

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF- M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
N° :/2022



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Chimie
OPTION: Chimie de l'environnement

Mémoire

Présenté pour l'obtention Du
Diplôme de Master Académique

Présenté Par : Bachiri Marwa

Amari Qamar

Thème

Conception et caractérisation de matériaux carbonés et leur application en élimination des polluants

Soutenu devant le jury composé de :

Dr. Meritate Faiza	Université de M'sila	Présidente
Pr. Reffas Abdelbaki	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. Laib Nouri	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021/ 2022

Remercient

Avant tout, nous remercions Dieu pour tout le courage et la force qu'il nous a donnés pour faire ce travail

Nous remercions sincèrement notre encadrant Pr. Reffas Abdelbaki, le soutien qui nous a apporté tout au long de la préparation de notre mémoire de fin de cycle.

Nos remerciements vont également aux membres du jury :

Dr.Laïb Nouri et Dr.Meritate Faiza pour avoir accepté de juger ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements au doctorant Abdellah Abiza pour son aide dans la réalisation de ce travail, ainsi qu'au doctorante Cherdoud Firouz.

Nous remercions l'ensemble du groupe du Laboratoire Chimie pour leur collaboration franche durant tout notre travail.

DEDICACE

Je dédie ce mémoire À :

Mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un Magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce Travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A l'âme de ma grand-mère **Sahba Fali**

A mes sœurs **Lamriya** et **safa**

A mes frères **Yaakoub** et **Saber**

A mes nièces **Sendes** , **Kawther** et **Mohamed elrayan**

A ma nièce **Logain**

A mes meilleures amies **Inas**, **Achwaq**, **Sakina**, **Chorouk**, **Dounya**, **Imane**
et **Amina**

Marwa

Sommair1111e

Remercient	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Nomenclature	
Introduction	01
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1.Les colorants	04
I.1.1. Généralités sur les colorants	04
I.1.2. Classification des colorants	04
I.1.2.1. Classification chimique	04
I.1.2.2. Classification tinctoriale	05
I.1.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques	05
I.1.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques	05
I.1.3 Toxicité des colorants pour l'environnement	06
I.1.3.1 Toxicité sur la santé humaine	06
I.1.3.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels	06
I.1.3.3. Impacts environnementaux	07
I.2.Biomasses	07
I.2.1. Définition	07
I.2.2.Imprégnation des biomasses par des agents antiseptiques ($ZnCl_2$, $AgNO_3$)	08
I.3.Carbons activés	08
I. 3.1. Généralités sur les carbones activés	08
I. 3.2. Les différents types de charbon actif	09
I.3.2.1.Charbon actif en poudre (CAP)	09
I.3.2.2. Charbon actif granulé (CAG)	09
I.3.2.3. Charbon actif extrudé	09
I.3.3.Les domaines d'application	09
I. 3.3.1.Filtration	09
I.3.3.2.Médecine	10
I.3.3.3.Agroalimentaire	10
I.3.3.4.Industrie chimique	10
I.3.3.5.Chimie et pétrochimie	11
I.3.3.6.Autres	11
I.3.4. Fabrication de charbon actif	11
I.3.4.1. Etape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse)	12
I.3.4.2.Les Procédés d'activation	13
I.3.4.2.1. Activation physique	13
I.3.4.2.2. Activation chimique	14
I. 4. Adsorption	14
I.4.1. Généralités sur l'adsorption	14
I.4.2. Types d'adsorption	14
I.4.2.1. L'adsorption physique	15
I.4.2.2. L'adsorption chimique	16
I.4.3. Le mécanisme d'adsorption	16
I.4.4. Les facteurs influençant l'adsorption	17

I.4.4.1. La Température	17
I.4.4.2. La Concentration	17
I.4.4.3. Nature de l'adsorbant	17
I.4.4.4. Nature d'adsorbât	18
I.4.4.5. Polarité	18
I.4.4.6. Surface spécifique	18
I.4.4.7. Le pH	18
I.4.5. Isotherme d'adsorption	18
I.4.5.1 Classification des isothermes d'adsorption	19
I.4.5.1.1. Classe L	19
I.4.5.1.2. Classe S	20
I.4.5.1.3. Classe H	20
I.4.5.1.4. Classe C	20
I.4.6.2. Modélisation de l'équation d'adsorption	21
I.4.6.2.1. Modèle de Langmuir (1916)	21
I.4.6.2.2. Modèle de Freundlich	22
Chapitre II : Préparation des carbones activés par activation avec le chlorure de zinc et leur caractérisation texturale et de chimie de surface	
II.1. Fabrication des carbones activés	25
II.1.1. Préparation de la biomasse	25
II.1.2. Activation avec le chlorure de zinc	25
II.2.2. Caractérisation chimique des carbones activés	26
II.2.2.1. Détermination de pH des carbones activés	26
II.2.2.2. Détermination du pH de point charge nulle	26
II.2.2.3. La neutralisation (titrage de Boehm)	27
II.2.3. Caractérisation texturale	29
II.2.3.1. Détermination de l'indice d'iode	29
II.2.3.2. Détermination de l'indice de bleu de méthylène (BM)	30
II.2.3.3. Etudes par spectroscopie infrarouge (IRTF)	32
II.2.3.3.1. Technique expérimental	32
II.2.3.4 Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)	33
Chapitre III : Adsorption de colorant méthylorange sur les carbones activés étudiés	
III .1. Préparation de la solution méthylorange	36
III.1.1. Établissement de la courbe d'étalonnage	36
III.1.2. Protocole expérimental d'adsorption	37
III.2. L'étude de l'influence des quelques paramètres d'adsorption de méthylorange sur les carbones activé	38
III.2.1. Influence de la concentration initiale du méthylorange sur l'adsorption	38
III.2.2.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	39
III.2.2.1.1. Modèle de Langmuir	39
III.2.2.1.2. Modèle de Freundlich	40
III.2.3. Influence de temps de contact sur adsorption de méthylorange	42
III.2.3.1. Cinétique d'adsorption	43
III.2.3.1.1. Modèle du pseudo – premier ordre	43
III.2.3.1.2. Modèle du pseudo deuxième ordre	44
III.2.3.1.3. Modèle de diffusion intra particulaire	46
CONCLUSIONS	49
Références	50

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique	
Figure I.1 : Les différentes types de charbon actif	09
Figure I.2: Les étapes de fabrication du charbon actif	12
Figure I.3:Schéma de l'adsorption physique	15
Figure.I.4: Le mécanisme d'adsorption	17
Figure I.5 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption	21
Chapitre II : Préparation des carbones activés par activation avec le chlorure de zinc et leur caractérisation texturale et de chimie de surface	
FigureII.1 :Evolution du pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$	27
Figure.II.2 : la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène (BM).	31
Figure II.3 : Spectres de IRTF de charbons actifs	32
Figure II.4 : pertes de masse (mg) en fonction de la température (°C) obtenue par ATG pour les charbons actifs CAP30 et CAP150.	34
Chapitre III : Adsorption de colorant méthylorange sur les carbones activés étudiés	
Figure.III.1 : Courbe d'étalonnage de méthylorange	37
Figure.III.2 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de méthylorange	39
Figure.III.3: Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthylorange sur CAP_S .	40
Figure.III.4: Linéarisations de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange sur CAP_S	41
Figure.III.5 : Cinétique de l'adsorption du méthylorange sur les CAPS	42
Figure.III.6 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre	43
Figure.III.7: Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de méthylorange sur les différents carbones activés	44
Figure.III.8: Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre	45
Figure.III.9: Cinétique adsorption de pseudo deuxième-ordre de méthylorange sur les différent carbons actives	46
Figure.III.10 : Graphiques de la cinétique d'adsorption du méthylorange suivant un modèle de diffusion intraparticulaire pour les carbones activés étudiés (CAPs)	47

Liste de tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique	
Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	05
Chapitre II : Préparation des carbones activés par activation avec le chlorure de zinc et leur caractérisation texturale et de chimie de surface	
Tableau II.1: Rapports d'imprégnation de la biomasse (matière végétale)	25
Tableau. II.2 : Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés	28
Tableau II.3 : Propriété physicochimique du bleu de méthylène	30
Tableau II.4: Caractérisations texturales des carbones activés.	31
Tableau II.5: Bandes infrarouges observées dans les spectres IR TF des CAPs.	33
Chapitre III : Adsorption de colorant méthylorange sur les carbones activés étudiés	
Tableau III.1: Propriété physique et chimique du méthylorange	36
Tableau III.2. : Paramètre de Langmuir et Freundlich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption de méthylorange sur CAPs	41
Tableau III.3: Comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, et de diffusion intra articulaire et les valeurs de $Q_e(\text{mg. g}^{-1})$ théoriques et expérimentales obtenues pour les différents carbones activé	48

Nomenclature

Abs : Absorbance

ATG : Thermogravimétrie

BM : Bleu de méthylène

CA : Charbons actifs

CAP : Charbon actif en poudre

CAPs : Charbons actifs préparés en poudres

CAG : Charbon actif granulé

COV : Composés organiques volatils

pH_{PZC} : pH de point de charge nulle

MO : Méthylorange.

IR TF : Infrarouge de transformer de Fourier

UV-Visible : Ultraviolet

Introduction

Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement mais affectent beaucoup les cycles biologiques[1]. Ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [2, 3]. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer les effets néfastes des effluents rejetés, les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables, l'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux [4, 8].

Les propriétés des charbons actifs dépendent du processus d'activation et de la nature des matériaux sources. De plus, dans les deux processus d'activation physique et chimique, la connaissance des différentes variables est très importante dans le développement de la porosité des carbones activés. Les capacités d'adsorption élevées des charbons actifs sont liées à des propriétés telles que la surface, le volume des pores et la porosité.

Actuellement, l'adsorption sur charbon actif est largement appliquée pour l'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses. Cette technique économique et facile à mettre en œuvre, offre la possibilité de réutiliser les déchets agricoles et préserver par conséquent l'environnement. Différentes études ont été consacrées à la production des charbons actifs à partir de résidus lignocellulosiques : graine de palmier dattier [9], coquille d'abricot [10], cosse d'haricot [11], cosse de riz [12], noyau de cerise [13], de noix de coco [14], les noyaux d'olives [15] et marc de café [16].

La recherche s'est concentrée sur l'utilisation d'adsorbants à faible coût, disponibles adsorbants locaux, biodégradables, issus de sources naturelles. Le charbon actif synthétisé à partir de déchets agricoles est largement utilisé depuis de nombreuses années. En raison de sa structure poreuse, il est utilisé comme adsorbant pour traiter les eaux usées colorées, il est très important qu'ils aient une grande surface spécifique et une forte capacité d'adsorption.

Le but de notre recherches est de préparer des charbons actifs à partir de la biomasse végétale de caroube pour obtenir des adsorbants adaptés au traitement des eaux, en particulier pour la décoloration des eaux usées de l'industrie textile.

Le premier chapitre de cette mémoire présente une étude bibliographique sur les colorants, les biomasses, les carbones activés et le processus d'adsorption.

Dans le deuxième chapitre de ce travail, nous présenterons d'abord le procédé de production de charbon actif par l'activation chimique avec le chlorure de zinc suivi d'une caractérisation chimique et texturale des surfaces de différents charbons actifs fabriqués.

Dans le deuxième chapitre nous présentons l'étude paramétrique de l'adsorption de colorant anionique (méthylorange) sur le charbon actif : étude des isothermes et des cinétiques d'adsorption.

Nous terminons par une conclusion générale mentionnant les résultats obtenus bien discutés.

Chapitre I : Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Les colorants

I.1.1. Généralités sur les colorants

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite (forme un mélange homogène) et modifie sa couleur. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires,..etc

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués pratiquement dans toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [17].

I.1.2. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [18].

I.1.2.1. Classification chimique

Les colorants sont divisés en plusieurs familles, selon la nature chimique des chromophores présents. Parmi ces familles, on peut citer les colorants azoïques qui présentent une large gamme de couleurs et sont très utilisés, les colorants anthraquinoniques, les colorants de la famille du triphénylméthane et les colorants indigoïd [19].

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [20].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électron

I.1.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [21].

I.1.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates permettant leur solubilisation dans l'eau, ils sont ainsi dénommés acides parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [22].

I.1.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des

nuances très vives et résistantes. Ils appartiennent à des classes différentes telles que les azoïques [20].

I.1.3 Toxicité des colorants pour l'environnement

Les colorants sont des composés difficiles à décomposer naturellement par les micro-organismes, ils restent donc dangereux pour l'environnement.

I.1.3.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs, ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [23].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [24].

La granulomatosse pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [25].

I.1.3.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [26]. Les données bibliographiques ont mentionné que :

- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/L et 20mg/L respectivement.

- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement.
- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg. L⁻¹.
- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique, est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyne Black (32,8%) est pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan (3,18%). Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [27].

I.1.3.3. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation, les impuretés des fibres naturelles et matières associées [28].

