

Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

The Date

التاريخ :

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

Préparation de charbons actifs et application à l'adsorption des colorants

Présentée par :

1-KARA Nihad
2-BELOUFA Kenza

Soutenu le 22/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	Mme BENHOURIA Assia	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Mme BESSAHA Fatiha	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Mme DRIOUCH Aouatef	MCA	Université de Mostaganem
Co-encadrant :	Mme BENMERZOUKA Yamina	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier « ALLAH » le tout puissant pour m'avoir donné la foi en lui, d'avoir éclairé mon chemin et de m'avoir guidé dans le meilleur vers le bon chemin.

Nous tenons à remercier également le directeur de laboratoire de la valorisation des matériaux de l'université de Mostaganem de nous avoir accueillis dans son laboratoire.

Je remercie les membres du jury Dr. Benhouria Assia et Dr. Bessaha Fatiha d'avoir accepté d'évaluer ce travail par leurs commentaires constructifs, leur bon sens et leurs expériences

Nous tenons à remercier notre encadrante Dr. Driouch Aouatef, qui nous a guidé avec ses orientations, ses conseils et ses critiques tout au long de ce travail de recherche.

Nous adressons nos remerciements à toutes les personnes qui nous ont aidé dans la réalisation de ce mémoire. Nous tenons, à exprimer notre gratitude et nos remerciements à notre Co-encadrant Mme Benmerzouka Yamina pour tous ces précieux conseils, pour son écoute active, et sa disponibilité.

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail qui est un mémoire de fin d'étude

Spécialement à mes chers parents ma mère et mon père qui ont été toujours à mes cotés et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longue années d'études et leur sacrifices, leur amours

A mes chers frères

A mon cher mari, pour la patience et le soutien pendant tous la durés de ce travail et à qui je voudrais exprimer mes affectation

A ma belle famille surtout ma belle mère pour son encouragement

A toutes la famille « Kara » et tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce modeste travail

Nihad

DEDICACES

Je dédie ce mémoire à

Mes très chers parents qui on toujours été la pour moi

A mon frère Touati

A ma petite sœur Ferial

A ma belle famille

A mes camarades et tous ceux de la faculté des sciences et technologie puis toute personne qui me connais

Kenza

تركز دراستنا على تحضير مجموعة من الكربون المنشط من نفايات الخشب. تم تعديل هذه الكربونات بالتشرب مع ، بنسب صلبة / سائلة تتراوح من 1 إلى 3 وتكلس في درجات حرارة مختلفة تتراوح من 300 درجة مئوية إلى H₃PO₄ 850 درجة مئوية. تم اختيار صيغتين ذات طبيعة مختلفة لاختبار هذه المواد. أحدهما كاتيوني والآخر أنيوني الامصاص تم إجراء اختبارات الامصاص من أجل اختيار المادة التي سيتم إجراء دراسة الامصاص عليها. من أجل الحفاظ على الطاقة والبيئة ، اخترنا العمل مع ؛ تلك التي تتطلب أقل طاقة (درجة حرارة 350 درجة و 400 درجة) وتستهلك كمية أعلى MH350 قدرات الامتصاص القصوى لـ. MH400 و MH350 (نسبة صلبة / سائلة = 1) ؛ H₃PO₄ صغيرة من و 411 مجم / جم بصبغة BM ؛ هم على التوالي حوالي 505 مجم / جم مع صبغة MH400 من تلك الموجودة في أفضل للخواص الحركية الزائفة من الدرجة الثانية. هذه العملية ماصة للحرارة ، تؤكد أنها أظهرت النتائج ملائمة RBBR. MH350 و MH400 إلى أن امتصاص الأصباغ على ΔG° تشير القيم السالبة القيمة الإيجابية للحرارة الحرارية. تقارب المادة الماصة تجاه الصبغة ΔS تلقائي. تُظهر القيمة الإيجابية لـ الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الكربون المنشط ، الميثيل الأزرق ، كاشف ريمازو

Résumé

Notre étude est portée sur la préparation d'une gamme de charbons actifs à partir d'un déchet de bois. Ces charbons été modifiées par imprégnation au H₃PO₄, avec des rapport solides/liquide variant de 1 à 3 et calcinées à différent températures allant 300 °C à 850 °C. Deux colorants de nature différente ont été choisis pour tester ces matériaux ; l'un est cationique et l'autre est anionique Des tests d'adsorptions ont été mené afin de choisir le matériau sur lequel l'étude d'adsorption aller être menée. Dans un souci de préserver l'énergie et l'environnement, nous avons choisie de travailler avec ; ceux qui ont nécessité le moins d'énergie (température de 350° et 400°) et consommer une faible quantité de H₃PO₄ (rapport solide/liquide=1) ; le MH350 et MH400. Des capacités maximales d'adsorption de MH350 sont supérieures à ceux de MH400 ; ils sont respectivement de l'ordre de 505 mg/g avec le colorant BM et de 411mg/g avec le colorant RBBR. Les résultats ont montré une meilleure adéquation à la cinétique de pseudo-deuxième ordre. Le processus est endothermique, confirmée par la valeur positive de l'enthalpie libre. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption des colorants sur MH350 et le MH400 est spontanée. La valeur positive de ΔS montre l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis du colorant.

Mots clés : Adsorption, Charbon actif, Blue de méthyle, réactif rémazole,

Abstract

Our study focuses on the preparation of a range of activated carbons from wood waste. These carbons were modified by impregnation with H₃PO₄, with solid/liquid ratios varying from 1 to 3, and calcined at different temperatures ranging from 300°C to 850°C. Two dyes of different natures were chosen to test these materials; one is cationic and the other is anionic. Adsorption tests were carried out to select the material on which the adsorption study would be carried out. With a view to conserving energy and the environment, we chose to work with the materials that required the least energy (temperatures of 350° and 400°) and consumed the least amount of H₃PO₄ (solid/liquid ratio=1): MH350 and MH400. Maximum adsorption capacities of MH350 are higher than those of MH400; they are respectively around 505mg/g with the BM dye and 411mg/g with the RBBR dye. The results showed a better match with

pseudo-second-order kinetics. The process is endothermic, confirmed by the positive value of free enthalpy. Negative ΔG° values indicate that dye adsorption on MH350 and MH400 is spontaneous. The positive value of ΔS shows the affinity of the adsorbent to the dye.

Key words: Adsorption, Activated carbon, Methyl blue, Remazol reagent,

Sommaire

La liste des figures	
La liste des tableaux	
Introduction général	1
Chapitre I.....	2
I.L'adsorption.....	3
I.1 Définition de l'adsorption.....	3
I.1.1 Adsorption physique.....	3
I.1.2 Adsorption chimique.....	3
I.2 Facteurs affectant l'équilibre d'adsorption.....	3
a) Nature de l'adsorbant	3
b) Nature de l'adsorbat.....	3
c) Conditions opératoires	4
I.3 Isotherme d'adsorption.....	4
I.3.1 La classifications des isothermes d'adsorption en phase liquide	4
a) Isotherme de type I.....	4
b) Isotherme d'équilibre d'adsorption de type II et III	4
c) Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV	4
d) Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V.....	5
I.4 Charbon actif.....	6
I.4.1 définition de charbon actif	6
I.4.2 Structure poreuse et surface.....	6
I.4.3 Processus de préparation de charbon actif	7
1) Le processus d'activation physique	7

2) Le processus d'activation chimique.....	7
I.5 Différents formes de charbons actif.....	8
I.5.1 Charbon actif poudre	8
I.5.2 Charbon actif en grain.....	8
I.5.3 Charbon actif extrudé.....	9
I.6.1 Généralité sur les colorants	9
I.6.1 Classification des colorants	9
I.6.1.a Classification des colorants selon leur nature.....	10
I.6.1.b Classification chimique	10
I.6.1.c Classification tinctoriale	10
Chapitre II	11
II.1 Introduction.....	12
II.2 Matériel et Méthode.....	12
II.2.1 Préparation des matériaux.....	12
II.2.1.a Préparation du matériau brut.....	12
II.2.1.b Imprégnation / Activation.....	12
II.3 Détermination du rendement de l'activation.....	12
II.4 Les essais d'adsorption.....	13
II.5 choix du colorant.....	14
II.5.1 Réactif Blue Brillant Rémazol	14
II.5.2 Bleu de méthylène	15
II.6 Détermination de la longueur d'onde maximale des colorants	15
II.7 Etablissement de la courbe d'étalonnage	16
II.7.1 Essai d'adsorption du BM sur les charbons actifs	17
II.7.2 Essai d'adsorption du RBBR sur les charbons actifs.....	18
II.8 Effet du Ph des solutions	18
II.9 Effet de rapport solide / solution.....	20
II.10 Effet de concentration	21

II.11 Isotherme d'adsorption	21
II.12 Cinétique d'adsorption	23
II.12.1 Cinétique d'adsorption du BM et du RBBR sur MH350	23
II.12.2 Cinétique d'adsorption du BM et du RBBR sur MH400.....	25
II.13 Paramètres thermodynamique liés au processus d'adsorption.....	27
Conclusion générale	29
Références bibliographiques	31

La liste de figure

Figure I.1 : Différents types Isotherme d'équilibre d'adsorption	5
Figure I.2 : Structure schématique d'un charbon actif	6
Figure I.3 : Charbon actif en poudre	8
Figure I.4 : Charbon actif en grain.....	9
Figure I.5 : Charbon actif extrudé.....	9
Figure II.1 : Rendement d'activation en fonction du rapport d'imprégnation.....	13
Figure II.2 : Structure chimique de RBBR.....	14
Figure II.3 : Structure chimique de BM.....	15
Figure II.4 : Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde	15
Figure II.5 : Courbe d'étalonnage de RBBR établie à 594 nm.....	16
Figure II.6 : Courbe d'étalonnage de BM établie à 664 nm.....	17
Figure II.7 : Adsorption du BM en fonction de la température d'activation	17
Figure II.8 : Adsorption du RBBR en fonction de la température d'activation	18
Figure II.9 : Adsorption du BM et RBBR sur le MH350 en fonction pH.....	19
Figure II.10 : Adsorption du BM et RBBR sur le MH400 en fonction pH	19
Figure II.11 : Effet du rapport sur l'adsorption du BM sur le MH350 et MH400.....	20
Figure II.12 : Effet du rapport sur l'adsorption du RBBR sur le MH350 et MH400.....	21
Figure II.13 : Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du BM sur le MH350.....	24
Figure II.14 : Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du RBBR sur le MH350.....	24
Figure II.15 : Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du BM sur le MH400.....	25
Figure II.16 : Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du RBBR sur le MH400.....	26

