène et une adsorption multicouche aux sites de liaison situés à la surface du sorbant. Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_m} = \frac{1}{K_F} + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.23)$$

Les constantes K_F et n peuvent être évaluées à partir de l'intercept et de la pente du tracé linéaire des données expérimentales de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (Fig. 7). Les valeurs

Constantes K_F et n sont indiqués dans le tableau III.

Tableau III : Paramètres des isothermes de Freundlich d'adsorption du colorant RBBR sur MH300, M300

Matériaux	Isotherme de Freundlich		
	K_F (L/mg)	n	R^2
MH300	0,014	0,410	0,991
M300	0,285	0,837	0,992

Selon les résultats présentés dans le tableau III montres que les données d'adsorption d'isotherme étaient bien convenables pour le modèle de Freundlich avec une valeur de coefficient de détermination R^2 de 0,991 pour le MH300 et 0,992 pour le M300. De plus, la valeur de l'exposant n est supérieure à 1 ($n > 1$), alors l'adsorption représente une condition favorable [13].

VII.3. Modèle Isotherme de TEMKIN

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (A_T C_e) \quad (I.24)$$

Où A_T (L.g-1) et b_T (J.mol-1) sont les constantes de Temkin. Les constantes A_T et b_T peuvent être déterminées de la pente et de l'interception du traçage de Q_e versus $\ln C_e$

Les valeurs de la constante de Temkin, B_T , montrent que dans la majorité des cas la chaleur d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température confirmant que l'adsorption est exothermique. Ce comportement a été reporté dans plusieurs autres travaux .

VIII. Cinétique d'adsorption

L'étude en fonction du temps de l'adsorption de RBBR sur un MH300 et M300 nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les résultats ont montré que l'équilibre a été atteint en 24 heures pour la concentration de colorant de 800 mg/l. Des temps d'équilibre relativement grand ont été rapporté par Basu et coll , Il a également observé que des concentrations supérieures à 400 ppm, le temps pour atteindre l'équilibre était de 24 h. deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption: le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre.

VIII.1.Modèle Pseudo premier ordre

La linéarisation de l'équation pseudo premier ordre définie par Lagergren [35] est exprimée par l'équation (4).

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{K_1}{2.303}t \quad (I.25)$$

On trace $\ln (Q_e - Q_t) = f(t)$. Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier ordre K_1 et les coefficients de régression R^2 sont données sur le tableau IV

Tableau IV : Paramètres Modèle Pseudo premier ordre

Matériaux	Pseudo premier ordre			
	Qe(exp) (mg/g)	Qe cal (mg/g)	k1 (min ⁻¹)	R ²
MH300	623,73	246,272	0,012	0,855
M300	28,67	84,00	0,0052	0,730

Les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement faibles 0,85 pour le MH300 et 0,73 pour M300. Le calcul de Q_e pour les différentes concentrations montre que les quantités adsorbées de colorant sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du RBBR n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

VIII.2 Modèle pseudo deuxième ordre

L'équation cinétique pseudo deuxième ordre [36] basée sur l'adsorption à l'équilibre est exprimée par l'équation (5).

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + Q_e K_2 t} \quad (I .26)$$

On trace $t/Q_e t = f(t)$, Les valeurs calculées des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-second ordre K_2 et les coefficients de régression R^2 sont données sur le tableau V

Tableau V : Paramètres Modèle deuxième Pseudo ordre

Matériaux	Pseudo deuxième ordre			
	$Q_e(\text{exp})(\text{mg/g})$	$k_2 (\text{g/mg.min}^{-1})$	$Q_e \text{ cal} (\text{mg/g})$	R^2
MH300	623,73	5,6576E-05	613,496	0,999
M300	283,67	0,00016	281,690	0,999

Au vu de ces résultats, il apparaît que les valeurs de R^2 sont très élevées et s'approchent de l'unité, le modèle pseudo deuxième ordre était le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du RBBR sur le MH300 et M300. De plus, l'accord entre les valeurs de Q_e obtenues à partir du modèle et les valeurs expérimentales ont été utilisées pour confirmer l'adéquation du modèle pseudo deuxième ordre aux les données cinétiques.