I.2. Biomasses

I.2.1. Définition

La biomasse est le terme utilisé pour décrire l'ensemble des êtres vivants (végétal ou animal). Elle peut être employée comme combustible solide, ou être convertie en formes liquides ou gazeuses pour la production de l'électricité, de la chaleur, des produits chimiques ou des carburants. La biomasse lignocellulosique présente une des ressources renouvelables les plus abondantes sur terre. L'homme, pendant des milliers d'années, à exploité la biomasse pour extraire de l'énergie [29].

Le charbon actif végétal est obtenu par pyrolyse de différents composés: noix de coco, noyaux de fruits, bois, par le processus de carbonisation qui se réalise à température élevée en absence de l'oxygène et la présence d'un flux de gaz inerte, ce processus est suivi d'une activation en présence d'un agent actif pour que la surface d'adsorption du charbon soit augmentée. Les chercheurs caractérisent les divers types de biomasse de différentes manières, on constate alors quelques types principaux : plantes de type bois, plantes herbacées et plantes aquatiques. La catégorie des plantes herbacées peut encore être divisée en deux types (sèche et humide) [30].

I.2.2. Imprégnation des biomasses par des agents antiseptiques ($ZnCl_2$, $AgNO_3$)

La matière première est imprégnée avec des sels de métaux et mis sous forme de pâte puis ce mélange est agité pour une homogénéisation. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation ; plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Il existe plusieurs types d'imprégnations qui sont l'imprégnation à pression atmosphérique, l'imprégnation sous vide et l'imprégnation sous vide avec agitation qui ont chacune ses avantages et ses inconvénients compte tenu des critères choisis et des paramètres désirés. Après la carbonisation totale des échantillons des biomasses imprégnées de chlorure de zinc ont été diluées avec l'acide chlorhydrique à 20% sur un thermostat agitateur à 90°C jusqu'à la dissolution totale. Après agitation le mélange est refroidi, filtré, puis lavé avec de l'eau distillée. Les biomasses imprégnées avec du nitrate d'argent ont ensuite été traitées avec HNO_3 à la concentration de 20% et est agité à 90°C [31] jusqu'à la dissolution totale. Après agitation, le mélange est refroidi, filtré, puis lavé soigneusement avec de l'eau distillée.

I.3. Carbones activés

I. 3.1. Généralités sur les carbones activés

Le charbon actif (CA), également appelé (charbon activé) « activated charcoal » est de loin l'adsorbant utilisé et fabriqué de façon préférentielle dans l'industrie pour la dépollution d'effluents. Brièvement un charbon activé est un matériel solide résistant aux hautes températures. Il est constitué d'un matériau carboné essentiellement amorphe, doté d'une porosité très développée avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface. Il est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine végétale,

animale ou minérale carbonisé, puis activé soit sous forme de poudre (pulvérulente), soit sous forme de grain (granulaire) [33].

I. 3.2. Les différents types de charbon actif

Les types du charbon actif les plus utilisés sont :

I.3.2. 1. Charbon actif en poudre (CAP)

Des particules avec une taille de moins de 0,18 mm. Il est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux. Il est 2 à 3 fois moins cher que le (CAG) [34].

I.3.2.2. Charbon actif granulé (CAG)

Des particules de forme irrégulière de taille allant de 0,2 mm à 5 mm. Il est utilisé pour des applications en phase liquide (le traitement des eaux) et gazeuse. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée, avec une grande capacité d'adsorption [34].

I.3.2.3. Charbon actif extrudé

De forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, et de sa faible teneur en poussière [34].



Figure I.1 : Les différents types de charbon actif [34]

I.3.3. Les domaines d'application

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés :

I.3.3.1. Filtration

- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés

organiques, tels que les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial.

- Masques à gaz.
- Filtres à cigarettes.
- Egalement utilisé pour filtrer les polluants organiques.

I.3.3.2. Médecine

- Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.
- Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.
- Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol.
- Traitement de l'intoxication alimentaire.
- Antidote en cas d'intoxication par médicaments, produits chimiques, métaux lourds, détergents, solvants organiques [35].
- Chélateur dans un grand nombre d'intoxications.
- Dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation.

I.3.3.3. Agroalimentaire

- * Décoloration des eaux et autres liquides alimentaires tels que les boissons gazeuses.
- * Décoloration des édulcorants (glucose, saccharose), des acides organiques issus de procédés fermentaires, des acides aminés et des vitamines.
- * Purification des huiles végétales et animales.
- * Abattement de toxines dans les jus de fruits.
- * Détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de raisin noir.
- * Décoloration du sucre.

I.3.3.4. Industrie chimique

- * Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- * Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif).
- * Élimination des hydrocarbures dans l'eau.
- * Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- * Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).
- * Traitement des effluents liquides.
- * Traitements des gaz (composés organiques volatils COV) [36].

I.3.3.5. Chimie et pétrochimie

Le charbon actif est utilisé pour la purification de produits chimiques (organiques et minéraux...), la désulfuration du gaz naturel et des hydrocarbures. Le charbon actif utilisé comme support de catalyseur devient de plus en plus répandu dans ce domaine. Pour ce type d'application, le charbon actif doit avoir une forte résistance mécanique.

I.3.3.6. Autres

La force d'adsorption du charbon actif le rend intéressant pour purifier de nombreux produits pharmaceutiques (antibiotiques, vitamines, paracétamol...). Il est aussi largement utilisé dans l'exploitation minière pour la récupération d'or. L'utilisation du charbon actif facilite grandement l'extraction d'or quand sa teneur est faible (quelques ppm). Pendant la première guerre mondiale, le charbon actif était utilisé dans les masques à gaz. Aujourd'hui, la prolifération récente des armes chimiques entraîne le recours massif au charbon actif dans les équipements de protection.

I.3.4. Fabrication de charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évolue tout au long des processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en nombre restreint) et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire. En conséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation les goudrons et autres matières carbonées désorganisées issues de la décomposition du composé organique qui obstruent les pores. La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » poly aromatiques appelés Unités Structurales de Base (USB). Comme l'ordre dans lequel les feuillets sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite, on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau [37].

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure I.2). La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie ; fraction en poudre et

fraction en granulés ; ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant.

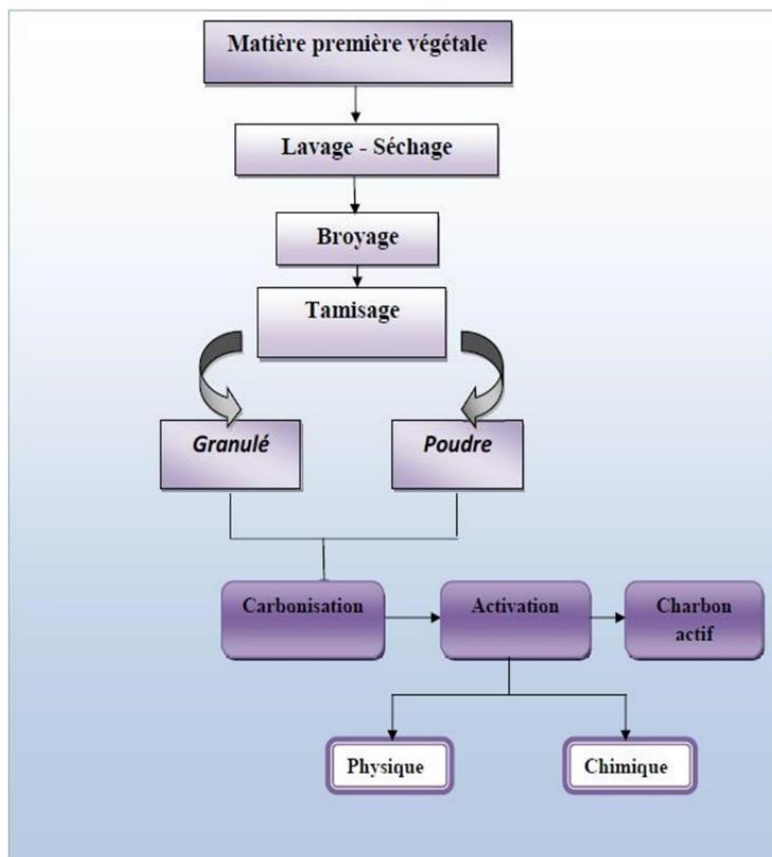


Figure I.2: Les étapes de fabrication du charbon actif

I.3.4.1. Etape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse)

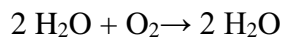
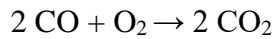
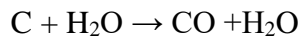
Cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé qui est la première étape pour faire du charbon actif.

Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique : c'est une matière qui présente une infinité de pores (quelques angströms) obstrués. Pour être transformée en charbon activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques. Pour cela, on chauffe à haute température (300 °C) dans un four rotatif ou vertical [38].

L'étape d'activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce selon deux procédés distincts : l'activation physique : le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600 °C pendant 6 à 8 heures.

L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750-1000 °C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde

de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions [38]:



La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est moins dense elle crée ainsi des tunnels, développant la microporosité. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisât reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine.

I.3.4.2. Les Procédés d'activation

L'activation d'un tel charbon actif peut être effectuée par deux méthodes différentes: activation chimique et activation physique, la différence entre eux est principalement dans le procédé et les agents d'activations utilisées [39].

I.3.4.2.1. Activation physique

Ce procédé consiste en l'activation du matériau précurseur qui a été précédemment carbonisé en utilisant des températures élevées, Les échantillons sont activés entre 800-1100 °C sous atmosphère oxydante, principalement dioxyde de carbone et /ou vapeur d'eau. La commande soignée du procédé de déplacement d'atome de carbone par la gazéification dans le dioxyde de carbone ou vapeur d'eau, habituellement nommée degré de consommation permet le choix des caractéristiques d'adsorption d'un charbon actif [39].

I.3.4.2.2. Activation chimique

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc (interdit pour les applications agroalimentaires), sels de cuivre, potasse..... Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis ce mélange est chauffé. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules.

Le diamètre des pores dépend également des pores existant dans la matière première utilisée. Les coques de noix de coco et les bois très denses donnent des micropores (< 2 nm), les bois moyens à blanc donnent des mésopores (entre 2 et 50 nm) ou des macropores (> 50 nm) [38].

I .4. Adsorption

I.4.1. Généralités sur l'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides de fixer sur leur surface certaine substance qui s'adsorbe [40]. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbât que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant [41].

Les interactions entre adsorbant et adsorbât sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible on parle alors de physisorption par opposition à la chimisorption phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbât à l'adsorbant [40].

I.4.2. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classé en deux familles :

I.4.2.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible [42]. L'adsorption se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals [43], sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouche. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile

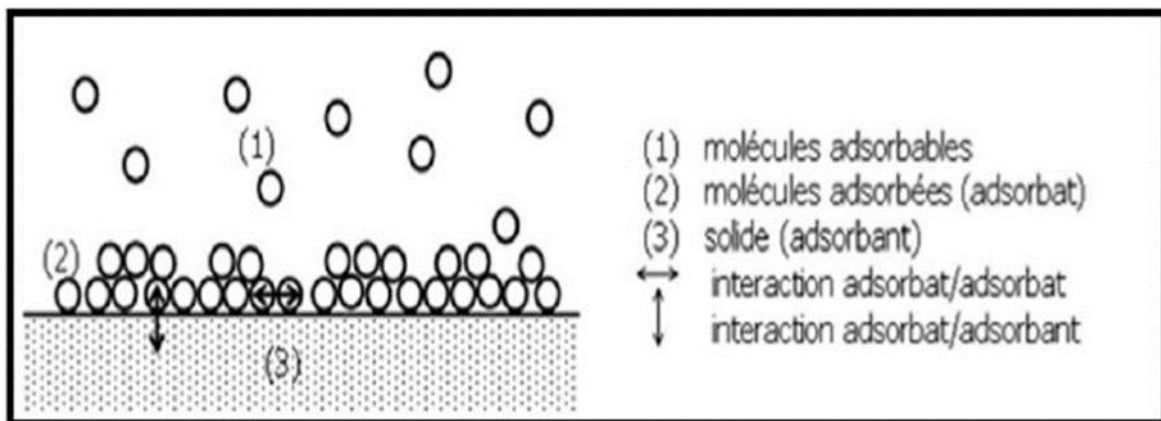


Figure I.3: Schéma de l'adsorption physique [44]

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent l'interaction adsorbat/adsorbat. La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la distribution de la taille moyenne des pores grâce à des critères [45].

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole .
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.

- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption physique est complètement réversible.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

I.4.2.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol^{-1} [42]. La chimisorption est généralement produisant une modification des molécules adsorbées, ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [46]. La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- Le non réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.
- L'adsorption chimique est caractérisée par la rupture et la création de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

I.4.3. Le mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant. Ce processus se déroule en trois étapes (Figure.I.4) :

1- Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide.

2- Diffusion interne : les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.

3- Réaction d'adsorption : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide [47]. La figure suivante représente le mécanisme d'adsorption.