La liste des tableaux

Tableau I.1 : Différents types de taille de pores des charbons actif typique (ASTEER, 2006)..	7
Tableau II.1 : Paramètres des modèles Langmuir et Freundlich	23
Tableau II.2 : Cinétiques d'adsorption BM et du RBBR sur MH350.....	25
Tableau II.3 : Cinétiques d'adsorption BM et du RBBR sur MH400.....	26
Tableau II.4 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de MH350 et MH400.....	28

Introduction

Introduction générale

Les eaux usées contiennent souvent un mélange de composés organiques et inorganiques, en plus de matières solides ou solubles, et en raison de cette diversité, aucune stratégie universelle de remédiassions n'est possible. En ce qui concerne le traitement des effluents pollués par des composés organiques tel que les colorants, les pesticides..., l'oxydation biologique est le processus le moins coûteux, mais la présence de molécules toxiques ou bio réfractaires peut entraver cette approche [1]. Pour cette raison, une gamme variée de méthodes physico-chimiques telles que la filtration, la coagulation, l'adsorption, la floculation, l'oxydation chimique avec l'utilisation du chlore, de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène et des procédés d'oxydation avancés (POA) tels que la réaction de Fenton, l'ozone/UV, etc. sont actuellement utilisées pour traiter les effluents industriels, en fonction des besoins spécifiques. Cependant, ces méthodes sont soit économiquement défavorables, soit techniquement compliquées, ce qui les rend difficiles à utiliser dans la pratique. Par exemple, la filtration n'est pas toujours suffisante pour respecter les limites de rejet ; l'adsorption à l'aide d'adsorbants commerciaux est coûteuse, la coagulation et la flottation génèrent de grandes quantités de boues ; les processus d'oxydation chimique nécessitent des réactions chimiques expansives et requièrent le transport et le stockage de produits chimiques dangereux ; et les processus d'oxydation avancés nécessitent généralement des coûts d'investissement élevés [1]

L'adsorption sur charbon actif est très largement utilisée pour obtenir une purification élevée de l'eau [2, 3,4]. L'adsorption sur charbon actif a été citée par l'Agence américaine de protection de l'environnement comme l'une des meilleures technologies de contrôle disponibles [5] Cependant, bien que le charbon actif soit un sorbant de choix, son utilisation généralisée est limitée en raison de son coût car il est préparé à partir d'un matériau non renouvelable et relativement coûteux tel que le charbon. Afin de réduire le coût du traitement et d'étendre son utilisation dans le traitement des eaux usées, des tentatives ont été faites pour trouver des adsorbants à faible coût, notamment en utilisant des déchets à cette fin [6].

Notre travaille d'inscrit dans ce contexte, valoriser un sous-produit peu coûteux et abondant. Ainsi, sa conversion en charbon actif ajouterait une valeur économique,

Introduction

contribuerait à réduire le coût de l'élimination des déchets et, surtout, constituerait une alternative potentiellement peu coûteuse aux charbons actifs commerciaux existants.

Le mémoire est élaboré en deux chapitres, le premier consiste à une description exhaustive de l'adsorption, charbons actifs, les adsorbants, suivi de quelques descriptions des colorants existants (définition, classe...). Le deuxième chapitre relate la préparation du charbon actif, sa caractérisation et les résultats relatifs aux essais d'adsorptions du colorant cationique Bleu de Méthylène (BM) et du colorant ionique le réactif Blue brillant Rémazol (RBBR) sur le déchet industriel activé.

I.L' adsorption

I.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Deux types de processus d'adsorption existent : la physisorption et la chimisorption [7].

I.1.1 Adsorption physique

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

I.1.2 Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

I.2.Facteurs affectant l'équilibre d'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs liés à :

a) Nature de l'adsorbant

- La surface spécifique
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouve à sa surface.
- La distribution de la taille des pores.
- Le taux de cendre [8].

b) Nature de l'adsorbat

- Sa masse moléculaire.
- Sa polarité.
- Sa solubilité.
- La taille des molécules.

- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basique) [9].

c) Conditions opératoires

- La concentration en adsorbant et en adsorbat.
- La température de la solution. la présence d'espèces pour les mêmes d'adsorption (cas des mélanges).
 - Le pH du milieu.
 - Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.
 - La vitesse d'agitation [10].

II.3 Isotherme d'adsorption

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

II.3.1 la classification des isothermes d'adsorption en phase liquide :

Selon la classification de L'IUPAC, les isothermes d'équilibre d'adsorption sont classées en plusieurs types (figure I.1)

a) Isothermes de type 1

Une isotherme de type 1 est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé la saturation des sites d'adsorption se fait progressivement des faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches, cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

b) Isothermes d'équilibre d'adsorption de type II et III

Les isothermes de types II et III sont observés dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce que traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide, dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

c) Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt méso poreux la présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface de solide, quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles

des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupé que lorsque la première couche est totalement saturée.

d) Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches des les faibles concentrations, comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbants.

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse en effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physique de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes, la nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important, dans Le cas de l'adsorption sur charbon actif, deux grands types de comportement peuvent être rencontrés, une adsorption de type I ou isotherme de Langmuir et une adsorption de type II ou isotherme de Freundlich [11].

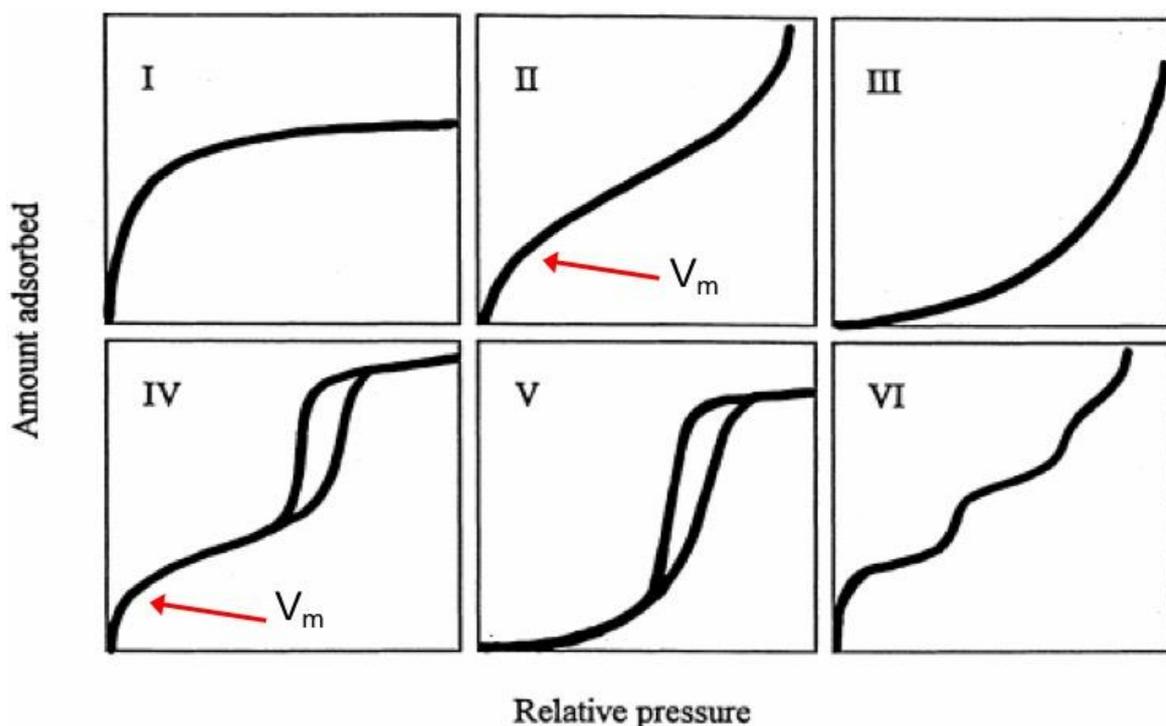


Figure I.1 : Différents Types Isotherme d'équilibre d'adsorption [1]

I.4. Charbon actif

I.4.1 Définition du charbon actif

La définition la plus concise du charbon actif, qui comprend une large gamme de matériaux à base amorphe, est "un matériau préparé pour présenter un degré élevé de porosité et une surface inter particulaire étendue.

Les charbons actifs (CA) sont connus pour être des adsorbants très efficaces en raison de leur porosité très développée, de leur grande surface, des caractéristiques variables de la chimie de surface et de leur haut degré de surface [12]. Ces caractéristiques uniques font des AC des matériaux très polyvalents, qui ont été étudiés non seulement comme adsorbants, mais aussi utilisés comme catalyseurs et supports de catalyseurs [13]. Il peut être produit à partir de matériaux carbonés afin de lui conférer des propriétés absorbantes.

I.4.2 Structure poreuse et surface

Il est nécessaire de comprendre la structure moléculaire et cristalline du charbon actif pour discuter de la chimie de surface de ce matériau. L'unité structurale de base du charbon actif est très proche de la structure du graphite pur (figure 2.3). Le cristal de graphite est composé de couches d'hexagones fusionnés maintenus par de faibles forces de Van der Waals. Les couches sont maintenues par des liaisons carbone-carbone. Le carbone activé est une forme désorganisée du graphite, en raison des impuretés et de la méthode de préparation (processus d'activation).

