

**Master Sciences et Techniques
Génie des Matériaux et des Procédés**

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et
Techniques**

*Préparation du charbon actif à partir de la biomasse :
Application dans le traitement des eaux usées*

Présenté par:

- **Amine ZERRAD**

Encadré par:

- **Mr. Hicham ZAITAN / FST Fès**

Soutenu Le 20 Juin 2014 devant le jury composé de:

- **Pr. HICHAM ZAITAN**
- **Pr. Khalid MISBAHI**
- **Pr. El Houssine ELGHADRAOUI**

**Stage effectué au : Laboratoire de Chimie de la Matière
Condensées, LCMC, FST FES**



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

A mes et sœurs

A tous ce qui me sont chers

Remerciement

Avant de commencer la rédaction de ce rapport, j'ai l'honneur de présenter mes sincères remerciements et exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Mr. H. ZAITAN pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Chimie De la Matière Condensée (LCMC) et de m'avoir permis de préparer mon PFE dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour tous ses efforts et pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude placée sous sa direction.

J'aimerais également remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ce projet, en m'apportant leur expérience et savoir faire précieux, notamment Monsieur le Professeur M. IHSSANE pour son aide de la réalisation des analyses UV-VISIBLE.

Je voudrais également remercier les profs membres de mon jury de PFE, Mrs les professeurs, E. El Ghadrooui et K. Misbahi.

Je tiens également à remercier le corps professoral du département de chimie de m'avoir transmis tout ce bagage de connaissances.

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire pour leurs collaborations, leurs conseils et leur bonne humeur.

Liste des abréviations :

BET (Brunauer-Emmett-Teller) : Méthode de mesure de la surface spécifique

CEFIC : Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique

CA : Charbon actif

CAG : Charbon actif en grain

CAP : Charbon actif en poudre

BM : Bleu de Méthylène

CECA : Entreprise française de fabrication de charbons actifs, CECA/ATO

LCMC : Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée

OMD : Objectifs du Millénaire pour le Développement

BT : Bentonite

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PARTIE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I-. Généralités.....	5
I-1. Les colorants.....	5
I-2. Matériaux Adsorbants : Charbon actif et argile.....	5
I-3. Applications des charbons actifs dans le traitement des eaux.....	7
I-4. Les phénomènes d’adsorptions.....	8
a- adsorption physique (ou physisorption)	8
b- adsorption chimique (ou chimisorption)	8
I-5. Types des isothermes.....	8
PARTIE II – ELABORATION DU CHARBON ACTIF	10
II-1. Matière première	11
II-2. La carbonisation	11
II-3. L’activation	12
12..... II-3-1. Activation physique	
12..... II-3-2. Activation chimique	
12..... II-3-3. Comparaison des deux procédés d’activation	
II-4. Description et propriétés des charbons actifs	14
II-5. Techniques expérimentales de caractérisation des charbons actifs	15
PARTIE III- RESULTATS ET DISCUSSIONS	16
III-1. Protocole Expérimental de Préparation de Charbon Actif.....	17
III-1-1. Préparation des échantillons	17
III-1-2. Carbonisation.....	17
III-1-3. Lavage et filtration	18
III-1-4. Caractérisation de charbon actif.....	18
III-1-5. Caractérisation de l’argile Bentonite	19
III-2. Indice de bleu de méthylène	21
III-3. Étalonnage de spectrophotomètre UV-Visible vis-à-vis de bleu de méthylène	22
III-4. Méthode d’analyse.....	23
III-5. Résultats des analyses.....	24
III-5-1. Droite d’étalonnage de bleu de méthylène.....	24

III-5-2. Adsorption de BM sur CA et l'argile	26
A- . Temps d'équilibre	26
B- . Influence de pH.....	27
III-6. Étude des isothermes d'adsorptions	27
III-6-1. Influence de température	28
III-6-2. Modèle Langmuir	29
III-6-3. Modélisation des isothermes.....	30
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	32
REFERENCES	35
ANNEXES	37
RESUME	40

I- INTRODUCTION

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux. Les réglementations en matière de ces rejets sont également de plus en plus sévères et obligent les industries à traiter leurs effluents en aval de leurs procédés. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre

environnement. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique [1] comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

La croissance démographique rapide, l'augmentation de la consommation d'eau par l'agriculture, l'industrie et les municipalités, ont mis à rude épreuve les ressources mondiales en eau douce. Aujourd'hui l'accès à l'eau potable fait défaut à plus d'un milliard de personnes ; trois milliards d'être humains n'ont pas accès à un réseau d'assainissement. Et au cours des 25 prochaines années, le tiers de la population mondiale manquera d'eau.

L'objectif primordial des industriels, est de trouver un procédé de traitement qui soit techniquement et économiquement adapté aux moyens de l'entreprise. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants, Le procédé d'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques de traitements des eaux répandues en termes coût/efficacité.