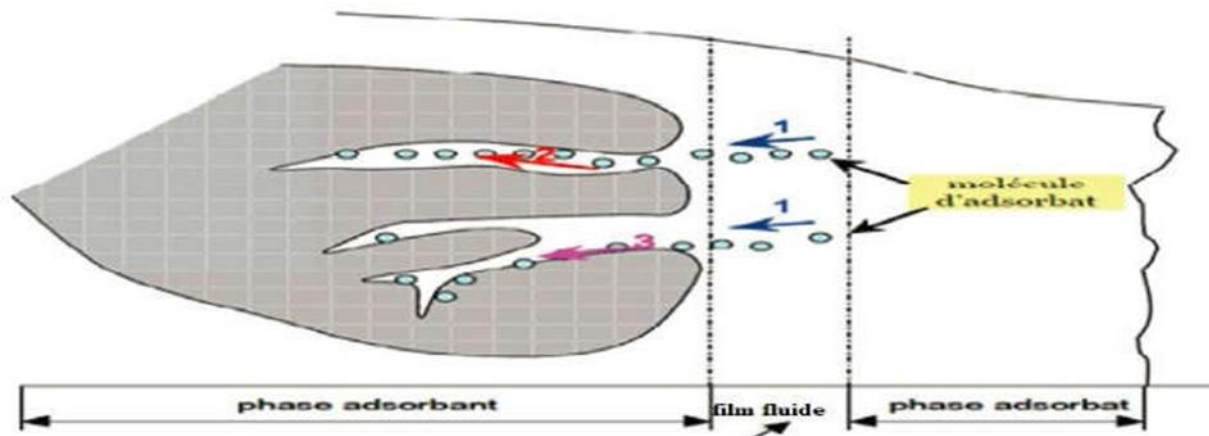


Figure.I.4: Le mécanisme d'adsorption [47]

I.4.4. Les facteurs influençant l'adsorption

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physicochimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes [48].

I.4.4.1. La Température

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid.

I.4.4.2. La Concentration

Plus la concentration du substrat est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante [49].

I.4.4.3. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les

capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée [48].

I.4.4.4. Nature d'adsorbât

Moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée. L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues. La porosité est liée à la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [50].

I.4.4.5. Polarité

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), donc un soluté aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués [51,52]. Est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux) elle par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [50].

I.4.4.6. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [48].

I.4.4.7. Le pH

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 [53].

I.4.5. Isotherme d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e [54].

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des

volumes d'eau à traiter et après un temps de contact donné, on peut mesurer la concentration résiduelle de soluté en solution [54].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation

$$q_e = (C_0 - C_e) * v/m \dots \dots \dots (I.1)$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg)

$$X = (C_0 - C_e) \cdot V \dots \dots \dots (I.2)$$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [54].

1.4.5.1 Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition constante). La figure (I.5) présente cette classification [55].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

1.4.5.1.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand

les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [55].

I.4.5.1.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [55].

I.4.5.1.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [55].

I.4.5.1.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [55].

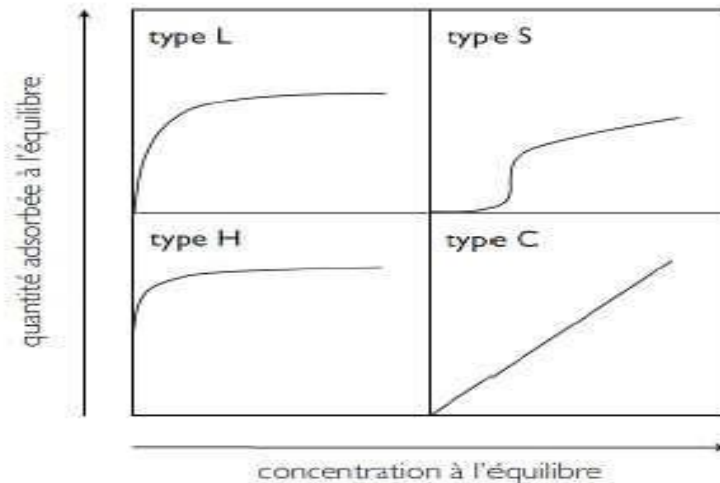


Figure I.5 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption [56]

I.4.6.2. Modélisation de l'équation d'adsorption

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés. Les plus utilisés sont les suivants :

I.4.6.2.1. Modèle de Langmuir (1916)

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [57]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [58] :

- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène).
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée (l'adsorption est monocouche).
- Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q = q_m \times [K \times C_e / (1 + K \times C_e)]$$

Avec :

q : la quantité adsorbée est liée à la capacité maximale

q_m : la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche

K : la constante de l'équilibre d'adsorption (L/ mg)

C_e : la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$1/q = [(1/q_m \times K) \times (1/C_e)] + (1/q_m)$$

En portant $1/q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $(1/q_m \times K)$ et d'ordonnée à l'origine : $1/q_m$ ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre q_m et K .

On peut également déduire q_m à partir de la courbe expérimentale représentée par $q = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'isotherme d'adsorption. Ce pendant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation.

I.4.6.2.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption dans des systèmes aqueux. Elle ne repose sur aucune base théorique, on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents). Il est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et $1/n$). Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [59]. Elle repose sur l'équation empirique suivante :

$$q = K_f \times C_e^{1/n}$$

q : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g) ;

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L)

K_f : constante de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant

$1/n$: l'affinité du soluté pour l'adsorbant ; constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques ($n < 1$).

Cette relation, proposée par Baedeker (1859) et par Kuster (1894) est généralement appelée équation de Freundlich (1909) qui le premier à l'étudier et l'appliquer. La constante n est toujours inférieur à 1, elle est souvent de l'ordre de 0,3 – 0,5. $1/n > 1$ on a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$ on a une faible adsorption. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln q = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

En traçant $\ln q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

Chapitre II : Préparation des carbones activés
par activation avec le chlorure de zinc et leur
caractérisation texturale et de chimie de
surface

Chapitre II : Préparation des carbones activés par activation avec le chlorure de zinc et leur caractérisation texturale et de chimie de surface

II.1. Fabrication des carbones activés

II.1.1. Préparation de la biomasse

La matière végétale (la biomasse) caroube « ceratonia siliqua » a été préalablement lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire. La matière brute a été séchée pendant 24 heures à une température de 110 °C dans une étuve. Puis broyée et tamisée à une granulométrie inférieure à 0.8 mm, et lavée encore pour plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles nous terminons, par le séchage de l'échantillon à 110°C pendant 24 h à l'étuve avant de subir une activation.

II.1.2. Activation avec le chlorure de zinc

Le sel de métal (chlorure de zinc) utilisé est disponible et de propriété antiseptique. Ce dernier a été cité plusieurs fois en littérature pour l'activation des charbons actifs. Pour l'activation avec $ZnCl_2$, 20 g de chaque échantillon brut ont été dispersés dans 100 ml d'une solution de chlorure de zinc à 20 °C pendant 24 heures (Tableau II.1). Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C. 20 g de chaque échantillon activé par $ZnCl_2$ sont mis dans un four à calcination, à 450 °C pendant une heure (1 h). Le produit obtenu est lavé avec de l'eau bouillante plusieurs fois. Les produits sont ensuite séchés à 110 °C, broyés, puis tamisés et conservés à l'abri de toutes contaminations. Les échantillons obtenus sont notés : CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150.

Tableau II.1: Rapports d'imprégnation de la biomasse (matière végétale)

CAP_S	Rapports d'imprégnation
CAP30	6/20g
CAP60	12g/20g
CAP100	20g/20g
CAP150	30g/20g

II.2.2. Caractérisation chimique des carbones activés

II.2.2.1. Détermination de pH des carbones activés

Le pH de chaque carbone activé a été mesuré dans une suspension d'eau distillée de .25 ml et de 0,125g d'adsorbant après agitation pendant 24 h puis chauffage à (90 °C) et refroidissement à la température ambiante. Le pH des carbones activés (CAPs) obtenus sont reportés dans le Tableau II.1.

II.2.2.2. Détermination du pH de point charge nulle

Le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre [60].

-HCl (0,1M; 0,01M)

-NaOH (0,1 M; 0,01 M).

-NaCl (0,01N)

Méthode expérimental

Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) de chacun des adsorbants (CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150) a été déterminé comme suit. Des solutions de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl (25 ml) placées dans des erlenmeyers distincts ont été ajustées respectivement aux pH de 2, 4, 6, 8, 10 et 12, par ajout de HCl (0,1M, 0,01M) ou de NaOH(0,1M, 0,01M). Ensuite 0,075g d'adsorbant (CAP) a été ajouté à chaque solution et agité pendant 48 h à 25 °C.

Le pH final de chaque solution a ensuite été déterminé graphiquement , le pH_{PZC} est le point où la courbe pH_{finale} en fonction de $pH_{initial}$ intercepte la ligne droite $pH_{finale} = pH_{initial}$, les graphiques de $pH_{finale} = pH_{initial}$ à chacun des carbone activés (CAP30,CAP60, CAP100 et CAP150) et traverser avec la ligne droite $pH_{finale} = pH_{initial}$.

Le pH_{PZC} des carbones activés (CAPs) obtenus sont reportés dans le Tableau II.1.

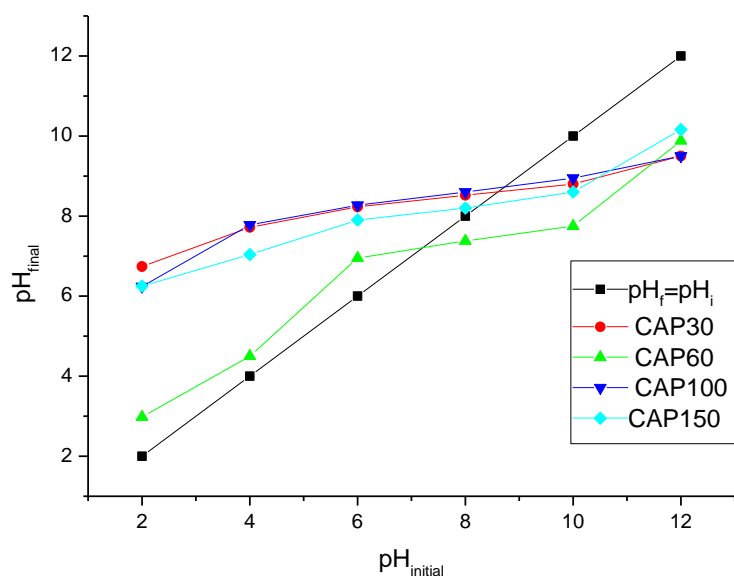


Figure.II.1: Evolution du pH_{finale} en fonction du $pH_{initial}$

II.2.2.3. La neutralisation (titrage de Boehm)

La méthode de Boehm (1966) permet une évaluation quantitative des fonctions acides et basiques de surface du charbon actif. Les groupements basiques sont dosés dans leur globalité, les groupements acides sont dosés séparément en utilisant des bases de force croissant.

Une masse de 0,075g de chaque charbon actif est mis en contact avec 25ml de chacune des solutions aqueuses de NaOH et HCl à 0,01M. Chaque solution est agitée pendant 48h afin de s'assurer qu'un maximum de groupement de surface de charbon actif a réagi. Ensuite, les différents solutions ont été filtrés, puis 10ml du filtrat a été prélevée de chacune des solutions pour le dosage. La solution basique est dosée par l'acide chlorhydrique à 0,01 M et la solution acide est dosée par la soude à 0,01 M

Tableau. II.2 : Caractéristiques chimiques de surface des carbones activés

Échantillon	CAP 30	CAP60	CAP100	CAP150
Groupes basiques (eq-g/g)	0,606	0,609	0,61	0,62
Groupes acides (eq-g/g)	0,12	0,159	0,18	0,216
pH _{pzc}	8,55	7,15	7,44	8,19
pH	7,75	7,30	7,48	7,56

Les résultats obtenus sont représentés sur le Tableau II.1 qui montre la courbe de pH_{final} en fonction de pH_{initial} pour chaque échantillon de charbon actif à partir duquel des pH_{pzc} sont déduits.

Les valeurs de pH_{pzc} des CAP30 (8,55), CAP60 (7,15), CAP100(7,44) et CAP150 (8,19) sont très élevées. La valeur de pH_{pzc} pour CAP30 (8,55) est plus grande que celle des autres carbons actifs. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} ou supérieur au pH_{pzc}

La surface est chargée négativement. Comme le pH de la solution est égal à 4 qu'est inférieur aux pH_{pzc} de tous les carbones activés fabriqués, donc la surface de tous ces derniers est chargée positivement.

Le favori d'adsorption est l'espèce cationique pour l'interconnexion électronique haute puissance entre espèce adsorbant négative et espèce adsorbant positive.