IX. Etude des paramètres thermodynamiques

La température a deux principaux effets sur les processus d'adsorption. Premièrement, il est connu que l'augmentation de la température augmente le taux de diffusion des molécules d'adsorbant à travers les pores de l'adsorbant en raison de la diminution de la viscosité de la solution. Deuxièmement, elle peut également modifier la capacité d'équilibre de certains adsorbants. L'étude de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du colorant RBBR a été testée sur des températures de 25, 40, 45 et 55 °C.

Tableau VI : Paramètres thermodynamiques du RBBR adsorbé par MH300 et le M300

Matériaux	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)			
			298 K	313K	318 K	328 K
MH300	126,84	15,20	-22,32	-24,15	-24,80	-26,14
M300	102,89	13,70	-16,95	-18,49	-19,00	-20,04

D'après les résultats regroupés dans le tableau VI, nous pouvons dire que les valeurs négatives de l'énergie libre (ΔG°) obtenues, indiquant un processus d'adsorption favorable et spontané. On peut également noter, Les valeurs positives de l'enthalpie (ΔH°) viennent la nature Endothermique du processus de rétention du colorant RBBR sur tous les matériaux testés, Aussi, les valeurs positives de l'entropie (ΔS°) montrent la diminution de l'aspect aléatoire du système à l'interface solide/liquide durant le processus de fixation des molécules du colorant RBBR sur actifs des adsorbants.

Conclusion générale

Le développement de bioadsorbants renouvelables à faible coût pour l'élimination des colorants toxiques de l'eau contaminée a été un sujet de grand intérêt mais reste un défi. Dans cette étude, Les déchets de bois calcinés sans modifications à 300°C (M300) et modifiées par imprégnation au H₃PO₄ (85 %) et carbonisée à 300 °C (MH300) se sont avéré des adsorbants efficaces du colorant Rémazole Brillant Blue R (RBBR) des solutions aqueuses.

Les effets du pH, du temps de contact, des concentrations initiales de colorant et de la température de la solution sur le processus d'adsorption ont été étudiés expérimentalement dans un processus en batch. L'élimination maximale du colorant a été obtenue à pH 2, était de 96,9% et 95,8% pour MH300 et M300 respectivement. La comparaison de la capacité d'adsorption du charbon actif MH300 et du charbon actif M300 a révélé une capacité d'adsorption de colorants plus élevée du charbon actif MH300, ceci est due probablement à l'imprégnation à l'acide qui a créé plus de sites actifs sur la surface du matériau. Les données expérimentales ont été analysées en utilisant trois équations modèles : Les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, et il a été constaté que le modèle d'isotherme de Freundlich s'adaptait le mieux aux données d'adsorption avec un coefficient de détermination de 0,99. L'adsorption du colorant RBBR sur les deux matériaux a suivi le modèle de pseudo second ordre. Les réactions d'adsorptions des deux matériaux sont très rapides avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10⁻⁵. Le processus s'est avéré être spontané et endothermique par nature. Les résultats indiquent que le MH300 est un adsorbant approprié pour l'adsorption du colorant RBBR à partir de solutions aqueuses.