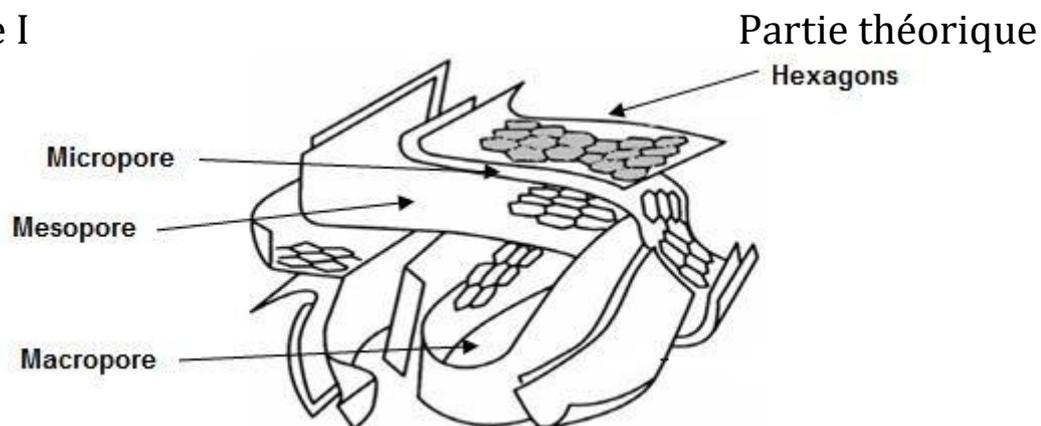


Figure I.2 : Structure schématique d'un charbon actif

La structure du charbon actif granulaire est très hétérogène et poreuse. La différence de taille des pores affecte la capacité d'adsorption de molécules de formes et de tailles différentes et constitue donc l'un des critères de sélection des charbons pour une application spécifique. La porosité est classée par l'UICPA en trois groupes de tailles de pores différents : micro, méso et macropores (figure I.2).

Tableau I.1. Différents types de tailles de pores des charbons actifs typiques (ASTEE, 2006)

	Diameter (nm)	Pore Volume (cm³/g)	Surface area (m²/g)
Macropores	> 50	0.20- 0.80	0.5-2
Mesopores	2- 50	0.02	20-70
Micropores	< 2	0.10	600-1900

Les fourchettes typiques sont indiquées dans le tableau 2.3, mais il est possible, grâce à des procédures spéciales, de préparer des charbons actifs présentant une porosité, une surface et une capacité d'adsorption encore plus élevées.

I.4.3 Processus de préparation du charbon actif

Les charbons actifs peuvent être produits par activation physique ou chimique.

1) Le processus d'activation physique

Il se déroule généralement en deux étapes. La première étape est l'étape de carbonisation suivie d'une étape d'activation. L'étape de carbonisation est réalisée dans une atmosphère

inerte (pyrolyse) pendant 5-6 heures à une température allant de 400 à 850 °C et pouvant parfois atteindre 1000 °C. L'objectif de cette étape est d'éliminer les composés organiques (CO, H₂, CH₄ et autres hydrocarbures) pour produire un résidu solide à forte teneur en carbone. Ainsi, une porosité initiale correspondant à une surface spécifique d'environ 5-10 m² g⁻¹ est créée. Enfin, pour développer davantage la porosité, une étape d'activation à 800-1000 °C est réalisée en présence de vapeur, de dioxyde de carbone, d'air ou de leurs mélanges pendant 24 à 72 heures. En conséquence de l'activation une certaine masse du matériau carbonisé est perdue en raison de la formation d'oxydes de carbone gazeux.

2) Processus d'activation chimique :

Dans le processus d'activation chimique, les deux étapes sont réalisées simultanément, le précurseur étant mélangé à des agents d'activation chimique, tels que des agents déshydratants et des oxydants à très basse température. Cet agent augmentera la surface et réduira la teneur en cendres des produits carbonisés finaux : le produit chimique incorporé à l'intérieur de la particule de précurseur réagit avec les produits résultant de la décomposition thermique du précurseur, réduisant l'évolution des matières volatiles et inhibant le rétrécissement de la particule ; de cette manière, la conversion du précurseur en carbone est élevée, et une fois le produit chimique éliminé après le traitement thermique, une grande quantité de porosité se forme . L'activation chimique offre plusieurs avantages car elle est réalisée en une seule étape, combinant la carbonisation et l'activation, effectuée à des températures plus basses et permettant donc le développement d'une meilleure structure poreuse, bien que les préoccupations environnementales liées à l'utilisation d'agents chimiques pour l'activation puissent être développées.

I.5 Différents formes de charbon actif

I.5.1. Charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre (CAP) ou le charbon actif pulvérisé est constitué de fines particules de charbon actif, dont la taille ne dépasse généralement pas 0,075 mm et est obtenu en broyant ou en pulvérisant du charbon actif [14].



Figure I.3 : Charbon actif en poudre

I.5.2.Charbon actif en grain :

Charbon de haute pureté caractérisée par sa vaste surface et est utilisé dans de nombreuses applications de purification en phase liquide et gazeuse, la taille des grains varie généralement d'environ 0,2 mm à 5 mm [14].



Figure I.4 : Charbon actif en grain

I.5.3.Charbon actif extrudé

Les charbons actifs extrudés (pellets compacts) sont fabriqués principalement en mélangeant de l'antracite ou du charbon de bois pulvérisé avec un liant approprié, qui sont extrudés à haute pression dans une forme cylindrique [14].



Figure I.5 : Charbon actif extrudé

I.6 généralités sur les colorants

Un colorant est défini étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, en générale, il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), autochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques, les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans spectre visible (380 à 750 nm).

I.6.1. classification des colorants

Le principe de classification est généralement appliqué aux industries de textiles, cela est basé sur leurs structures chimiques et sur leurs méthodes et domaines d'utilisation (textile, papeterie, bois ou matières plastiques)

I.6.1.a classification des colorants selon leurs natures

- **Colorants naturels**

Il existe une dizaine de colorants naturels, ils ont été extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procédés comme le chauffage ou le broyage [15].

- **Colorants synthétiques**

Ce sont des composés ayant comme source matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille, à 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 [16].

I.6.1.b Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupement chromophore, qui consiste le squelette nécessaire à coloration de la molécule [17].

I.6.1.c Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application, ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [18].

CHAPITRE II

II.1 Introduction

Dans cette étude, l'utilisation d'un déchet industriel pour produire du charbon actif a été envisagée. A cette fin, des charbons actifs ont été préparés par activation chimique avec du H_3PO_4 , et les influences de la température de carbonisation et du rapport d'imprégnation sur la capacité d'adsorption de deux colorants ; un colorant cationique et un colorant anionique ont été étudiés.

II.2 Matériels et Méthodes

II.2.1 Préparations des matériaux

II.2.1.a Préparation du matériau brut

Afin de préparer le charbon actif, le déchet a été lavé à l'eau distillée chaude pour le débarrasser de toutes poussières et matières résineuses et puis séché pendant 24h à l'étuve à température de 60°C, après le déchet est broyé et conservé à l'abri de l'humidité.

II.2.1.b Imprégnation/ Activation

La matière première a été imprégnée avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4) avec un rapport pondéral solide/liquide de 1, 1,5 et 2 pendant 1 heure. Les mélanges ont ensuite été activés à des températures d'activation allant de 300°C à 850°C pendant une durée de 2 heures, sous atmosphère d'air, puis refroidis à température ambiante. Pour éliminer l'excès d'acide phosphorique, le charbon obtenu a été lavé avec de l'eau distillée chaude jusqu'à ce que le pH soit neutre. Le charbon a ensuite été séché pendant 24 heures à 60 °C dans l'étuve à air chaud. Le matériau séché a été broyé et tamisé.

II.3 Détermination du rendement de l'activation

Les rendements d'activation du différent charbon actif activé dans un domaine de température allant de 300 à 900 °C ont été calculés, les résultats sont reportés sur le tableau II.1

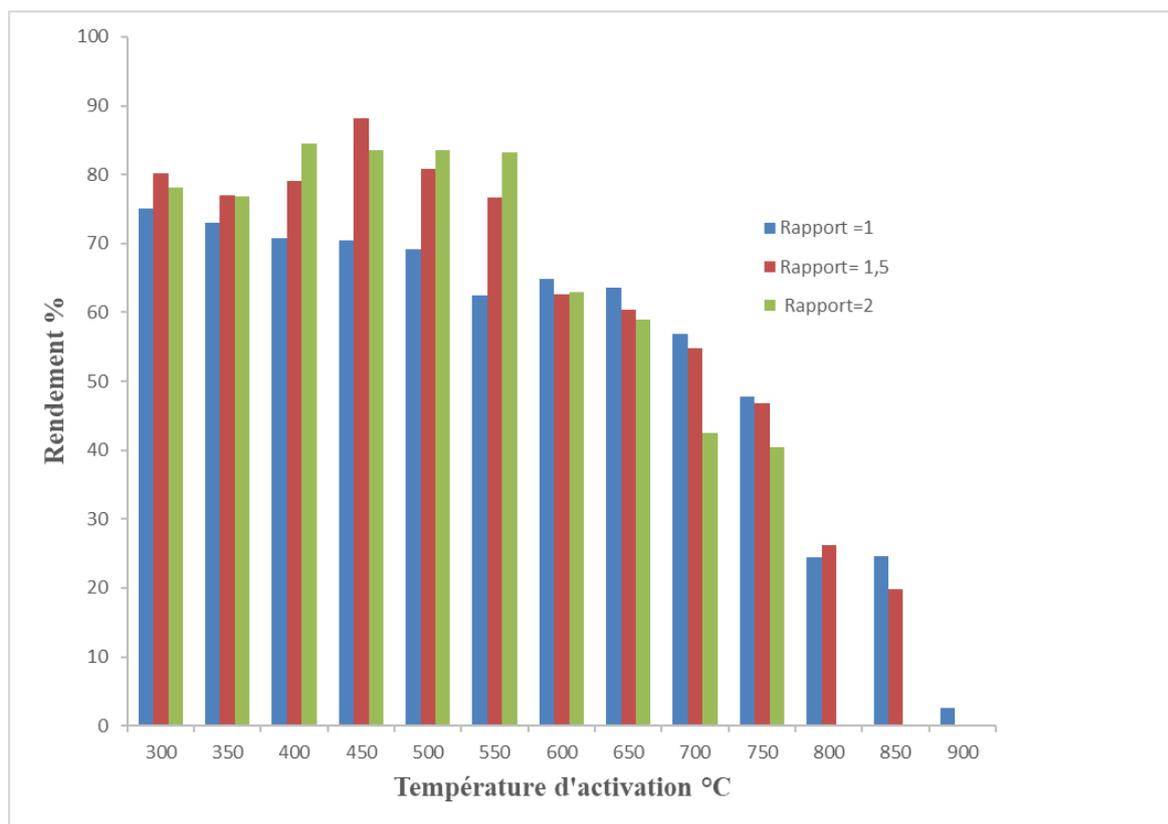


Figure II.1 : Rendement d'activation en fonction du rapport d'imprégnation

Nous notons que pour les trois rapports ; le rendement de l'activation diminue avec l'augmentation de la température d'activation. A des températures d'activations inférieure à 550 °C, le rendement d'activation augmente avec le rapport d'activation, mais à des très grandes températures > à 550°C les rendements diminuent quand le rapport augmente.