D'après, les résultats exprimés en g^{-1} de matériau, de titrage de Boehm (Tableau II.2), nous constatons qu'une basicité de surface est très élevée (supérieure à 0,6 dans tous les types de CAPs), contrairement à l'acidité de surface qui est très faible (inférieure à 0,2 dans tous les types de carbone), carbones actives. En concluons que la majorité des groupements fonctionnels de la surface des adsorbants sont de caractères légèrement basique pour CAPs (CAP30, CAP60 et CAP100) et CAP150. On observe que la teneur en groupes basiques augmente avec le rapport d'imprégnation légèrement par contre le teneur en groupes acides augmentes fortement.

II.2.3. Caractérisation texturale

II.2.3.1. Détermination de l'indice d'iode

Le test d'indice d'iode a pour but de déterminer la capacité du charbon actif à adsorber les petites molécules, il caractérise les micropores accessibles aux petites particules. Pour déterminer l'indice d'iode de chaque carbone activé, il faut :

Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5%.

Une solution d'iode (0,1N).

Une solution de thiosulfate de sodium de concentration (0,1N).

Protocole expérimental

Dans un bécher de 100 ml, on introduit 0,1g de chaque charbon actif, on ajoute 10 ml de HCl. Après agitation, le mélange est exposé à l'abri de la lumière (l'obscurité) pendant 1min, puis on ajoute à l'aide d'une pipette de 25mL de la solution d'iode à 0,1N et on agite pendant 1min avant d'être filtré. Un volume de 12,5mL du filtrat est prélevé et mis dans un erlenmeyer. Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1N est ajoutée dans l'erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'à la discoloration totale de la solution. On utilise 1mL de l'empois d'amidon comme indicateur coloré. Enfin, on calcule la molarité du filtrat à partir de l'équation suivante:

$$I(I_2) = ((V_1 - V_2) \cdot N \cdot 126,93) / m$$

$V_1 - V_2$: différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (ml de thiosulfate de sodium 0,1N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/L).

m : la masse atomique d'iode

Les résultats obtenus sur nos différents carbones activés, pour la détermination de l'indice d'iode sont rassemblés dans le Tableau.II.3.

Après avoir comparé les résultats des carbones activés produits à partir de la biomasse (caroube) et les résultats d'autres études externes, concernant la biomasse nous constatons que ces carbones activés ont la plus grande microporosité par rapport aux d'autres études.

Les résultats obtenus par la détermination des indices d'iode montrent que l'indice le plus élevé pour les charbons actifs a été obtenu pour CAP150 avec 939,282 mg/g, ce qui montre que l'activation chimique telle qu'elle est appliquée aux biomasses permet d'obtenir des matériaux de porosité bien développée et possèdent une microporosité élevée.

II.2.3.2. Détermination de l'indice de bleu de méthylène (BM)

A l'issue de chaque expérience d'adsorption, l'adsorbant a été éliminé par filtration sur entonnoir Büchner. Ensuite le filtrat obtenu a été analysé par spectrophotométrie UV-visible en surveillant les changements d'absorbance à $\lambda_{max} = 664$ nm pour le BM. La quantité adsorbée est calculée en utilisant la formule suivante [61] :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_e) \cdot V/m$$

Où :

Q_{ads} : quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : volume de la solution en (L).

C_0 et C_e : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/L).

m : masse de l'adsorbant en (g).

Tableau II.3 : Propriété physicochimique du bleu de méthylène

Nom Usuel	Formule chimique	Masse moléculaire	Solubilité dans l'eau	λ_{mx} (nm)
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	319.86 g.mol ⁻¹	Elevée	464 nm

Préparation de solution mère de bleu de méthylène :

À l'aide d'une balance analytique et une spatule, on pèse 0,6 mg du BM et on met cette quantité dans une fiole jaugée (500 ml), on ajoute l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge.

Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

on prépare 8 échantillons d'une solution de BM de concentration (10mg/L) ;(20mg/L); (40mg/L); (60mg/L); (80mg/L) et (100mg/L) dans un volume de 25ml.

Les absorbances des solutions de bleu de methylene précédemment préparées sont mesurées à 664 nm.

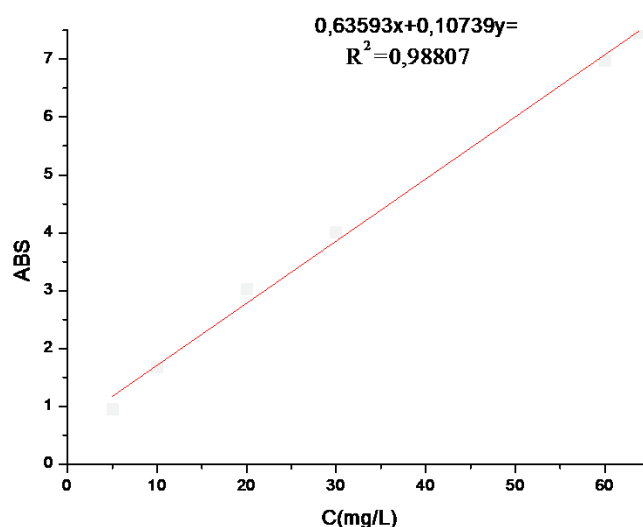


Figure.II.2 : la courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène (BM).

Protocole expérimental

On pèse 0,075g de carbon actif de chaque type et on le mettre mis en contact avec 25mL de solution de bleu methylene de concentration (1200 mg/L). Les mélanges sont agités pendant 4h à une temperature ambiantes, après la filtration des mélanges, on mesure l'absorbance des filtrats pour les différents l'adsorbats.

Tableau II.4: Caractérisations texturales des carbones activés.

Carbones activés CAPs	Caractérisation par BM		Indice d'iode ($mg.g^{-1}$)
	$Q_{m,BM}(mg.g^{-1})$	Aire de la surface S_{BM} ($m^2.g^{-1}$)	
CAP30	285,536	553,815	718,888
CAP60	286,75	556,169	850,431
CAP100	286,764	556,497	913,896
CAP150	287,642	558,548	939,282

De manière générale, la quantité d'adsorption de BM sur les carbones activés (obtenus par activation avec $ZnCl_2$), augmente légèrement en fonction de rapport d'imprégnation.

Jusqu'à une valeur plus grande de 287,642 mg/g pour CAP150. Cette indice est un critère qui détermine la valeur de mésopores et de macropores nécessaires pour l'adsorption des molécules de taille moyenne.

Dans le cas de l'activation par $ZnCl_2$, l'aire de la surface augmente légèrement en fonction du rapport d'imprégnation et la plus grande surface S_{BM} est de CAP150 (558,548 $m^2 \cdot g^{-1}$).

Cette indice est un critère qui détermine la valeur de mésopores et ou les macro pores nécessaires pour l'adsorption des molécules de taille moyenne.

Dans le cas de l'activation par $Zn Cl_2$, la surface augmente à mesure que rapport d'imprégnation et la plus grande surface S_{BM} est de CAP150 (558,548 $m^2 g^{-1}$).

II.2.3.3. Etudes par spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge a souvent été utilisée dans l'étude des surfaces, surtout dans l'objectif de déterminer les groupements superficiels ou l'acidobasicité des surfaces de différents matériaux [29].

Nousregistrons les spectres de l'analyse spectroscopique infrarouge dans l'intervalle de nombre d'onde de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

II.2.3.3.1. Technique expérimental

On prépare des mélanges (99 mg de KBr + 1 mg échantillon de charbon actif), sous forme des pastilles pour l'analyse IRTF.

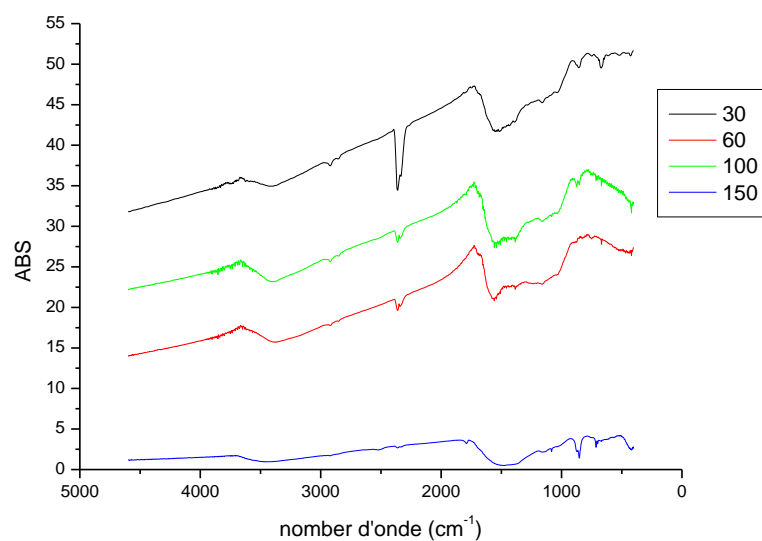


Figure II.3 : Spectres de IRTF de charbons actifs

Les spectres infrarouges des carbones actives (CAPS) sont représentés sur la figure II.4.

Les bandes les plus intenses sont reportées dans le tableau II.4. Le large bande d'adsorption 3657.26-3309.11 cm^{-1} avec un maximum vers 3425.28 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles (de carboxyles, phénols ou alcools).

Les spectres de IRTF des carbones actives CAP30 et CAP60 mentionnent une bande d'adsorption à 2910.13 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation des C-H aliphatiques, dans les groupes méthoxyles aromatiques.

Les deux bandes 862.12 et 744.47 cm^{-1} sont dues au mode de déformation hors du plan de C-H dans des cycles aromatiques différemment substitués.

La petite bande vers 1731.95 cm^{-1} est habituellement attribuée aux vibrations (élongation C=O des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques

Les bandes vers 1500 cm^{-1} sont habituellement attribuées à la déformation dans le plan.

La bande la plus intense à 1687.59 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de déformation dans le plan de la liaison C=N.

Tableau II.5: Bandes infrarouges observées dans les spectres IR TF des CAPS

Position de bande(cm^{-1})	Attribution
862.12 et 744.47	C-H ; déformation hors du plan
1085.84	C-C ;élongation (alcane)
1382.86	CH ₃ ; déformation dans le plan symétrique
1423.63	CH ₂ ; déformation dans le plan (cisaillement)
1512.08-1583.44	N-H ; déformation dans le plan
1631.66	C=N ;élongation
1747.38	C=O ;élongation
2929.66	C-H ;élongation
3107.108-3292.84	N-H ;élongation
3425	O-H ; phénolique ou alcool

II.2.3.4 Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de détecter l'effet du rapport d'imprégnation de $ZnCl_2$ utilisé pour l'activation chimique sur la perte de masse, les échantillons de charbon actif à base de la biomasse caroubier de CAP30 et CAP150 ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG).

Nous mettons ~ 40mg de l'échantillon et nous le chauffons à partir de la température ambiante à 800°C avec une vitesse de chauffage de 10° cm^{-1} .

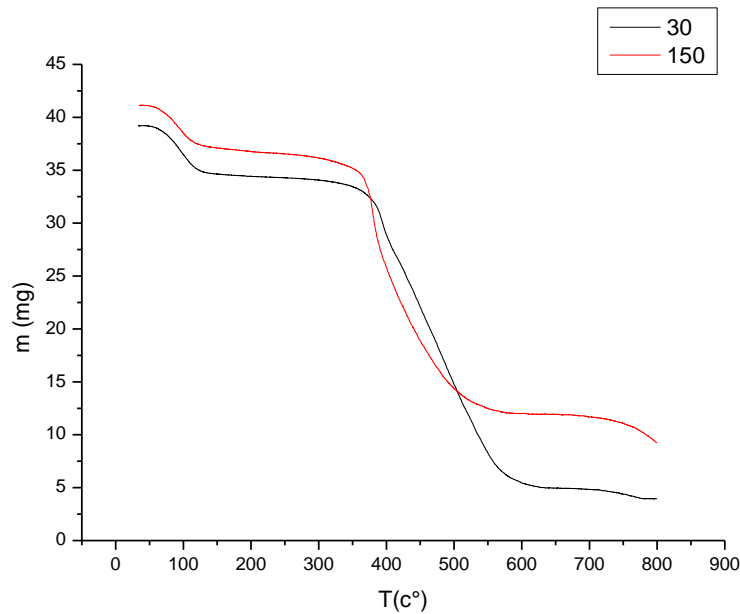


Figure II.4 : pertes de masse (mg) en fonction de la température (°C) obtenue par ATG pour les charbons actifs CAP30 et CAP150

La figure II.4 présente les courbes d'analyse thermique (ATG) obtenues des charbons actifs traités thermiquement sous air à différents rapports d'imprégnation de $ZnCl_2$ (CAP30 et CAP150).

Après observation de la courbe, on constate qu'il y a une perte de masse de 74,95 % et 88,5718% comprise entre 800 et 150°C pour les charbons actifs de CAP150 et CAP 30, respectivement alors qu'entre 400 et 100 °C, c'était un peu de perte de masse, peut être interprété de la décomposition chimique de surface CAP150 (9,8749%) et CAP30(11,660%).