L'objectif du présent projet est:

- D'arriver à mettre au point un mécanisme de fabrication de charbon actif en utilisant les ressources végétales locales comme matières premières.
- De valoriser les ressources naturelles «déchets agricoles» et minérales (argiles) dans la protection de l'environnement notamment la dépollution des eaux usées chargées en produits organiques persistants (Colorants).

Notre travail consiste ainsi à fabriquer un charbon actif à partir de produits végétaux disponibles localement et d'étudier son efficacité (c'est-à-dire sa capacité d'adsorption) par rapport au traitement des colorants présents dans des eaux usées. (Exemple bleu de méthylène : colorant modèle représentatif de la pollution de l'industrie Textile).

Ainsi, notre travail comporte trois parties :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique où un bref rappel sur l'adsorption est donné, Les matériaux adsorbants et les colorants utilisés sont décrits.

Le protocole opératoire, la méthode d'analyse employée ainsi que la caractérisation du charbon actif font l'objet de la deuxième partie.

Dans la dernière partie sont donnés et analysés les résultats obtenus au cours de ce travail.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude

PARTIE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :

I-GENERALITES

I-1- Les colorants

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel: plantes, animaux, minéraux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général [3].

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus anciens. On

employait alors uniquement des colorants naturels. Depuis le siècle dernier, ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse [4], qui ont fourni d'excellents résultats dans la teinture des textiles naturels. L'apparition des textiles chimiques a posé de sérieux problèmes aux teinturiers, qui n'ont pu être résolus qu'à la suite de la création de nouveaux produits, mieux adaptés à la teinture de cette classe de matières textiles.

I-2. Matériaux Adsorbants Charbon actif et argile :

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des pores qui génère une importante surface spécifique, à leur structure en feuillets et à la charge négative des particules à l'origine de leurs bonnes propriétés d'adsorption. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions, ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du réactant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. L'absorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'adsorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse.

Les charbons actifs (CA) sont des adsorbants couramment utilisés, depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Ils jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse [5]. La diversité des CA en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications. On estime que la consommation de charbons actifs commerciaux (CAC) dans le monde est d'environ 400 Kilotonnes par an. [6]. L'utilisation en phase liquide représente 82% de la consommation totale. De nombreux secteurs d'applications sont concernés, à la fois pour traiter l'eau, l'air ou les gaz.

Les CA sont des adsorbants à très large spectre, efficaces pour adsorber la matière organique et la micropollution dissoute (organique ou inorganique). Par exemple, les CA permettent d'éliminer la couleur, la pollution dissoute (pesticides, organohalogénés) ou non (hydrocarbures), les odeurs, le goût et le chlore présents dans les eaux, qu'elles soient potables, domestiques et/ou industrielles. Ces adsorbants sont aussi utilisés pour purifier l'air dans des espaces clos (désodorisation), récupérer des solvants dans l'industrie chimique ou des métaux précieux (or, argent...) et d'autres composés inorganiques dans l'industrie

hydro métallurgique. Les CA ont également une action catalytique sur la réaction de réduction du chlore libre, action qui peut être mise à profit dans les procédés de décoloration. Enfin, un autre intérêt majeur de l'utilisation de CA est de ne pas générer de sous-produits contrairement aux méthodes chimiques d'oxydation [9].

Dans le traitement des eaux, les CA sont utilisés pour produire de l'eau destinée à la consommation humaine, pour traiter des eaux de « process » et des eaux résiduaires urbaines ou industrielles. Dans la filière de potabilisation des eaux, les charbons sont utilisés pour traiter, par exemple, des pollutions accidentelles ou saisonnières de la ressource en eau (CA en poudres ou CAP), ou pour l'affinage de la qualité de l'eau dans un traitement tertiaire (CA en grains ou CAG). Les CA interviennent aussi dans l'industrie pour la production et le recyclage des eaux de process et pour le traitement des eaux avant rejet. L'intérêt croissant du public pour la qualité de l'eau potable distribuée a stimulé la demande en CA pour des filtres domestiques, qui peuvent être placés directement sur le robinet ou au point d'entrée de la canalisation d'eau de l'habitation. Ce secteur est actuellement en plein développement. [8]

Cette étude bibliographique présente l'utilisation des charbons actifs dans le traitement des eaux en trois grandes parties : la première présente brièvement leur préparation et leurs principales propriétés ; la seconde partie s'intéresse aux méthodes de caractérisation des charbons; la troisième partie décrit leurs utilisations comme adsorbant pour traiter les eaux usées.