Références

- [1]. Sharma, G., Naushad, M., Kumar, A., Rana, S., Sharma, S., Bhatnagar, A.J., Stadler, F., Ghfar, A.A., Khan, M.R., 2017. Efficient removal of coomassie brilliant blue R-250 dye using starch/poly(alginic acid-cl-acrylamide) nanohydrogel. *Process Saf. Environ. Prot.* 109, 301–310, <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.011>.
- [2]. Ahmedna M. et al., 2004. The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. *Water Res.*, 38, 1062-1068
- [3]. Ioannidou O. & Zabaniotou A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production. A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 11, 1966-2005.
- [4]. Zhanga W., Yana H., Li H., Jianga Z., Donga L., Kana X., Yanga H., Li A., Cheng R., *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1120.
- [5]. Charles H Giles; David Smith; Alan Huitson (1974). *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*, 47(3), 755–765. doi:10.1016/0021-9797(74)90252-5
- [6]. Seey, T. L. & Kassim, M. J. N. M. Characterization of mangrove bark as a potentially low-cost adsorbent for reactive dye removal from aqueous solutions : Equilibrium, mechanisms and kinetics. *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol.* 9(1), 9 (2012).
- [7]. Oliveira, L. S., Franca, A. S., Alves, T. M. & Rocha, S. D. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *J. Hazard. Mater.* 155(3), 507–512 (2008).
- [8]. Mohd Azmier Ahmad , Norhidayah Ahmad & Olugbenga Solomon Bello (2015) Adsorption Kinetic Studies for the Removal of Synthetic Dye Using Durian Seed Activated
- [9]. El-Ahmady Ali El-Naggar, N., Hamouda, R.A., El-Khateeb, A.Y. *et al.* Biosorption of cationic Hg^{2+} and Remazol brilliant blue anionic dye from binary solution using *Gelidium corneum* biomass. *Sci Rep* 11, 20908 (2021). doi.org/10.1038/s41598-021-00158-0
- [10]. Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. (1960) Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in
- [11]. Freundlich HMF (1906) Over the adsorption in solution. *J Phys Chem* 57:385–471

[12]. I. Langmuir, 'The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum', Journal of the American Chemical Society, Vol. 40, N^o9, pp. 1361 – 1403, 1918.

[13]. M.J. Temkin and V. Pyzhev, Acta Physiochim. URSS, 12 (1940) 217–222

[14]. Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. (1960) Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids. Journal of the Chemical Society, 14, 3973-3993.

[15]. O. Tunc , H. Tanaci, and Z. Aksu, "Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye," Journal of Hazardous Materials, vol. 163, no. 1, pp. 187–198, 2009.

[16] I. Eichlerová, L. Homolka, O. Benada, O.K.T. Hubálek, F. Nerud, Decolorization of Orange G and Remazol Brilliant Blue R by the white rot fungus *Dichomitus squalens*: toxicological evaluation and morphological study, Chemosphere 69 (2007) 795–802

[17] T. Deveci, A. Unyayar, M.A. Mazmanci, Production of Remazol Brilliant Blue R decolourising oxygenase from the culture filtrate of *Funalia trogii* ATCC 200800, J. Mol. Catal., B Enzym. 30 (2004) 25–32.

[18] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, V. Ramamurthi, and S. Sivanesan, "Modified hectorites and adsorption studies of a reactive dye," Applied Clay Science, vol. 37, no. 1-2, pp. 207–214, 2007.

[19] F. O. Okeola and E. O. Odebunmi, "Freundlich and Langmuir isotherms parameters for adsorption of methylene blue by activated carbon derived from agrowastes," Advances in Natural and Applied Sciences, vol. 4, no. 3, pp. 281–288, 2010.

[20] V. Vadivelan and K. V. Kumar, "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 286, no. 1, pp. 90–100, 2005

[21] Tsang, D.C.W., Hu, J., Liu, M.Y. *et al.* Activated Carbon Produced from Waste Wood Pallets: Adsorption of Three Classes of Dyes. *Water Air Soil Pollut* **184**, 141–155 (2007).
<https://doi.org/10.1007/s11270-007-9404-2>

- [22]. Charles H Giles; David Smith; Alan Huitson (1974). *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*, 47(3), 755–765. doi:10.1016/0021-9797(74)90252-5
- [23] . Seey, T. L. & Kassim, M. J. N. M. Characterization of mangrove bark as a potentially low-cost adsorbent for reactive dye removal from aqueous solutions : Equilibrium, mechanisms and kinetics. *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol.* 9(1), 9 (2012).
- [24] . Aysun Ergene; Kezban Ada; Sema Tan; Hikmet Katırcıoğlu (2009). *Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized Scenedesmus quadricauda: Equilibrium and kinetic modeling studies.* , 249(3), 1308–1314. doi:10.1016/j.desal.2009.06.027
- [25]. H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–471
- [26] .Z. Liu, F.-S. Zhang, Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 933–939.
- [27]. C. Namasivayam, R. Jeyakumar, R.T. Yamuna, Dye removal from wastewater by adsorption on waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide, *Waste Manage.* 14 (1994) 643–648