Chapitre III : Adsorption de colorant
méthylorange sur les carbones activés
étudiés

Chapitre III : Adsorption de colorant méthylorange sur les carbones activés étudiés

Le méthylorange est un colorant anionique (porte la charge négative) et en milieu acide le nombre des H^+ , est plus important dans la solution, donc les sites vacants de l'adsorbant vont être occupés par ces cations et les molécules de méthylorange vont être adsorbées par les sites positifs du support.

Tableau III.1: Propriété physique et chimique du méthylorange

Produit	Méthylorange
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire	$327.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	5 g/L (20 °C)
λ_{max}	464 nm

III .1. Préparation de la solution de méthylorange

La solution colorante mère a été préparée avec une concentration de 1 g/L à partir de la quelle on procède des dilutions pour préparer des solutions filles.

III.1.1. Établissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage qui est représentée par la suite a été obtenue en mesurant par spectrophotométrie UV-visible les densités optiques (DO) en fonction des concentrations des solutions du MO.

Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de 10 à 100 mg/L .

Dans tous les cas, la courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation proche de $R^2 = 0,9568$. Cette courbe servira à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de la loi de Beer-Lambert.

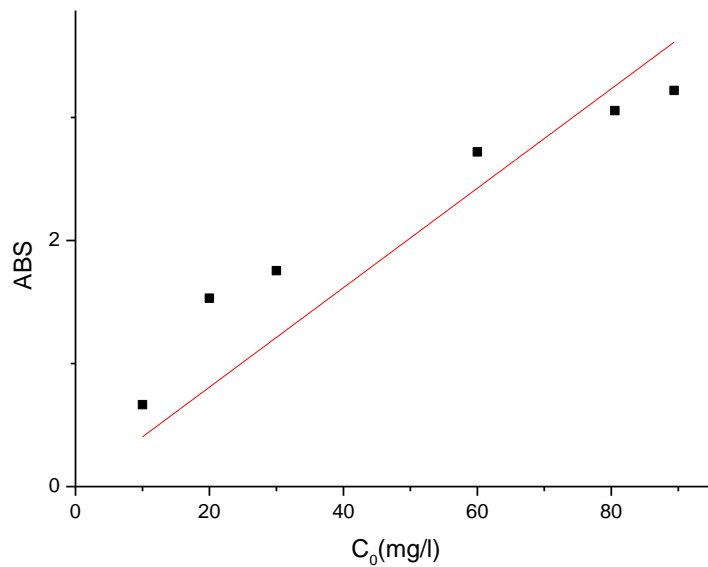


Figure.III.1 : Courbe d'étalonnage de méthylorange

III.1.2. Protocole expérimental d'adsorption

Pour étudier l'adsorption du méthylorange avec des CAPs, nous préparons une solution mère de méthylorange à une concentration de 1000 mg /L. La solution mère de méthylorange a été diluée avec de l'eau distillée à différentes concentrations.

Dans une série d'erlenmeyers de 50ml, on met une masse $m = 0,075$ mg de chaque échantillon de charbon actif dans un volume de 25 ml de la solution du méthylorange, les essais ont été effectués à la température ambiante. L'agitation a été réalisée par des barreaux magnétiques et l'acidification de la solution aqueuse de méthylorange à pH 4 a été effectuée par une solution de hydrochlorhyque (HCl) de 0.1M. La concentration initiale varie de (50 à 700 mg/L), et le temps de contact a été fixé à 24 heures dans le cas de l'étude de l'isotherme d'adsorption et varié de 5 à 180 min dans le cas de l'étude de la cinétique d'adsorption.

Les mélanges ont été filtrés et analysés par UV-visible à une longueur d'onde ($\lambda = 464\text{nm}$).

La quantité du colorant adsorbée par gramme de carbone activé Q_t a été calculée comme suite :

$$Q_t = [(C_0 - C_t) * V]/m$$

Q_t : la quantité du colorant adsorbée (mg. g^{-1}).

C_0 : la concentration initiale en colorant (mg. L^{-1})

C_t : la concentration résiduelle en colorant (mg.L^{-1}).

V : le volume de la solution (L).

m: la masse de l'adsorbant (g).

III.2. Etude de l'influence de quelques paramètres d'adsorption de méthylorange sur les carbones activés

Le processus d'adsorption d'un soluté par une substance est un phénomène très complexe qui est affecté par la cinétique d'adsorption et par la sévérité des paramètres liés à l'état du solide et aux conditions physiques et chimiques dans lesquelles l'adsorption a lieu. Parmi ces paramètres, nous avons étudié l'effet de la concentration initiale de méthylorange et l'effet du temps de contact.

III.2.1. Influence de la concentration initiale du méthylorange sur l'adsorption

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbée à différents intervalles de temps et le temps d'équilibre qu'est l'un des facteurs les plus importants du point de vue de l'adhésion au traitement de l'eau contaminée.

L'adsorption de méthylorange sur l'adsorbant des charbons actifs *CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150* a été réalisée par 0,075 mg d'échantillons de charbons actifs en suspension dans des solutions de 25 ml de méthylorange à différentes concentrations initiales allant de 5 à 700 mg.L^{-1} . Le pH des solutions a été ajusté à 4 pour la solution de le méthylorange en utilisant une solution de HCl (0,1 M). La série d'erlenmeyers est placée sur des agitateurs magnétiques à température ambiante, l'échantillon est prélevé après 24 heures d'agitation et séparé par filtration.

La concentration du colorant restant est analysée par spectroscopie ultraviolette visible. Les différents résultats obtenus sont dessinés sous forme de courbe $q_e = f(c_0)$.

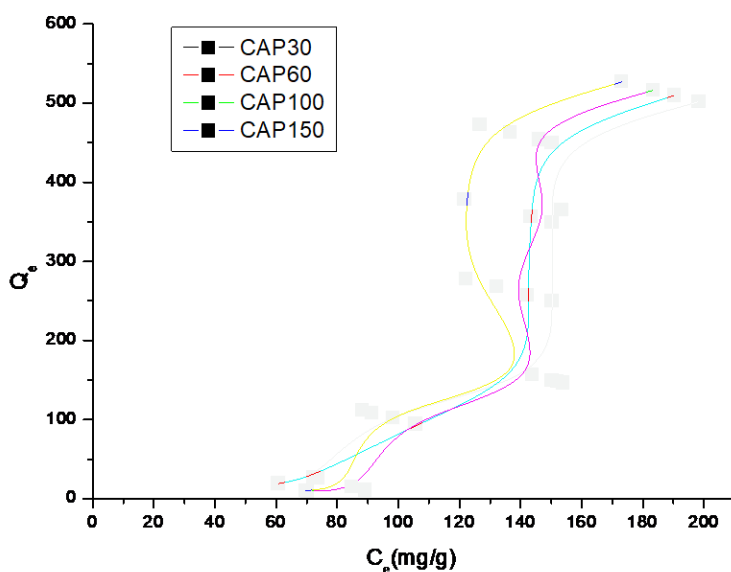


Figure.III.2 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de méthylorange

III.2.2.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les informations obtenues à partir de la modélisation isométrique fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les interactions entre les adsorbats et les adsorbants. Les deux modèles les plus couramment utilisés sont Langmuir et Freundlich. Le meilleur modèle est évalué en fonction de la valeur maximale de la quantité obtenue expérimentalement.

III.2.2.1.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est expliqué dans le chapitre des études bibliographiques.

La linéarisation de l'équation donne :

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/Q_m K_L C_e$$

L'équation linéaire a une pente $1/Q_m K_L$ et point d'origine $1/Q_m$

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, K_L défini par l'équation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$$

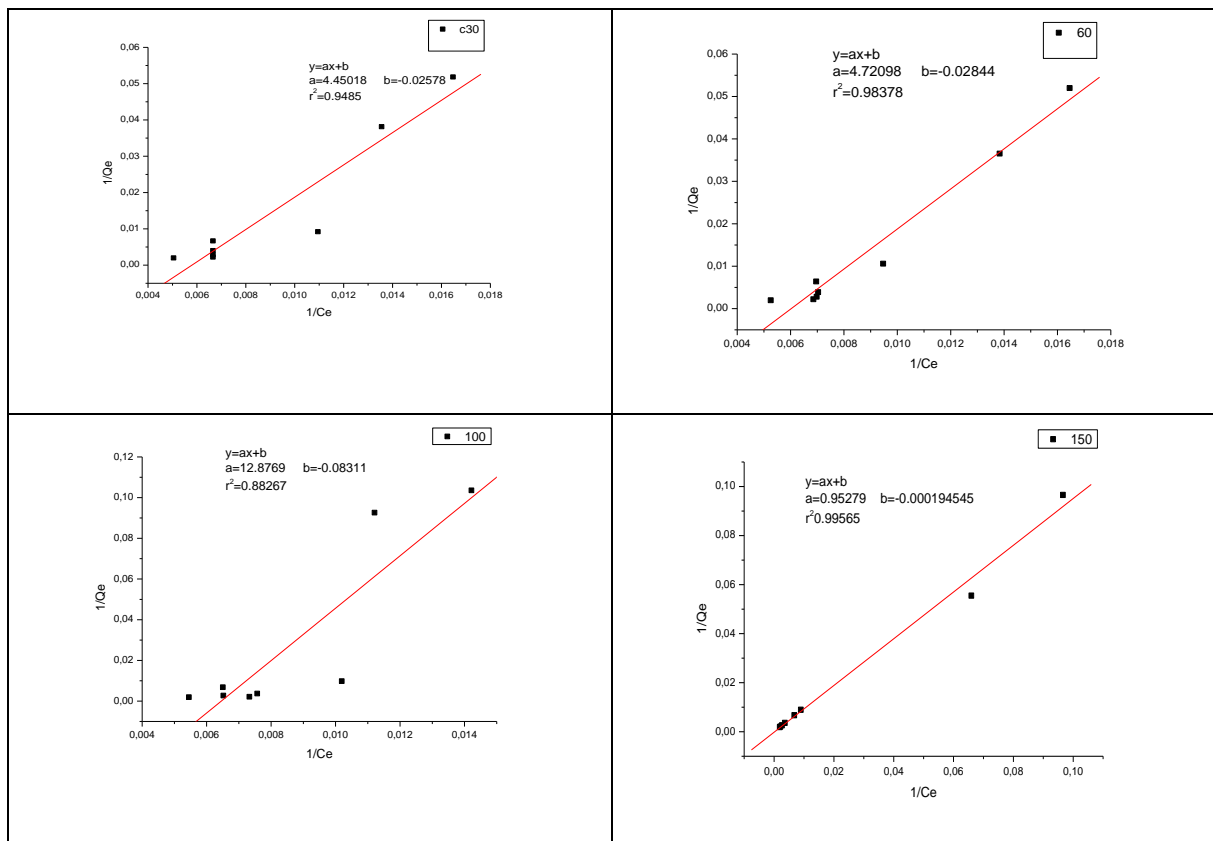


Figure.III.3: Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de méthylorange sur CAP_S .

III.2.2.1.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est expliqué dans le chapitre des études bibliographiques.

Le modèle de Freundlich indique que la distribution d'énergie des sites d'adsorption est exponentielle. Les taux d'adsorption et d'absorption varient en fonction de l'énergie d'adsorption des sites. Plusieurs couches sont possibles. La couverture d'une valeur limite correspond à une couche limite complète.

$$\log Q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e$$

La représentation de $\log Q_E$; en fonction de $\log (C_e)$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log (K_p)$.