Dans un souci de préserver l'énergie et l'environnement, nous avons choisie de travailler avec ; ceux qui ont nécessité le moins d'énergie (température de 350° et 400°) et consommer une faible quantité de H_3PO_4 (rapport solide/liquide=1) ; et nous les avons noté : MH350 et MH400.

II.4 Les essais d'adsorptions

Les essais d'adsorption ont été effectués en batch. Le procédé consiste à mettre en contact une quantité de matière avec un volume d'une solution de colorant de concentration initiale connue. L'agitation est maintenue constante à 350 rpm, Après un temps voulu, la suspension est centrifugée à 4000 rpm pendant 10 min, la concentration résiduelle est déterminé par un spectre UV / VIS Jasco 750 aux longueurs d'ondes maximales des colorants.

Les quantités adsorbées et les rendements d'éliminations sont calculées par les équations Eq.II.1 et Eq.II.2 respectivement.

$$q_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad \text{Eq. II-1}$$

$$\text{Rendement \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. II-2}$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g).

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

C_0 : Concentration initiale en en adsorbat en phase liquide (mg/L).

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

II.5 Choix du colorant

Deux colorants ont été choisis ; le **Blue de Méthylène (BM)** qui est un colorant cationique et le **Réactif Blue Brillant Rémazol (RBBR)** un colorant anionique pour tester leur adsorption sur les charbons actifs sélectionnés.

II.5.1 Réactif Blue Brillant Rémazol

Réactif Blue Brillant Rémazol (RBBR) est un colorant anionique de la famille des anthraquinones (figure II.2), de formule brute $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ avec une masse moléculaire de 625,53 g/mol. Ce colorant est utilisé dans les industries textiles.

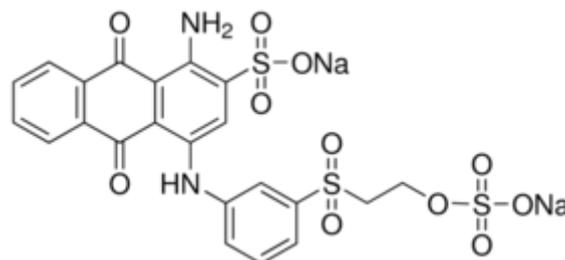


Figure II.2 : Structure chimique de RBBR

II.5.2 Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) ou chlorure de méthylthioninium de formule brute $C_{16}H_{18}ClN_3S$. sa masse moléculaire est de 319,85 g/mol

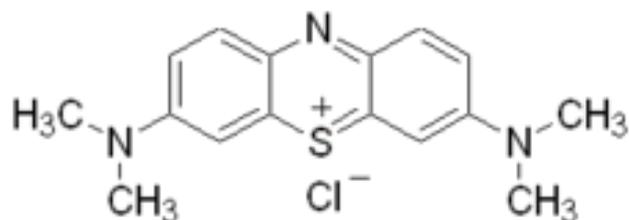


Figure II.3 : Structure chimique de BM

- **II.6 Détermination de la longueur d'onde maximale des colorants**

Les longueurs d'ondes maximales (λ_{\max}) des deux colorants ont été déterminées suite à un balayage entre 400 et 800 nm en utilisant un spectrophotomètre JASCO V-750.

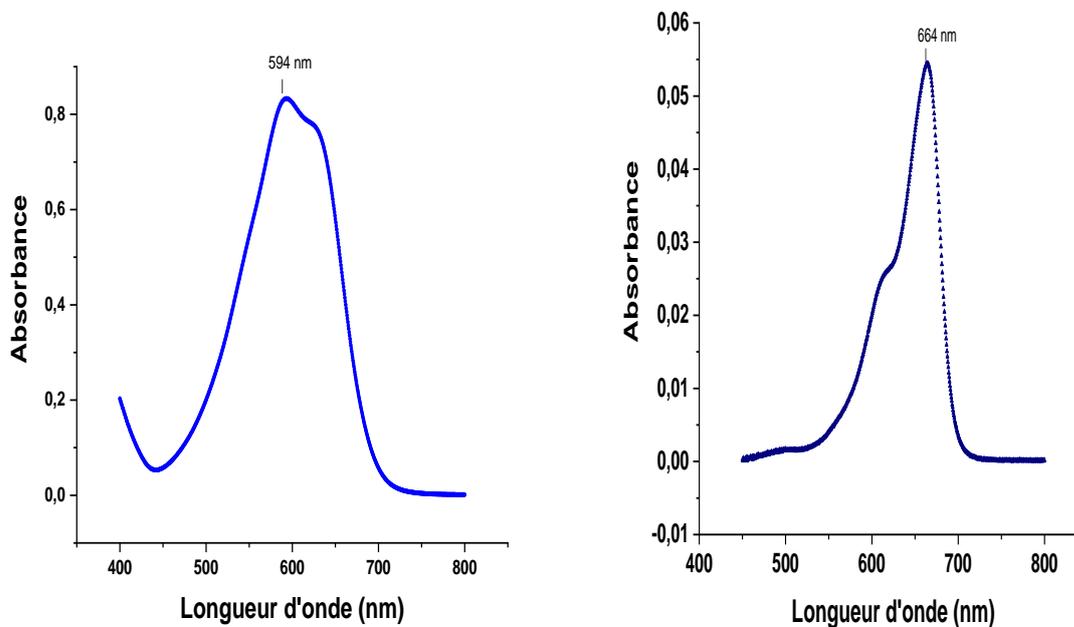


Figure II.4: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde

La densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 594 nm pour le RBBR et à 664 nm pour le BM.

II.7 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Des solutions filles sont préparées par dilutions successives de la solution mère pour obtenir des solutions variant de 1 mg/L à 50 mg/L pour le RBBR et de 1mg/L à 10mg/L de BM. Les solutions sont analysées à la longueur d'onde déterminée expérimentalement par balayage du domaine de longueurs d'onde.

A l'aide de la loi de B er-Lambert (EqII. 3) on trace la courbe d'étalonnage qui doit être une droite qui passe par l'origine.

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot C \cdot l \qquad \text{Eq.II-3}$$

Avec:

Abs : Absorbance de la solution ;

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

l: L'épaisseur de la cuve (cm) ;

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

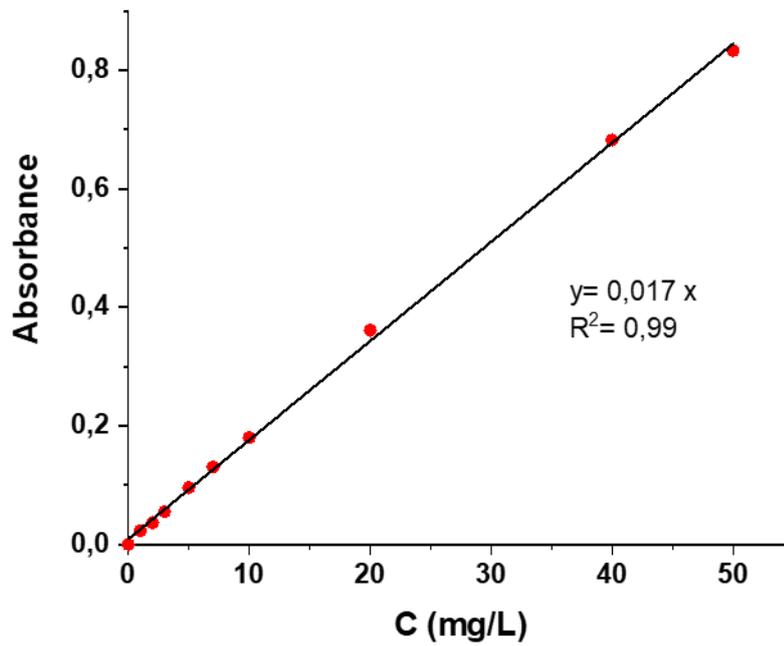


Figure II. 5 : Courbe d'étalonnage du RBBR établie à 594 nm

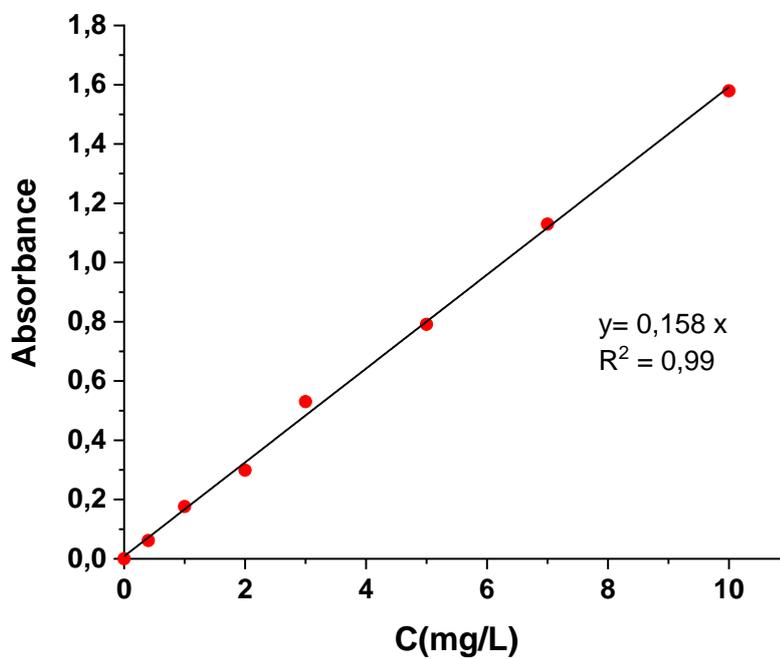


Figure II. 6 : Courbe d'étalonnage du BM établie à 664 nm

II.7.1 Essai d'adsorption du BM sur les charbons actifs

Des essais d'adsorption du BM ont été réalisés sur les charbons actifs élaborés, dans les mêmes conditions opératoires à savoir la concentration initiale du colorant 100 mg/L ; le temps de réaction 24 h ; le rapport solide/liquide= 1 ; pH de la solution et à température ambiante. Les résultats sont portés sur la figure II.7