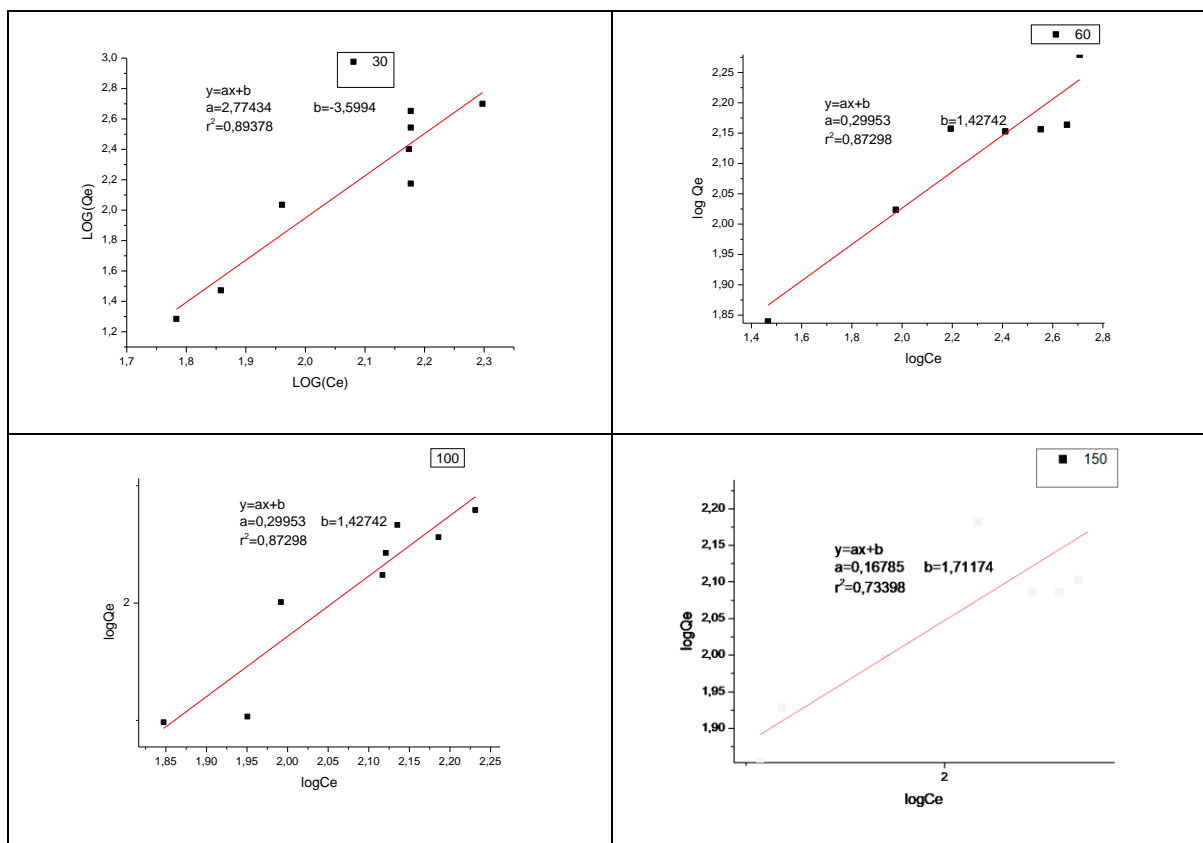


Figure.III.4: Linéarisations de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de méthylorange sur CAP_s

Tableau III.2. : Paramètre de Langmuir et Freundlich pour une modélisation de l'isotherme d'adsorption de méthylorange sur CAPs

Modèles	Modèles de Langmuir			Modèles Freundlich		
	Q_{max} (mg/L)	K_L (L/mg)	R	K_F	n	R
Carbones Activés						
CAP30	-38,7897	-0,00579	0,9485	0,02734	0,3604	0,89378
CAP60	-35,1617	-0,00602	0,98378	4,1679	3,3385	0,87298
CAP100	-12,0322	0,00645	0,88267	$1,91.10^{-4}$	0,1945	0,86741
CAP150	51,40	0,02041	0,99565	5,5385	5,9577	0,73398

A partir des résultats de la modélisation des isothermes d'absorption présentés dans le Tableau.III.2, on observe que le modèle de Langmuir décrit mieux nos résultats expérimentaux de l'adsorption du méthylorange sur les charbons actifs préparés CAP30,

CAP60, CAP100 et CAP150 avec des coefficients de corrélation, respectivement 0,94, 0,98, 0,88 et 0,99. Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes au niveau de l'énergie d'adsorption moléculaire.

III.2.3. Influence de temps de contact sur adsorption de méthylorange

Il est très important de prédire la vitesse à laquelle le polluant est éliminé. Pour quantifier les changements d'adsorption avec le de temps de 5 à 180min, on met une masse $m = 0,075$ mg de chaque échantillon de charbon actifs dans une 25ml de la solution du MO de concentration 500 mg.L^{-1} et $\text{pH} = 4$. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption pouvant se produit. Les résultats sont mentionnés dans la Figure.III.5.

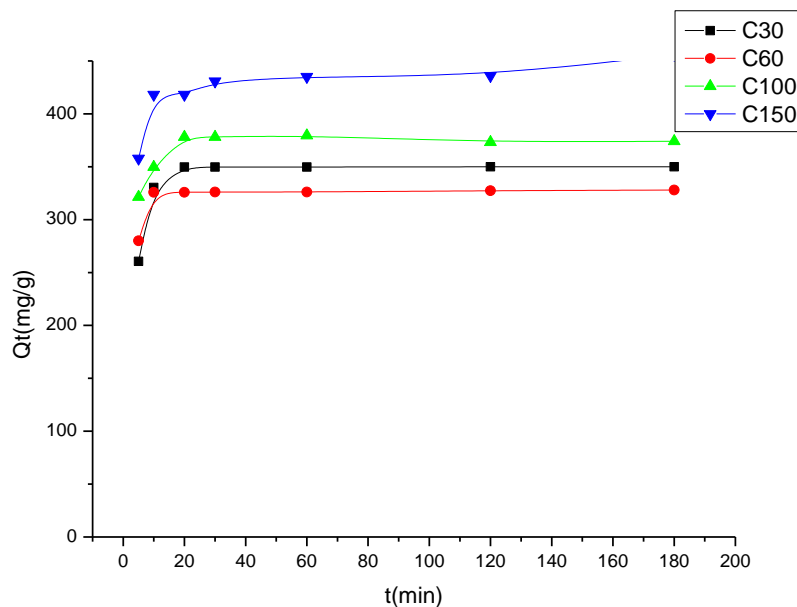


Figure.III.5 : Cinétique de l'adsorption du méthylorange sur les CAPs

Les graphiques qui représentent la cinétique d'adsorption de méthylorange montrent clairement que l'augmentation du temps de contact conduit à une amélioration de l'adsorption du méthylorange sur les CAPs et que l'adsorption se produit rapidement au début puis devient lente au bout d'un moment. Nous constatons que les courbes sont similaires, donc nous pouvons diviser la courbe en deux phases la première phase est une adsorption rapide avec une grande proportion du colorant adsorbé par l'adsorbant de carbone activé généralement cette phase était dans les 20 premières minutes. Dans la deuxième phase, l'adsorption du soluté est plutôt lente et stable. Les quantités d'adsorption se développent lentement lorsque

les capacités d'adsorption des solutés sont maximales et constantes, indiquant une saturation potentielle des pores des adsorbants de carbones activés.

La durée d'atteinte d'un équilibre varie en fonction de la porosité du charbon actif mais est généralement au bout de 30 minutes.

III.2.3.1. Cinétique d'adsorption

Différents modèles ont été décrits pour expliquer les propriétés cinétiques de l'adsorption. Les deux modèles de pseudo-arrangement les plus couramment utilisés, en fonction des réactions d'adsorption et du modèle de diffusion au sein des particules, leurs équations et leurs formes sont présentées dans les paragraphes suivants.

III.2.3.1.1. Modèle du pseudo – premier ordre

Nous avons utilisé l'équation générale du premier ordre. Après l'intégration de l'équation: $\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$ du modèle cinétique du premier ordre on obtient :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 / 2,303) t$$

Le diagramme logarithmique $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps donne une droite avec une pente égale $K_1 / 2,303$ à et des coordonnées à l'origine $\log Q_e$.

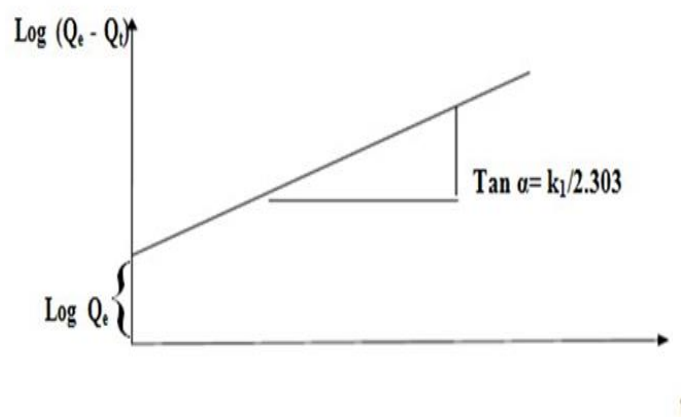


Figure.III.6 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre

Les graphes de représentations linéaires du $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction de t pour l'adsorption du MO, représentés sur la Figure III.7. Il a permis d'obtenir des paramètres de vitesse et des coefficients de corrélation.

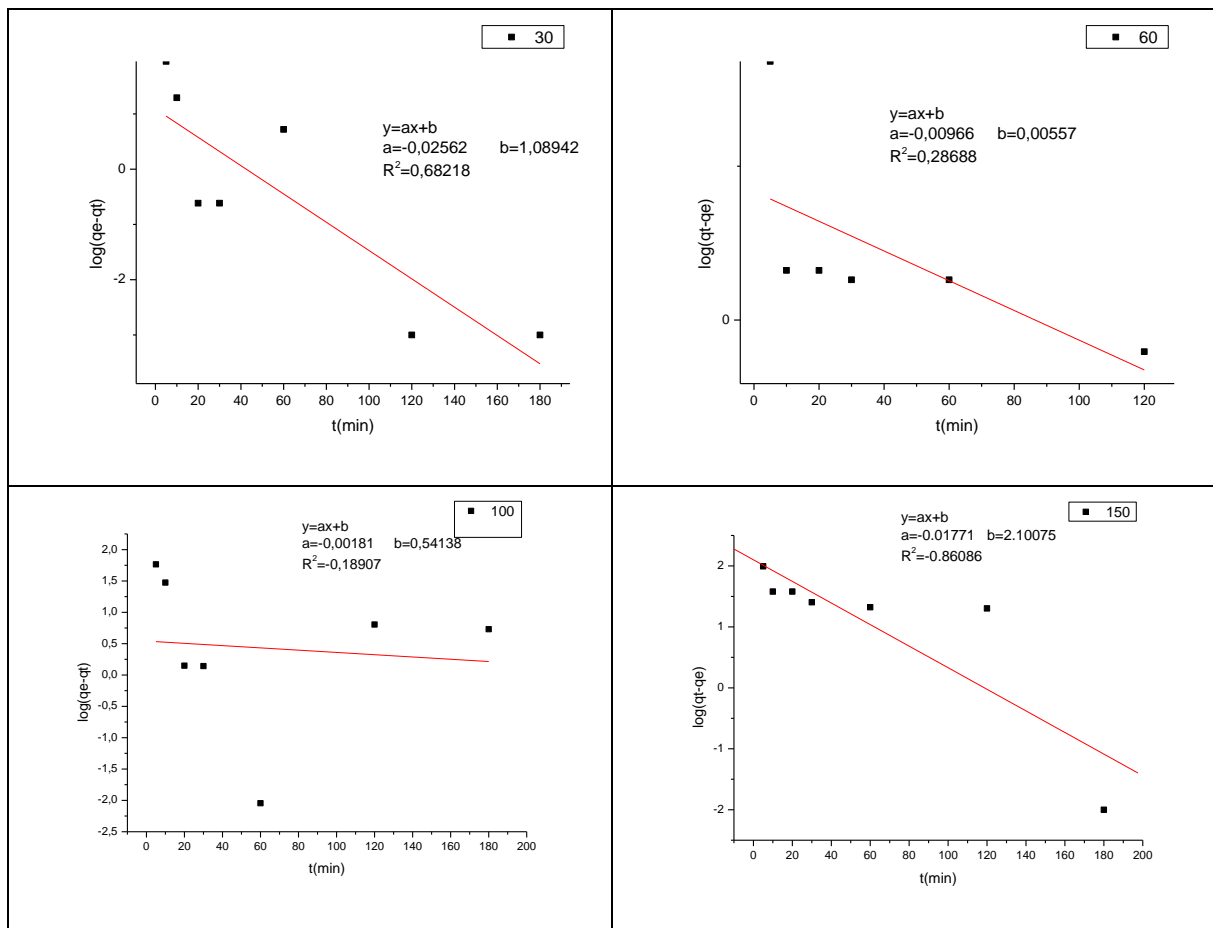


Figure.III.7: Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de méthylorange sur les différents carbones activés.

A l'aide des courbes représentées sur la figure III.7, les valeurs de constantes K_1 sont calculées et regroupées dans le tableau III.3, montrant le mécanisme d'adsorption et jouant immédiatement un rôle dans l'inventaire de la liaison entre l'adsorbant et le colorant. Nous trouvons des déterminants R très faibles par rapport à d'autres déterminants des autres courbes. Nous constatons également que Q_e théorique est très différent de Q_e expérimentale cela montre que la cinétique d'adsorption ne s'applique pas correctement par l'équation de pseudo premier-ordre :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 / 2,303) t$$

III.2.3.1.2. Modèle du pseudo deuxième ordre

L'équation du model cinétique du deuxième ordre linéarisé :

$$t/Q_t = (1/K_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t$$

Le tracé de t/Q_e en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $(1/K_2 Q_e^2)$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation $1/K_2 Q_e^2$ et Q_{e2} sont déduits de la droite $t/Q_t = f(t)$

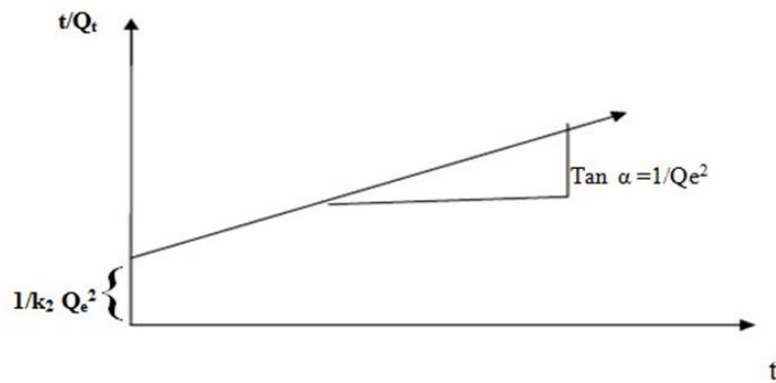


Figure.III.8 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo seconde-ordre

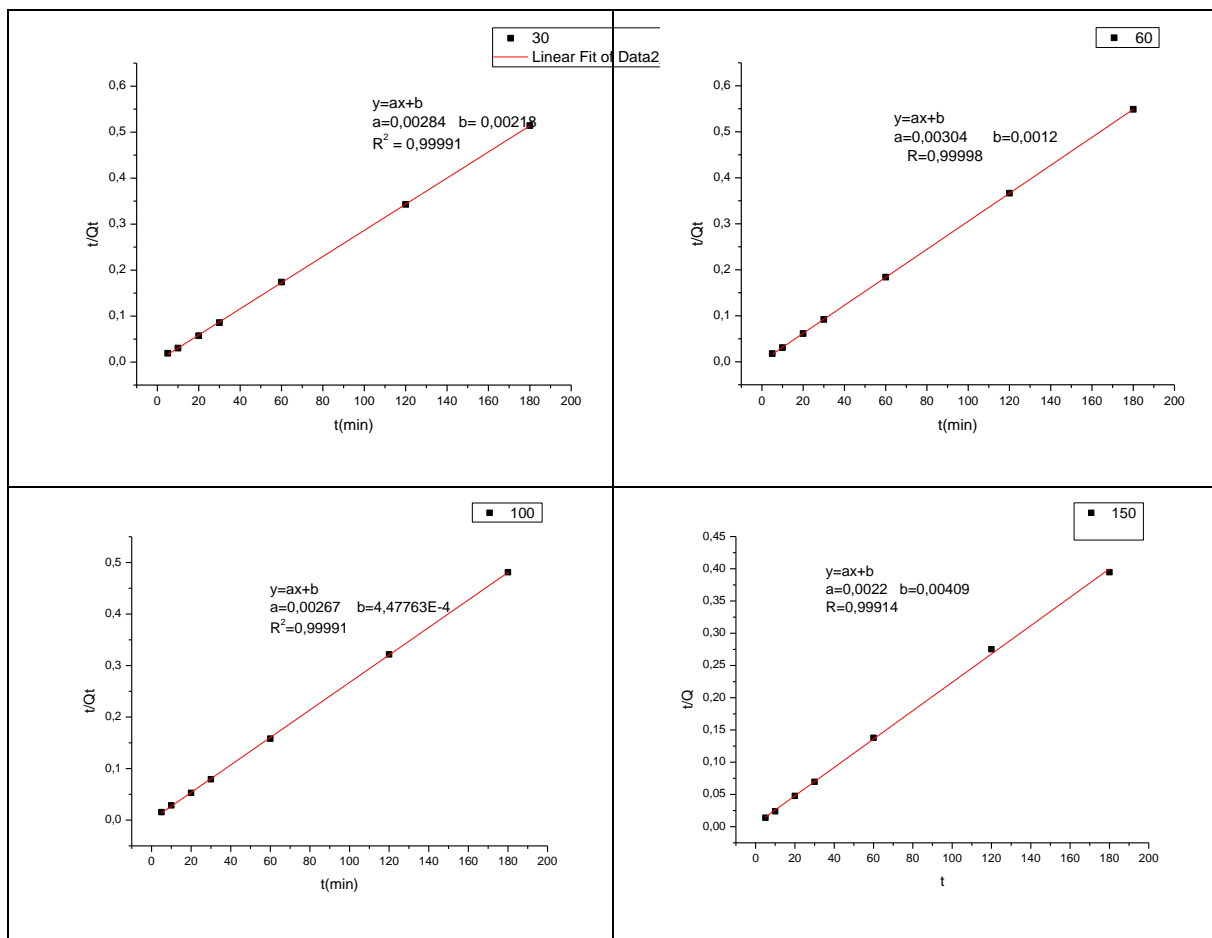


Figure.III.9: Cinétique adsorption de pseudo deuxième-ordre de méthylorange sur les différents carbons actifs.

A l'aide des courbes représentées sur la figure. III.9 les valeurs de K_2 sont calculées et regroupées dans le tableau III.3 montrant le mécanisme d'adsorption et jouant immédiatement un rôle dans l'inventaire de la liaison entre l'adsorbant et le colorant de méthyleorange. On trouve les coefficients de corrélation en arrondissant égal à 1. Nous constatons également que Q_e théorique est égal à Q_e expérimentale cela montre que la cinétique d'adsorption ne s'applique pas correctement par l'équation

$$t/Q_t = (1/K_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t$$

III.2.3.1.3. Modèle de diffusion intra particulaire

La possibilité de résistance de diffusion intra particulaire affectant l'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle de diffusion intra particulaire déjà décrit précédemment.

La Figure.III.10 montre que les courbes Q_t (masse du méthylorange adsorbé par unité de masse d'adsorbant) en fonction de $t^{1/2}$ (temps) pour les carbones activés étudiés. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine I (Figure.III.10 et Tableau. III.3) donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande, plus l'effet de la couche limite est important. Les valeurs de K_p : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire sont mentionnées dans le Tableau III.3. Selon le modèle $t^{1/2}$ doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Lorsque les courbes $Q_t = f(t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape.

Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire.

La pente de la partie linéaire de la Figure.III.10 peut être utilisée pour obtenir des valeurs du paramètre de la vitesse, K_p pour la diffusion intraparticulaire, reportées dans le Tableau III.3.

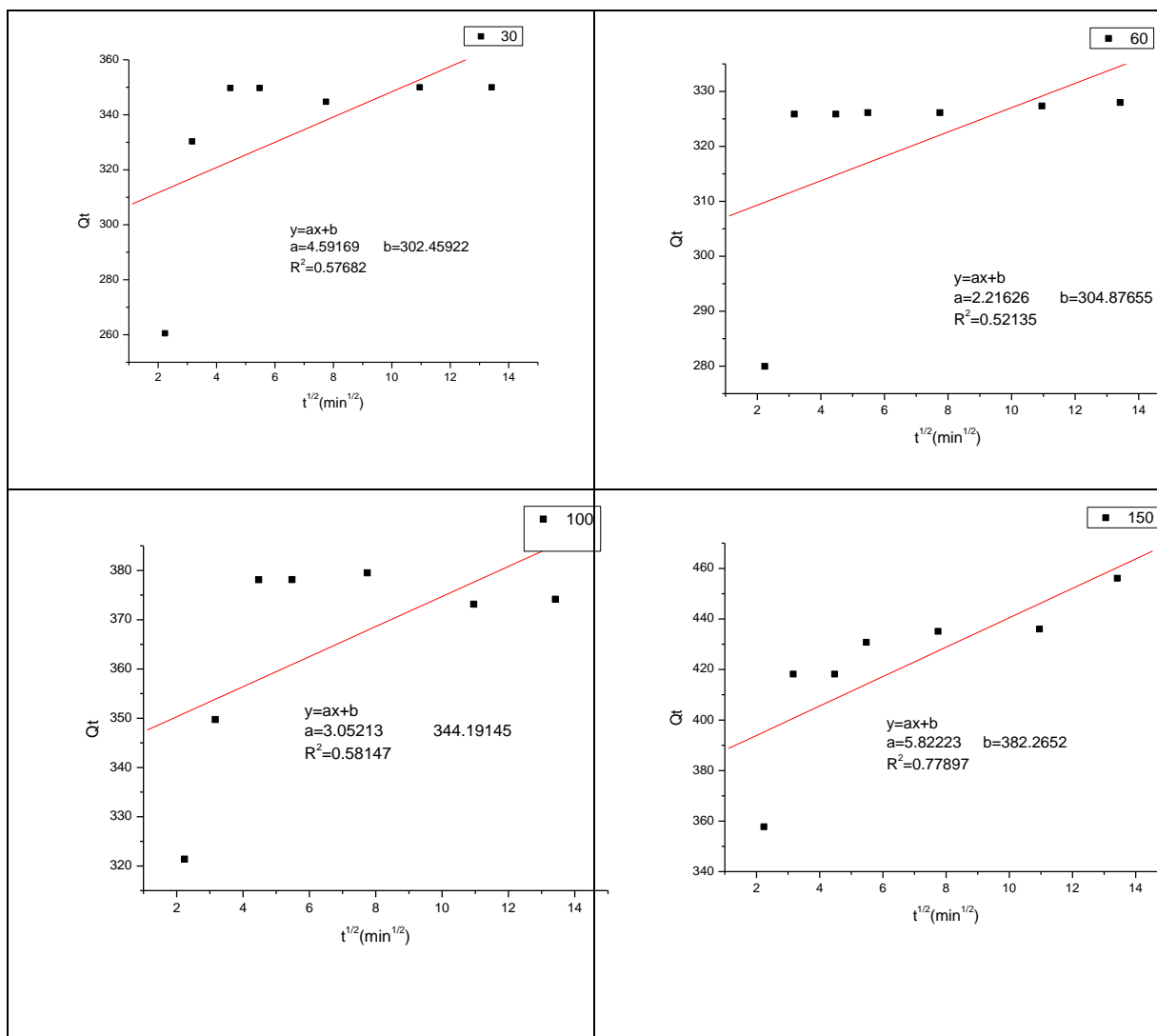


Figure.III.10 : Graphiques de la cinétique d'adsorption du méthylorange suivant un modèle de diffusion intraparticulaire pour les carbones activés étudiés (CAPs)

Tableau III.3: Comparaison des constantes des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, et de diffusion intra articulaire et les valeurs de $Q_e(\text{mg. g}^{-1})$ théoriques et expérimentales obtenues pour les différents carbones activé.

	CAP_5	CAP_{30}	CAP_{60}	CAP_{100}	CAP_{150}
	$Q_{e,exp}(\text{mg.g}^{-1})$	350,007	327,9734	379,532	456,118
Cinétiques de pseudo premier-ordre	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,059	0,0145	0,0041	0,0407
	$Q_{e,eth}(\text{mg.g}^{-1})$	2,972	1,0055	1,7183	8,1722
	R^2	-0,6821	-0,2868	-0,189	-0,8608
Cinétiques de Pseudo second Ordre	$K_2(\text{min}^{-1})$	0,00369	0,0077	0,01839	0,00194
	$Q_{e,eth}(\text{mg.g}^{-1})$	328,947	328,947	348,432	354,545
	R^2	0,99991	0,99998	0,99991	0,99914
Modèl de diffusion Intraparticulaire	$K_p(\text{mg/g.m}^{-1/2})$	4,5916	2,2162	3,0521	5,8222
	$I(\text{mg/g})$	303,459	304,876	344,191	382,265
	R^2	0,57682	0,52135	0,58147	0,77897

La comparaison des résultats de $Q_{e,exp}$ et $Q_{e,the}$ (Tableau III.2) indique que l'équation de cinétiques de pseudo second ordre fournit le meilleur coefficient de corrélation pour le système d'adsorption (MO/ CAP_5), tandis que les autres équations ne reproduit pas les données expérimentales.

Le modèl qui reproduit le mieux les données expérimentales est le model cinétique de pseudo second ordre pour les processus d'adsorption de carbones activé CAP_5 ($R= 0,99998$).

CONCLUSION

Les activités industrielles, en particulier l'industrie chimique, contribuent à la pollution de l'environnement en particulier la pollution du milieu aquatique. Cette pollution est un problème qui caractérise actuellement le développement.

Nous avons fabriqués et caractérisés des carbones activés à partir de la biomasse de caroube dénommés CAP30, CAP60, CAP 100 et CAP150 selon le rapport d'imprégnation. Les résultats obtenus dans cette étude montrent qu'il est possible d'obtenir des carbones activés à base de caroube « *ceratonia siliqua* » par activation thermochimique en utilisant $ZnCl_2$ à $450^\circ C$.

En concluons que la majorité des surfaces des adsorbants CAP30, CAP60 et CAP100 et CAP150 sont de caractères légèrement basiques. On observe que la teneur en groupes basiques augmente légèrement avec le rapport d'imprégnation par contre la teneur en groupes acides augmente fortement. La caractérisation de ces charbons actifs par le test d'iode montre que le CAP150 avec 939,282 mg/g est plus microporeux que les CAP30, CAP60 et CAP100, respectivement. L'analyse par test au bleu de méthylène montre que tous les CAPs présentent une meilleure mésoporosité par rapport aux autres carbones activés de la bibliographie CAP150, CAP100, CAP60 et CAP30. Cela signifie que ces carbones activés aptes à adsorber des molécules de polluants de taille moyenne.