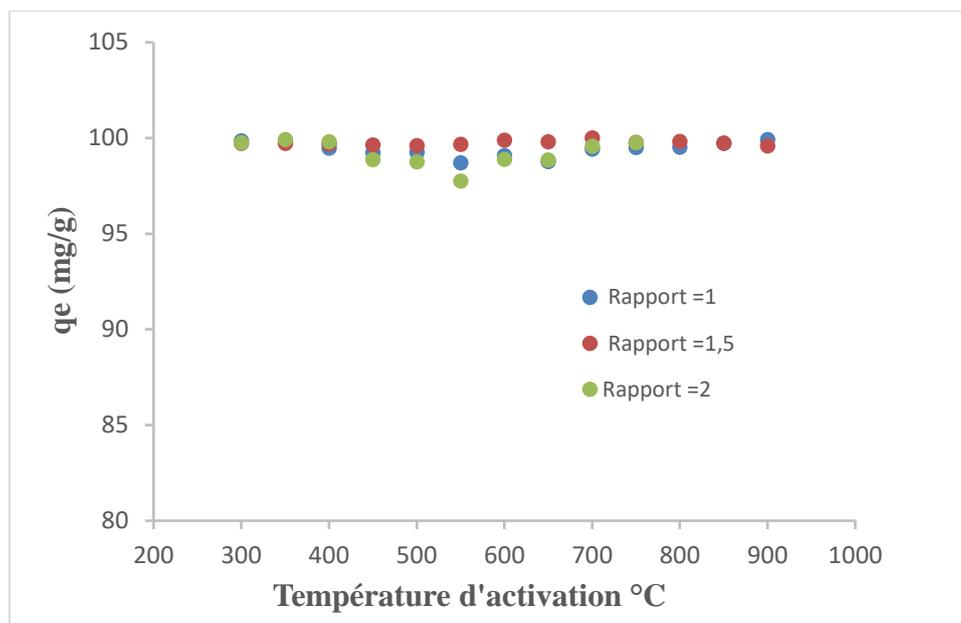


Figure II.7 : Adsorption du BM en fonction de la température d'activation

II.7.2 Essai d'adsorption du RBBR sur les charbons actifs

Des essais d'adsorption du RBBR ont été réalisés sur les charbons actifs élaborés, dans les mêmes conditions opératoires à savoir la concentration initiale du colorant 100 mg/L ; le temps de réaction 24 h ; le rapport solide/liquide= 1 ; pH=2 et à température ambiante. Les résultats sont portés sur la figure II.8

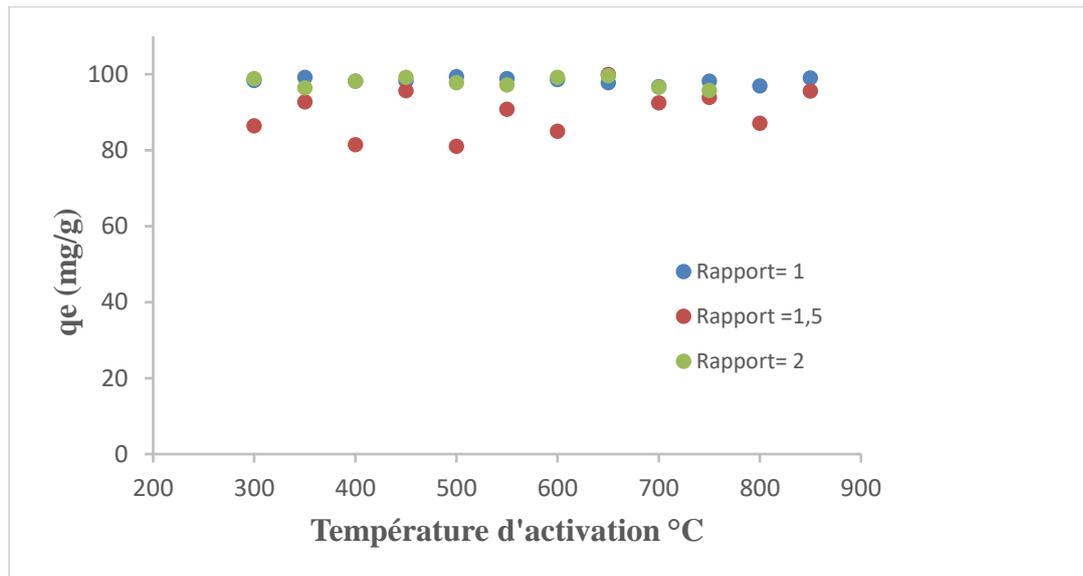


Figure II.8 : Adsorption du RBBR en fonction de la température d'activation

Vu les résultats obtenus concernant ; d'une part, le rendement d'activation et d'autre part l'adsorption de BM et RBBR sur les charbons actifs élaborés. Le H_3PO_4 fonctionne efficacement en tant qu'agent d'activation, en particulier à des températures de carbonisation basses et avec un rapport d'imprégnation faible.

Pour la suite du travail, nous avons choisi de travailler avec les charbons actifs activés à $350^\circ C$ et à $400^\circ C$ noté respectivement MH350 et le MH400 pour étudier l'adsorption du BM et du RBBR ; pour étudier le comportement des adsorbants vis à vis d'un colorant cationique et d'un colorant anionique.

II.8 Effet du pH des solutions

Le pH de la solution est un paramètre de contrôle important lors de l'adsorption du colorant, dans cette étude, une la gamme de 2 à 12 a été choisie pour l'adsorption du BM et du RBBR.

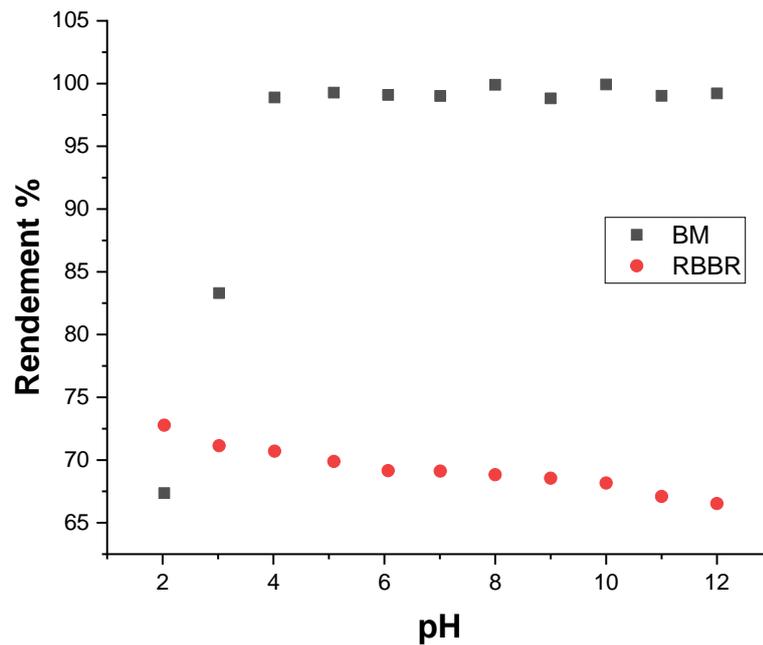


Figure II.9 : Adsorption du BM et RBBR sur le MH350 en fonction pH

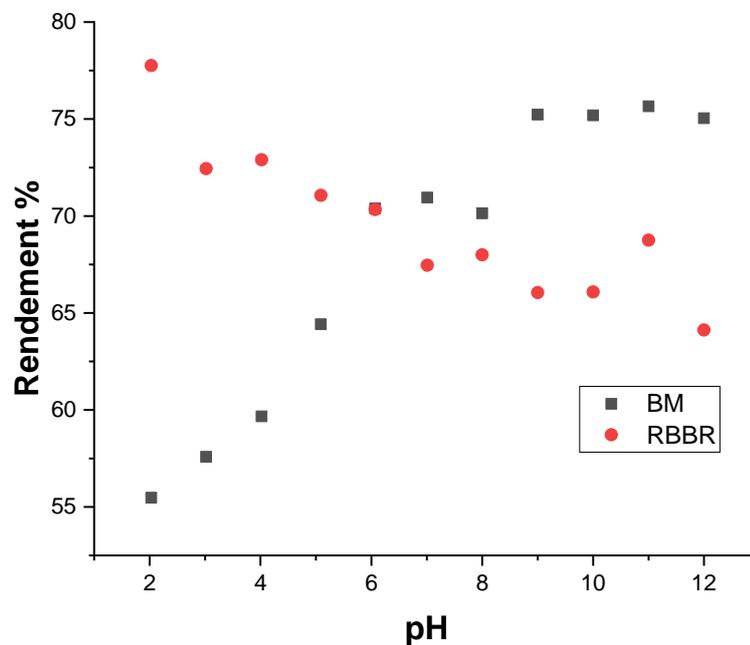


Figure II.10 : Adsorption du BM et RBBR sur le MH400 en fonction pH

La figure II.8 et la figure II.9 représente le taux d'élimination du BM et RBBR sur le MH350 et sur le MH400 en fonction du pH. Nous constatant que le comportement des matériaux avec

le BM, colorant cationique est différent à celui du RBBR, colorant anionique. En effet, le BM est préférablement adsorbé à pH élevée pour les deux matériaux, alors que le RBBR est favorablement adsorbé à pH acide. Pour la suite des expériences, nous avons opté de travailler avec un pH normal de la solution 6,47 pour BM et un pH est égale à 2 pour RBBR.

II.9 Effet de rapport solide / solution

Afin d'estimer la quantité optimale de MH350 et MH400 à ajouter aux solutions colorées, les expériences ont été menées en utilisant 20 ml de la solution de BM à 300 mg/L et 20 ml de RBBR à 600 mg/L, à laquelle différentes quantités de MH350 et de MH400 ont été ajoutées.

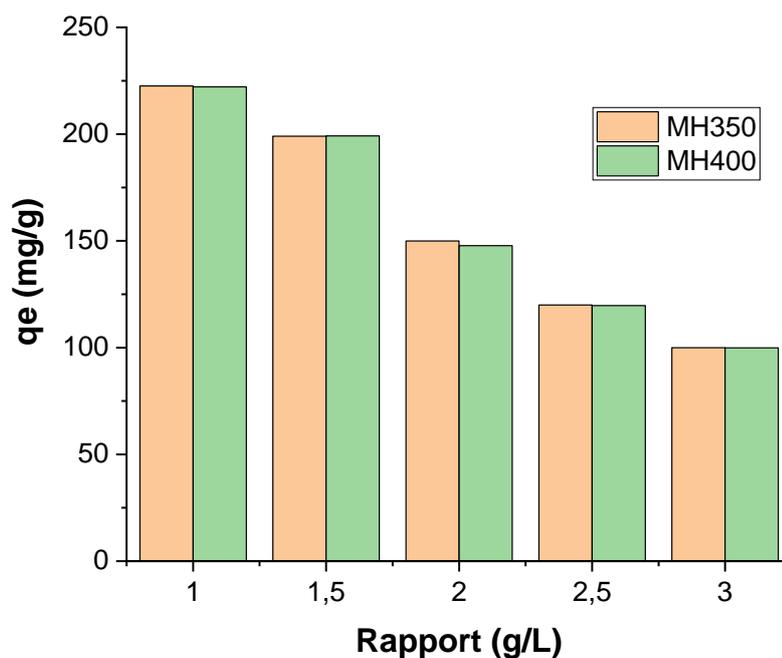


Figure II.11 : Effet du rapport sur l'adsorption du BM sur le MH350 et MH400

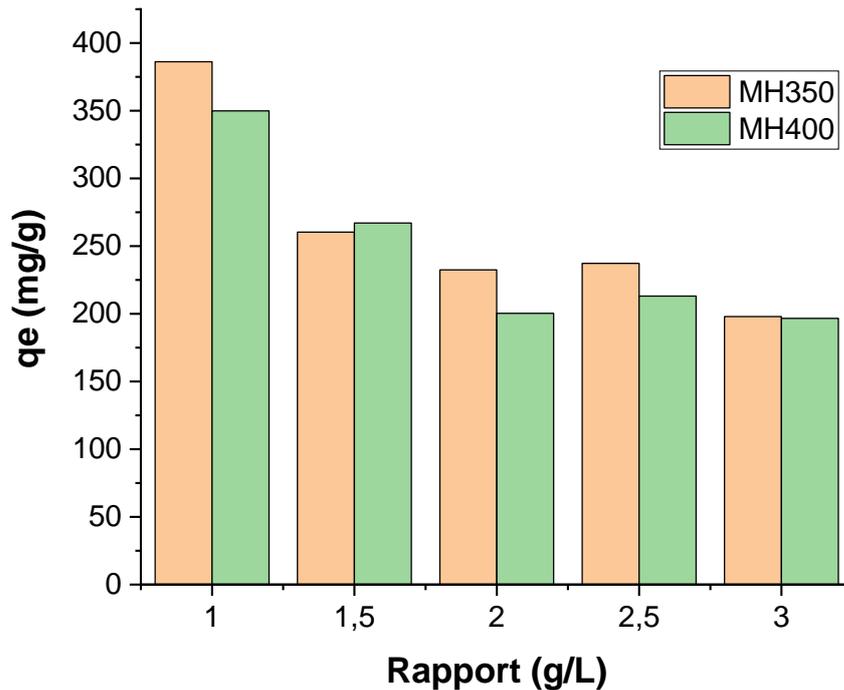


Figure II.12 : Effet du rapport sur l'adsorption du RBBR sur le MH350 et MH400

Les résultats présentés sur la figure II.10 et la figure II.11 ; montrent que les quantités adsorbées de BM et de RBBR sont maximum pour le rapport 1 g/L et diminuent en augmentant le rapport à 3 g/L. En effet, la grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant. Pour la suite des expériences, nous avons fixé le rapport à 1 g/L.

II.10 Effet de concentration

Des expériences ont été réalisées afin d'étudier l'effet de la variation de la concentration initiale de colorant RBBR (25 – 800 mg/l) et BM (25 – 600 mg/l) sur MH350 et MH400 à température ambiante, les autres paramètres sont restés inchangés.

II.11 isotherme d'adsorption :

Les données d'adsorption des colorants BM et RBBR sur le MH350 et MH400 sont modélisés selon les équations linéaires de Langmuir, Freundlich. Le but de cette linéarisation est de pouvoir vérifier le modèle selon lequel se fait l'adsorption et d'en déduire les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

Langmuir suppose que l'adsorbant présente un nombre constant de sites et que l'adsorption est réversible. Une supposition fondamentale de la théorie de Langmuir est que l'adsorption a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant. Il est alors supposé qu'une fois qu'une molécule de colorant occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu dans ce site, une valeur de saturation est donc atteinte au-delà de laquelle aucun autre type d'adsorption ne peut avoir lieu [18]

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \times q_{max}} \quad \text{Eq.II-4}$$

Où C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre, q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre, q_{max} (mg/g) est la quantité maximale adsorbée et K_L (L/mg) est la constante de Langmuir. Des droites sont obtenues en traçant C_e / q_e en fonction de C_e dans la gamme de concentration en colorant allant de 25 à 800 mg/L.

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich [19] est donnée par l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq.II-5}$$

Avec :

K_f et n sont des constantes de Freundlich liées respectivement à la capacité d'adsorption d'un adsorbant et à l'intensité d'adsorption. La magnitude de n donne une indication de la favorabilité du processus. Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, nous donne une droite dont la pente est $\frac{1}{n}$ et l'ordonné à l'origine est $\ln K_f$ qui nous a permis de calculer n et K_f dont les valeurs sont représentées dans le tableau II.1

Tableau II.1. Paramètres des modèles Langmuir et Freundlich

Matériaux	Colorants	Isotherme Langmuir				Isotherme Freundlich		
		q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L	R ²	K _F (L/mg)	N	R ²
MH350	BM	505,05	1,677	0,0014	0,99	203,17	2,36	0,94
	RBBR	411,52	0,198	0,012	0,99	77,12	2,49	0,79
MH400	BM	289,01	0,95	0,0026	0,99	101,49	5,16	0,80
	RBBR	327,86	0,231	0,010	0,99	68,31	2,72	0,93

On constate (Tableau II.1) que le coefficient de détermination R² (R² = 0,99) du modèle de Langmuir est très proche de 1 pour les deux matériaux et avec les deux colorants. Cette bonne corrélation entre les données d'adsorption et le modèle de Langmuir indique la nature homogène de la surface de MH350 et MH400. Les valeurs de q_{max} et K_L ont été obtenues, respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $C_e / q_e = f(C_e)$. Les capacités maximales d'adsorption de MH350 sont supérieures à ceux de MH400 ; ils sont respectivement de l'ordre de 505 mg/g avec le colorant BM et de 411mg/g avec le colorant RBBR.

II.12 Cinétique d'adsorption

Pour déterminer les temps d'équilibre d'adsorption du bleu de BM et RBBR sur les charbons actifs MH350 et MH400, des volumes de 20 ml du colorant de concentration 25 et 800 mg/L ont été préparés. Les solutions ont été successivement mises en contact (agitation 350 tr/min) avec 20 mg de chacun de nos adsorbants utilisés. Les manipulations ont été réalisées à température ambiante et à pH normale de la solution 6,47 pour BM et 2 pour RBBR.

II.12.1 Cinétique d'adsorption du BM et du RBBR sur MH350

Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre. Les représentations linéaires (La figure II. 13 et Figure II. 14) de t/q_t en fonction du temps, montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption du BM et de RBBR sur le

MH350. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées (q_e cal) à partir du modèle du pseudo-second ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (q_e exp) (Tableau II 2).