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'adsorption de méthylorange sur les carbones activés CAP₃₀, CAP60, CAP100 et CAP150 fabriqués est mieux décrite par le modèle de Langmuir comparativement à ceux de Freundlich avec des coefficients de corrélations, respectivement 0,94, 0,98, 0,88 et 0,99. Les résultats de la cinétique d'adsorption ont indiqué que l'équation de pseudo-deuxième ordre a fourni les meilleurs coefficients de corrélation. ($R= 0.999$) pour le système d'adsorption (MO/CAP_s).

Références

- [1] J. R. Moursli A., Bengueddach A., "Journées internationales sur les matériaux poreux. Université d'Oran," pp. 155–164.
- [2] Kadriavelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S., *Bioresource Technology*, 87 (1) (2003) 129-32.
- [3] Jain A.K., Gupta V.K., Bhatnagar A., Suhas., *J. Hazard. Mater.*, "Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes" 101(1) (2003) 31-42.
- [4] Choy K.K.H., McKay G., Porter J.F., *J. Resour. Conserv. Recycl.*, "Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon" 27(1999) 57-71.
- [5] Faria PCC., Orfao JJM., Pereira MFR., *Water Res.*, "Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries" 38 (8) (2004) 2043-2052.
- [6] Gomez V., Larrechi MS., Callao MP, *Chemosphere. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon* 69 (7)(2007) 1151-1158.
- [7] John Kennedy L., Judith Vijaya J., Sekaran G., Kayalvizhi K., *J. Hazard. Mater.*, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro- and mesoporous carbon" 149 (1) (2007), 134-143.
- [8] Kannan N., Sundaram MM., "Water Air Soil Pollut Adsorption of Congo Red on Various Activated Carbons. A Comparative Study". 138 (2002) 289-305.
- [9] El Nemr A, Khaled A, Abdelwahab O, ElSikaily A. 2008. "Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed". *J. Hazard. Mater.*, 152: 263– 275.
- [10] Karagozoglu B, Tasdemir M, Demirbas E, Kobya M. 2007, "The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies". *J. Hazard. Mater* 147: 297– 306.
- [11] Cabal B, Budinova T, Ania CO, Tsyntsarski B, Parra JB, Petrova B. 2009, "Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods". *J. Hazard. Mater.*, 161: 1150–1156.
- [12] Sahu JN, Agarwal S, Meikap BC, Biswas MN, "Performance of a modified multi-stage bubble column reactor for ". 2009.

- [13] Jaramillo J, Gómez-Serrano V, Alvarez PM. 2009, "Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones". *J. Hazard. Mater*, 161: 670–676.
- [14] D. Bamba, B. Dongui, A. Trokourey, and G. E. Zoro, "Études comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron Comparative studies of activated carbon preparation methods, followed by depollution test of diuron contaminated water," pp. 41–52, 2009.
- [15]. Aziz A, Ouali M, Elandaloussi E., "Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions", *J. Hazardous Materials*, 2009, 163, p.441- 447.
- [16] Reffas A, Bernardet V, David B, Reinert L, Bencheikh Lehocine M, Dubois M, Batissec N, Duclaux L., "Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *J. Hazardous Materials*".
- [17] W. A, "The theory of dyeing (and the secret of life)". *J. Soc.*, vol. 116. 2000.
- [18] M. C. C. A.K. Kushwaha, N. Gupta, "Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*," 2011.
- [19] N. LADJAL, "Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère Thème Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques," 2013.
- [20] V. Capon M, Capon VCourilleu C, "Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes," *Cult. Tech.*, vol. 131, pp. 2198–2203, 1999.
- [21] S. J, "Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties, second edition, Shirley, Society of dyers and Colourists, Angleterre, ," p. 440, 1990.
- [22] A. A, "Étude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc," pp. 52–62, 2001.
- [23] N. T., "The carcinogenicity of chromium, *Environ. Health prespect*," vol. 15, pp. 255–

270, 1981.

- [24] G. K. Chatterjee S., Chatterjee B P., “Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng.*” pp. p146–152, 2007.
- [25] R. K. Rais A., “Adsorptive removal of congo red dye from,” 2010.
- [26] N. M. Nasrine, "Application des tiges de datte dans l'adsorption de polluants organique" mémoire université mohamed cherif massadia.,” 2013.
- [27] B. S., “Dégradation des colorants textiles par procédés d’oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Thèse Université Paris-Est,” pp. p75-101, 2010.
- [28] P. B., “Chapter 3 – Biomass Characteristics, Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition), *Practical Design and Theory*,” pp. 47–86, 2013.
- [29] D. A. Gupta R B., “Gasoline, Diesel, and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants,” *Cambridge Univ. Press. New York USA*, 2010.
- [30] D. D. R. K. R. Miller B.B., “Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension firing reactor. *Fuel*,81,” pp. 159–171, 2002.
- [31] S. Bashkova, “Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide : On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically active nitrogen, *Carbon*,” no. 45, pp. 1354–1363, 2007.
- [32] Mme DJIDEL TADJIA, "Etude de la preparation d'un charbon actif à partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels, diplôme de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Med-BOUDIAF d'Oran", 2011.
- [33] S. Degrémont, “Mémento technique de l’eau, Edition du cinquantenaire,” 1989.
- [34] Adjili Bouchera, “Fabrication et caractérisation et test biologique de charbon actif medical a base de matiere vegetale,” p. 15.
- [35] M. A. Slasli, “Modélisation de l’adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de l’Université de Neuchâtel, Faculté Des Science.,” 2002.

- [36] A. L. ILLO-RÓDENAS, M. A., CAZORLA-AMORÓS, D., et LINARES-SOLANO, "Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*," vol. 41, no. no:2, pp. 267–275, 2003.
- [37] S. Marsteau, "traitement des gaz dangereux capté sur les lieux de travaille," *institut Natl. Rech. sécurité*.
- [38] M. Hemati, "L'adsorption Industrielle," *Inp Enciacet A7*.
- [39] T. Richard, "Carburant pour véhicule," *Tech. l'ingénieur*, p. P 1-14.
- [40]. E Koller - Génie chimique, l'usine nouvelle, Edition Dunod Paris, 2001
- [41] J. D. W. editor. X-ray fluorescence spectrometry 2nd ed. R. Jenkins, "in *Chemical Analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications*," *Éd. WileyInterscience*, ., vol. 152, 1999.
- [42] C.S.A. Diana .J.S.Araujo et al, "Microporous activated carbon prepared from coconut shell using Chemical activation with zinc chloride. *Microporous and Mesoporous Matériels*," vol. 100, p. (1-3).
- [43] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann," Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituant .IV: consequences des phenomenes d'adsorption "*, (1980) 385-427.
- [44] N.Yahiaoui, 2012 " Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif ", mémoire de magister, université de Tizi Ouzou (2007).
- [45] Bougdah Nabil, " Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite ", Mémoire de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, (2007).
- [46] Stéphanie Marsteau " traitement des gaz dangereux capté sur les lieux de travaille" *institut national de recherche et de sécurité ED4263* (2005).
- [47] Naib N. " étude du procédé d'adsorption du phénol su du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience " ,mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara, Boumardes (,2006).
- [48] El M'rabet M, " Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran ". Thèse d'état, aguadir, (2002).

- [49] J. Masschelein W.J, Denis M. et Ledent R, "Water and Sewage Works," vol. 8, pp. 69–72.
- [50] W. Stumm, J.J. Morgan. "Aquatic chemistry", Wiley- interscience, John Wiley et Sons, 2 nd edition (1981).
- [51] R. Desjardins., "Le traitement des eaux. 2ème édition revue et améliorée, édition de l'Ecole polytechnique de montréal," 1990.
- [52] A. C. Bandosz TJ, "Surface chemistry of activated carbons and its characterization. Act Carbon Surf Environ Remediate.," pp. 159–229, 2006.
- [53] D. M. Yu B, Zhang Y, Alka Shukla, Shyam S, Kenneth L, "The removal of heavymetals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, J. Hazardous Material," no. B80, pp. 33-42.
- [54] K. L. E. .Weber W. J, McGinley R.M, "Sorptions phenomena in effects on contaminant transport, Water. Research," no. 25, pp. 499–528, 1991.
- [55] A. J. C.].Calvet R, Terce M, "Adsorption des pesticides par les sols, Ann. Argon," no. 31, pp. 239-257., 1980.
- [56] I. Tchakala, L. M. Bawa, and K. S. D. P. Nambo, "Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H 3 PO 4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton," vol. 6, no. February, pp. 461–478, 2012.
- [57] M. Abdallah, A. Hijazi, M. Hamieh, M. Alameh, and H. Rammal, "Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l' eucalyptus selon la taille des particules Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus," vol. 7, no. 11, pp. 4036–4048, 2016.

Résumé

Ce travail, présente la fabrication de carbones activés (CAPs) à partir de caroube « ceratonia siliqua » selon la méthode d'activation thermochimique par l'agent activant acide de $ZnCl_2$ à différents rapports d'imprégnation (CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150) et à température $450^\circ C$. Les matériaux des carbones activés fabriqués ont été caractérisés, pour leur analyse de chimie de surface, par titrages de "Boehm", mesure du point de charge nulle pH_{PZC} , spectroscopie infrarouge IRTF et analyse thermogravimétrique (ATG) et pour leur analyse texturale d'indice d'iode et d'adsorption du bleu de méthylène « BM ». La capacité d'adsorption des carbones activés suivent l'ordre suivant $CAP30 > CAP60 > CAP100 > CAP150$.

Les carbones activés obtenus à partir de caroube ont fait l'objet d'une application en milieu aqueux pour des tests d'enlèvement d'un colorant anionique (acide) «méthylorange». Le modèle de pseudo-deuxième ordre a fourni les meilleurs coefficients de corrélation pour les carbones activés fabriqués aux rapports d'imprégnations. En revanche les résultats de la cinétique d'adsorption ont indiqué que le modèle de modèle du pseudo deuxième-ordre a fourni les meilleurs coefficients de corrélation pour les carbones activés fabriqués aux rapports d'imprégnations CAP30, CAP60 et CAP150. Les isothermes d'adsorption du colorant « méthylorange » ont été étudiées à une température de $25^\circ C$. Les modèles de Langmuir typique d'une adsorption monocouche.

Mots clés : Carbones activés d' $ZnCl_2$; Chimie de surface ; Porosité ; Adsorption de colorant anionique ; caroube.

ملخص

هذا العمل يعرض تصنيع الكربون المنشط (CAPs) من الخروب "ceratonia silqua" تبعاً لطريقة التنشيط الكيميائي الحراري بواسطة العامل المنشط الحمضي $ZnCl_2$ بنسب تشريب مختلفة (CAP150, CAP30, CAP60, CAP100) وعند درجة حرارة 450 م° . ثم توصيف المواد المصنعة من الكربون المنشط، لتحليلها الكيميائي السطحي، بمعايير "بوهم"، قياس نقطة الشحنة الصفرية (pHpzc)، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء IRTF والتحليل التحليل الحراري الوزني (ATG) وتحليلها التركيبي لمؤشر اليود وامتزاز أزرق الميثيلين "BM". تتبع سعة امتزاز الكربون المنشط الترتيب التالي: CAP150 > CAP100 < CAP60 < CAP30. يتم تطبيق الكربون المنشط الذي تم الحصول عليه من الخروب في وسط مائي لاختبارات إزالة ملون انيوني (حمض) "الميثيل البرتقالي". قدم نموذج الدرجة الثانية أفضل معاملات ارتباط للكربون المنشط المنتج بنسب تشريب CAP150 و CAP30, CAP60. متساويات درجة حرارة الملون درست في درجة الحرارة 25 م°. نماذج لانجموير نموذجية لامتزاز احادي الطبقة .

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط ب $ZnCl_2$; كيمياء السطح ; المسامية ; امتزاز الملون الايوني ; الخروب

Abstract

This work presents the preparation of activated carbons (CAPs) from carob "ceratonia siliqua" according to the method of thermochemical activation by the acid activating agent of $ZnCl_2$ at different impregnation ratios (CAP30, CAP60, CAP100 and CAP150) and at a temperature of 450°C. The materials of the prepared activated carbons were characterized, for their surface chemistry analysis, by "Boehm" titrations, measurement of the point of zero charge pH_{PZC}, infrared spectroscopy FTIR and thermogravimetric analysis (ATG) and for their textural analysis of iodine index and adsorption of methylene blue "BM". The adsorption capacity of activated carbons follow the following order CAP30 > CAP60 > CAP100 > CAP150.

Activated carbons obtained from carob were applied in an aqueous medium for removal tests of an anionic (acid) dye "methyl orange". The pseudo-second-order model provided the best correlation coefficients for fabricated activated carbons at impregnation ratios. On the other hand, the results of the adsorption kinetics indicated that the pseudo second-order model provided the best correlation coefficients for the activated carbons produced at the impregnation ratios CAP30, CAP60 and CAP150. The adsorption isotherms of the "methyl orange" dye were studied at a temperature of 25°C. Langmuir models typical of monolayer adsorption.

Keywords: Activated carbons of $ZnCl_2$; Surface chemistry; Porosity; Adsorption of anionic dye; carob.