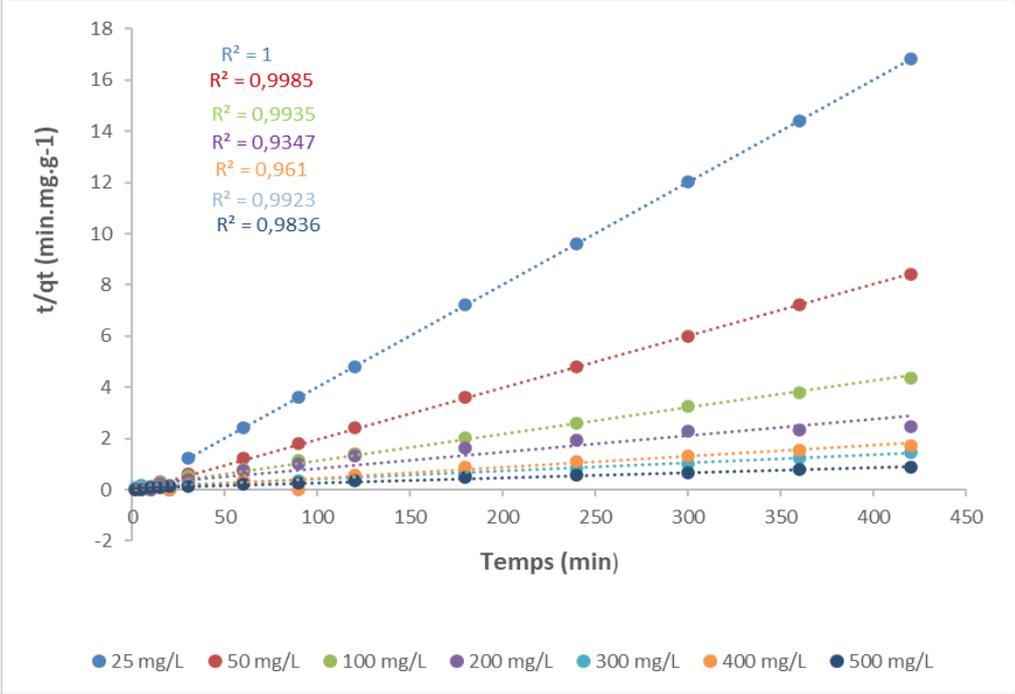


Figure II. 13: Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du BM sur le MH350

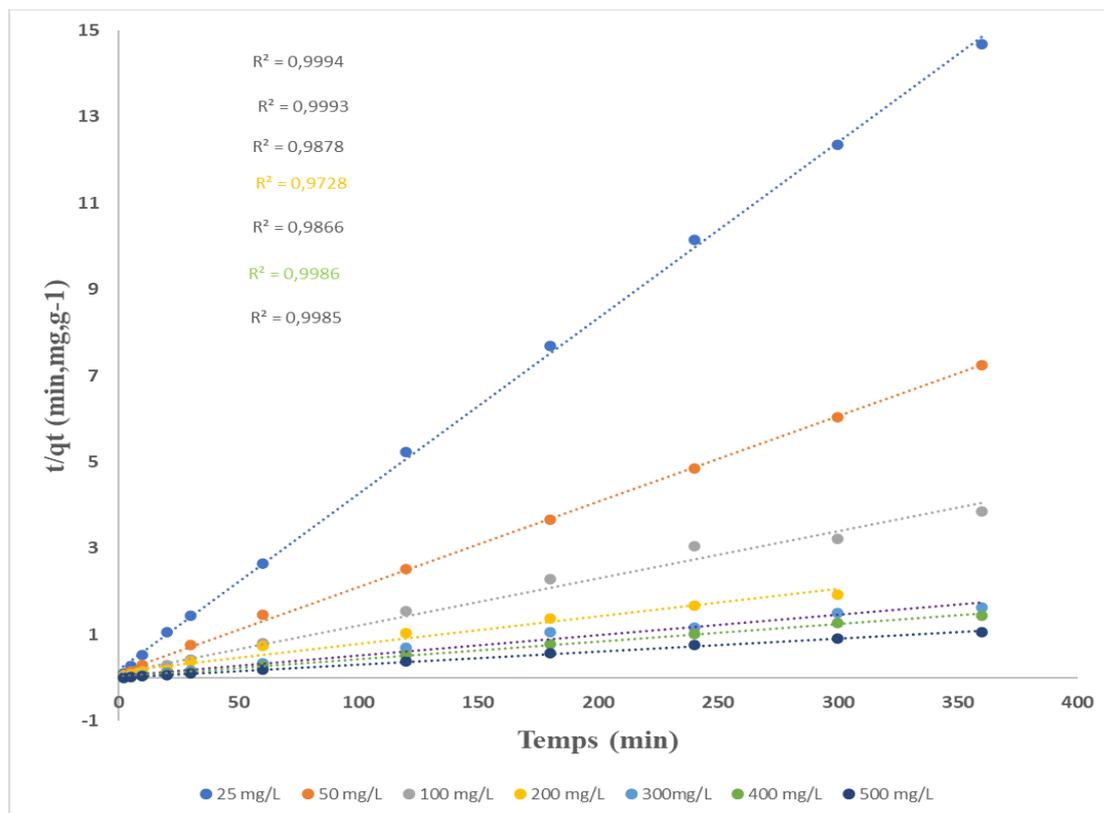


Figure II.14: Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du RBRR sur le MH350

Tableau II. 2: Cinétiques d'adsorption BM et du RBRR sur MH350

Colorants	C ₀ (mg/l)	Model Pseudo premier ordre			Model Pseudo second ordre		
		Q _{ad, thé}	k ₁ (min)	R ²	Q _{e thé} (mg/g)	k ₂	R ²
BM	25	0,283	0,00801	0,98	24,99	0,11170	1
	50	1,769	0,01777	0,91	50	0,04640	1
	100	44,32	0,0079	0,97	98,91	0,000651	0,99
	200	144,43	0,00314	0,93	208,76	4,58 E-05	0,98
	300	163,22	0,01137	0,70	304,87	13,3 E-05	0,99
	400	119,04	0,0056	0,97	252,52	18,09E-05	0,99
	500	425,03	0,01011	0,92	497,50	5,260E-05	0,99
RBRR	25	5,759	0,00705	0,93	24,50	0,00927	0,99
	50	18,76	0,0182	0,99	50,45	0,00341	0,99
	100	37,213	0,00471	0,85	91,40	0,00109	0,98
	200	63,55	0,0053	0,95	196,85	0,00031544	0,99
	300	118,47	0,00148	0,78	283,28	7,0885E-05	0,98
	400	125,17	0,00048	0,85	348,43	5,611E-05	0,98
	500	197,00	0,000576	0,93	333,33	0,000867	0,99

II.12.2 Cinétique d'adsorption du BM et du RBBR sur MH400

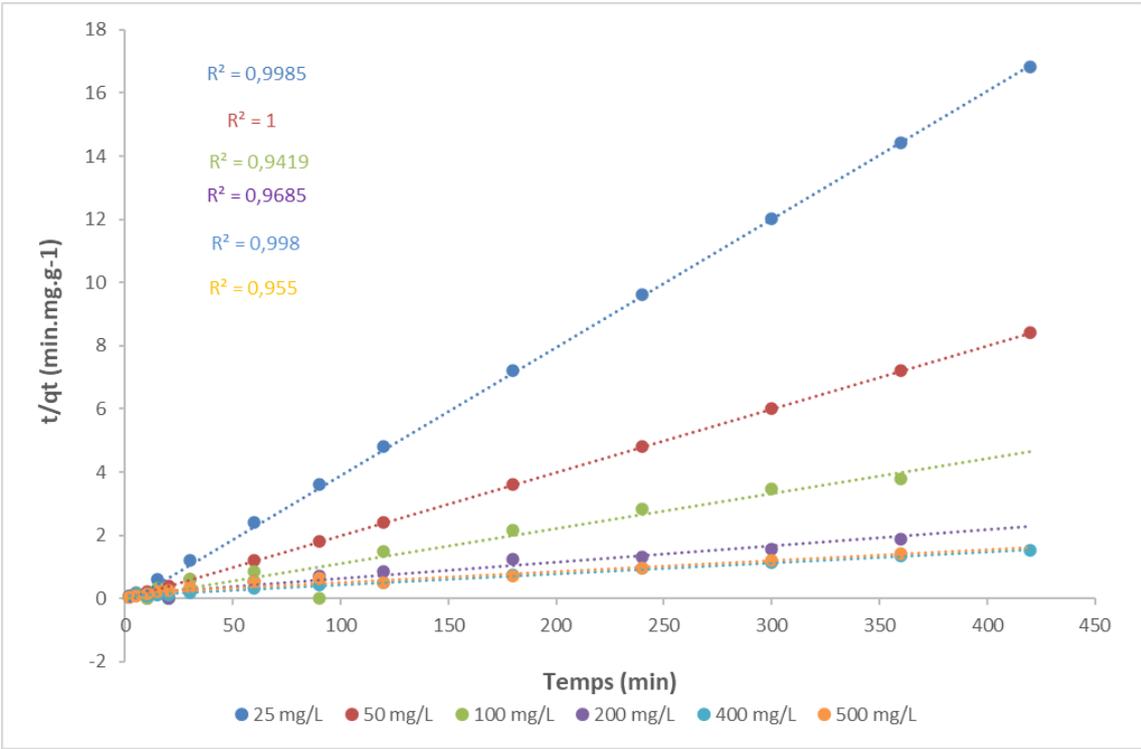


Figure II. 15 : Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du BM sur le MH400

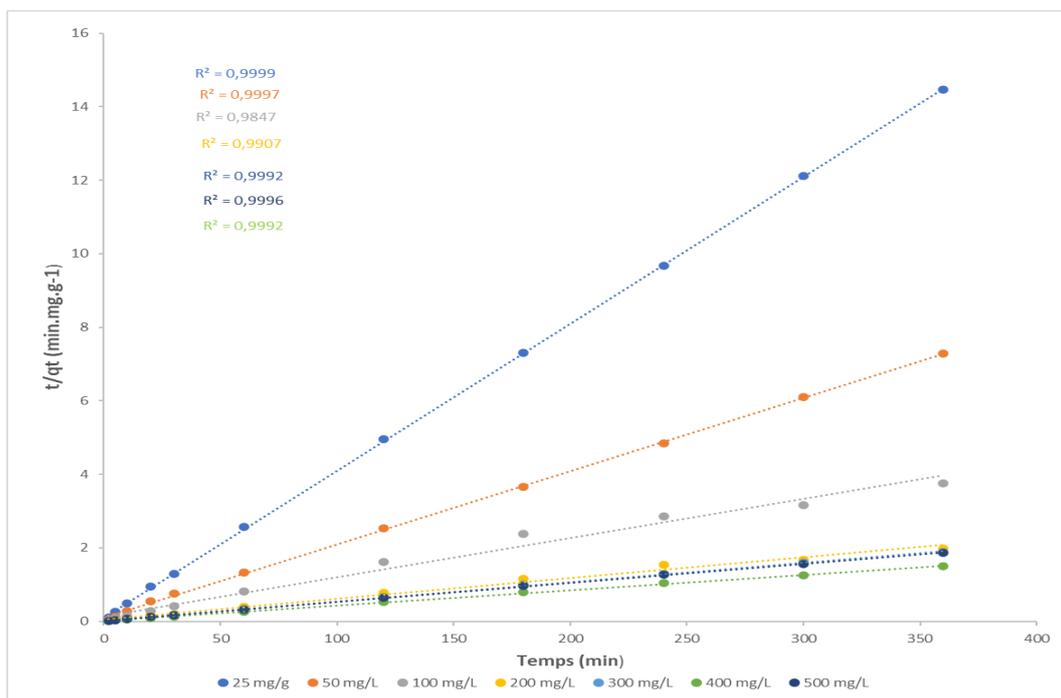


Figure II.16 : Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du RBBR sur le MH400

Tableau II.3 : Cinétiques d'adsorption du BM et de RBBR sur MH400

Colorants	C ₀ (mg/l)	Q _{exp} (mg/g)	Model Pseudo premier ordre			Model Pseudo second ordre		
			Q _{ad, thé}	k ₁ (min)	R ²	Q _{e thé} (mg/g)	k ₂	R ²
BM	25	24,98	0,28	0,00789	0,99	24,99	0,12361	1
	50	49,95	0.40	0.01994	0.61	49.95	0.2619	1
	100	99,96	59.80	0.0063	0.91	101.31	0.00035	0.99
	200	199,56	150.39	0.00826	0.95	204.08	0.000144	0.99
	300	-	-	-	-	304.87	0.0001337	0.99
	400	277,97	174.61	0.00856	0.96	282.48	0.000158	0.99
	600	253,84	202.41	0.01337	0.87	262.46	0.000107	0.99
RBBR	25	24,86	4,46	0,015	0,9	24,50	0,12361	0,99
	50	49,47	15,98	0.0187	0.91	50,45	0.2619	0.99
	100	99,14	38,08	0.0058	0.83	91.40	0.00035	0,98
	200	187,37	58,75	0.0054	0.82	196,85	3,154E-4	0,99
	300	267	97,5	0.0007	0.93	283,28	7,088E-05	0,98
	400	312,05	99,02	0.00095	0.87	348,43	5,611E-05	0,98
	500	396,2	233,89	0.00048	0.58	333,33	8,67 E-4	0,99

II.13 Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

L'influence de la température sur l'adsorption des colorants BM et RBBR par le MH350 et le MH400 a été déterminée. Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption augmente avec la température, indiquant que l'adsorption est de nature endothermique (Tableau II. 4). Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \quad \text{Eq.II.6}$$

$$K_d \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{Eq.II.7}$$

Avec:

ΔH° : Enthalpies standard d'adsorption (kJ/mole).

ΔS° : Entropie standard d'adsorption (J/mole.K).

ΔG° : Energie libre standard de Gibbs (kJ/mole).

R : Constante des gaz parfaits (8,314 kJ/mole).

T : Température (K) .

K_d : constante d'équilibre, Q_e est la quantité de colorant adsorbé (mg/g), C_e est la constante d'équilibre de la solution du colorant dans la solution.

L'enthalpie standard ΔH° et l'entropie ΔS° de l'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff suivante :

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq. II.8}$$

Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été obtenues à partir de la pente et de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$. Les paramètres thermodynamiques sont groupés dans le tableau II.4

Tableau II.4: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de MH350 et MH400

Matériaux	Colorants	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)			
				298 K	308 K	318 K	328 K
MH350	BM	175,50	2,520	-52,12	-54,05	-55,80	-57,56
	RBBR	120,22	1,33	-35,70	-37,02	-38,22	-39,43
MH400	BM	169,68	2,38	-50,39	-52,26	-53,95	-55,65
	RBBR	103,92	0,88	-30,86	-32,08	-33,04	-34,08

La nature endothermique du processus est confirmée par la valeur positive de l'enthalpie libre. Les valeurs négatives de ΔG° (Tableau II. 4) indiquent que l'adsorption des colorants sur MH350 et le MH400 est spontanée. La valeur positive de ΔS montre l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis du colorant. Les valeurs de ΔG° obtenues sont $\leq -4,7$ kcal•mol⁻¹ pour les deux adsorbants indiquent que l'adsorption des deux colorants sur le MH350 et MH400 est de nature physique (Weng et Pan, 2007)

Conclusion

Conclusion générale

Le développement de bios adsorbants renouvelables à faible coût pour l'élimination des colorants toxiques de l'eau contaminée par les colorants est d'un grand intérêt. Notre étude est portée sur la préparation d'une gamme de charbons actifs à partir d'un déchet de bois. En effet, la biomasse a été modifiée par imprégnation au H_3PO_4 (85 %) avec des rapport solides/liquide variant de 1 à 3 et calcinées à différentes températures allant de 300 °C à 850 °C. Des tests d'adsorptions ont été menés afin de choisir le matériau sur lequel l'étude d'adsorption aller être menée. Tous les matériaux testés présentent une grande affinité avec les colorants choisis, notamment le bleu de méthylène et le réactif Blue Rémazol. Les pourcentages d'élimination de ces colorants avoisinent les 99%. Dans un souci de préserver l'énergie et l'environnement, nous avons choisie de travailler avec ; ceux qui ont nécessité le moins d'énergie (température de 350° et 400°) et consommer une faible quantité de H_3PO_4 (rapport solide/liquide=1) ; le MH350 et MH400.

Deux colorant de nature différente ont été choisi pour tester ces matériaux ; l'un est cationique et l'autre est anionique, Dans les conditions de l'étude en batch, différents paramètres ont été optimisé, notamment le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la quantité de l'adsorbant et de la température.

L'étude du pH a montré que le comportement des matériaux avec le BM, colorant cationique est différent à celui du RBBR, colorant anionique. En effet, le BM est préférentiellement adsorbé à pH élevée pour les deux matériaux, alors que le RBBR est favorablement adsorbé à pH acide. L'étude montre également que les quantités adsorbées de BM et de RBBR sont maximum pour le rapport 1 g/L. On obtient également bonne corrélation entre les données d'adsorption et le modèle de Langmuir indiquant la nature homogène de la surface de MH350 et MH400. Les capacités maximales d'adsorption de MH350 sont supérieures à ceux de MH400 ; ils sont respectivement de l'ordre de 505 mg/g avec le colorant BM et de 411mg/g avec le colorant RBBR .Les résultats ont montré une meilleure adéquation à la cinétique de pseudo-deuxième ordre, En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées (q_e cal) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (q_e exp). La nature endothermique du processus est confirmée par la valeur positive de l'enthalpie libre. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que

Conclusion

l'adsorption des colorants sur MH350 et le MH400 est spontanée. La valeur positive de ΔS montre l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis du colorant. Les valeurs de ΔG° obtenues sont $\leq -4,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les deux adsorbants indiquent que l'adsorption des deux colorants sur le MH350 et MH400 est de nature physique.

References bibliographiques

- [1]. PANIZZA, M. AND CERISOLA, G. 2009. Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews*, 109, 6541-6569
- [2] .A. Dąbrowski; P. Podkościelny; Z. Hubicki; M. Barczak 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. , 58(8), 0–1070.
- [3]. Fierro, V., Torné-Fernández, V., Celzard, A., 2007b. Highly microporous carbons prepared by activation of kraft lignin with KOH. *Studies in Surface Science and Catalysis* 160, 607–614.
- [4] .Pan et al, 2008. Pan, Q. et al. *Mol. Cell* 16, 929–941 2004.
- [5] .Derbyshire et al, 2001. Carbon materials in environmental applications. *Chemistry and Physics of Carbon* 27:1-66.
- [6] .Dias M, J Hadgraft, ME Lane 2007 - *International journal of pharmaceutics*, – Elsevier.
- [7] .A. Bagreev, S. Bashkova, and T. J. Bandosz 2002, “Dual role of water in the process of methylmercaptan adsorption on activated carbons,” *Langmuir*, vol. 18, no. 22, pp. 8553–8559,
- [8] .Abdellah Talidi. 2006. Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée.
- [9] . Anthony G Dixon and David L Cresswell. Model reduction for two-dimensional catalyst pellets with complex kinetics. *Industrial & engineering chemistry research*, 26(11):2306-2312, 1981.
- [10] .F Meunier and Liang-Ming Sun. 2003. Adsorption aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines* basé documentaire : TIB318DUO (ref. article : j2730).
- [11] .Julien Reungoat. 2007. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zeolites et oxydation par l'ozone .Application au traitement d'effluent aqueux industriels Ph.D.

These, Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP, UMR 5504 CNRS/UMR 792 INRA/INSA Toulouse) Ecole doctorale Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP).

[12]. Dias M, J Hadgraft, ME Lane. 2007 - International journal of pharmaceuticals, Elsevier.

[13]. Derbyshire et al., 2001. Carbon materials in environmental applications. Chemistry and Physics of Carbon 27:1-66

[14]. Henri, Nozet, Textiles chimiques Fibres modernes éditions Eyrolles.

[15]. D. Chebli. 2012. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie .

[16]. F. Benamraoui, 2014. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif-Algérie .

[17]. V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav and R. Kumar 2003, Bioresource Technol., 89 .

[18]. Chao. A, Shyu. S, Lin. Y, Mi .F (2004). Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan—to confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent. Bio resource Technology. 91, p157–162 .

[19]. Freundlich. 1906. HMF Over the adsorption in solution. J Phys Chem 57:385–471