I-3. Applications des charbons actifs dans le traitement des eaux

A- Adsorption des composés organiques

De nombreux composés organiques toxiques peuvent être retrouvés dans les eaux potables de consommation ou dans les effluents industriels, (Exemple des pesticides.) Différentes méthodes d'élimination de ces molécules organiques ont été développées. Il est actuellement admis que l'adsorption sur charbon actif est une méthode de choix. En effet, le nombre de publications sur l'adsorption de composés organiques sur CA est très important.[9]

La capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend des caractéristiques du charbon comme les propriétés texturales, la chimie de surface, la présence de cendres..., La capacité d'adsorption dépend, en particulier, de la surface spécifique et de la distribution des tailles des pores: par exemple, l'adsorption des petites molécules comme le phénol se fait

dans les micropores, celle de la matière organique naturelle (MON) et des colorants plutôt dans les mésopores et dans les macropores pour les bactéries. La capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend aussi des caractéristiques du polluant à adsorber comme sa masse molaire, sa solubilité, son pKa, sa taille moléculaire et ses groupements fonctionnels. On peut mettre en évidence le rôle important de la taille moléculaire qui donne une idée de l'accessibilité aux pores des CA. Les conditions de la solution à dépolluer comme le pH, la concentration du polluant, et la température sont aussi des paramètres importants à prendre en compte

B- Adsorption de composés inorganiques

L'adsorption sur CA est une technologie le plus souvent utilisée pour extraire des composés inorganiques comme les métaux lourds présents dans les eaux et effluents pollués. Les métaux toxiques les plus étudiés sont les suivants : chrome, aluminium, magnésium, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium, mercure et plomb. Plus récemment, sont apparues plusieurs études d'adsorption concernant des polluants comme les sulfures, cyanures, nitrates, chlorures, chlorates et bromates [10].

Les principes fondamentaux qui gouvernent l'adsorption des composés inorganiques sont les mêmes que ceux mentionnés précédemment pour l'adsorption des composés organiques. Cependant, l'adsorption des composés inorganiques est essentiellement due à des interactions de nature ionique.

I-4. LE PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption à l'interface soluté-solide est le phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique conduisant à deux types d'adsorption :

A- adsorption physique (ou physisorption) :

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide. Il peut s'agir :

- d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées,
- d'interaction entre dipôles
- d'interaction de type Van Der Waals,

- des liaisons hydrogène.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

B- adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (couche d'une molécule d'épaisseur).

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles [11].

I-5. TYPES DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous citons ci-dessous les deux principaux modèles ainsi utilisés.

A-Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{équation (1)}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K Q_m} * \frac{1}{C_e} \quad \text{Équation (2)}$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/KQ_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$. Cela permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

B- Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_f C_e^{1/nf} \quad \text{Équation (3)}$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et 1/nf : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [12]:

$$\ln Q = \ln K_f + 1/nf \ln C_e \quad \text{Équation (4)}$$

En traçant **Ln Q** en fonction de **Ln C_e**, on obtient une droite de pente **1/nf** et d'ordonnée à l'origine **Ln K_f**

PARTIE II – ELABORATION DU CHARBON ACTIF :

II-1. MATIERE PREMIERE :

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la Matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de Matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

Origine végétale :

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre et le noyau de JJ.
- Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus, Lignite, tourbe.

Origine animale :

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair.

Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke).

II-2. LA CARBONISATION

La pyrolyse ou la carbonisation est un craquage thermique sans produits oxydants. Sous l'action de la chaleur, elle décompose la biomasse en trois principales phases dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires.

- Une fraction de gaz non condensable ;(CO, CO₂, CH₄, C_nH_m.)
- Une fraction de gaz condensable, elle est même séparée en deux phases : une phase aqueuse et organique, les goudrons ;
- Une fraction de résidu solide : le charbon composé majoritairement carboné.

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la carbonisation diffèrent en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage.

La carbonisation est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique: c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores.



Pour cela, on chauffe à de très haute température entre 400 et 1000 °C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carboné qui lui possède des propriétés particulières.

II-3. L'ACTIVATION :

Deux procédés d'activation peuvent être rencontrés pour la fabrication des charbons actifs

II-3-1. Activation physique

Au cours de ce procédé la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850 à 1000°C dans des fours cylindriques ou des fours à cuve, sous atmosphère contrôlée. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou le mélange de ces deux. Yang et al [13] ont comparé l'activation du noyau de pêche et du bois d'eucalyptus, à la vapeur d'eau et du CO₂. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise à la fois le développement des micros et des méso-pores tandis que le CO₂ favorise sélectivement le développement des micropores. Un mélange de CO₂ et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation à l'échelle industrielle. Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

II-3-2. Activation chimique :

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis carbonisé sous atmosphère inerte. Les agents utilisés sont : H₃PO₄, ZnCl₂, KOH, H₂SO₄, NaOH etc.

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 300 et 850 °C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique, L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en terme de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface.

II-3-3. Comparaison des deux procédés d'activation

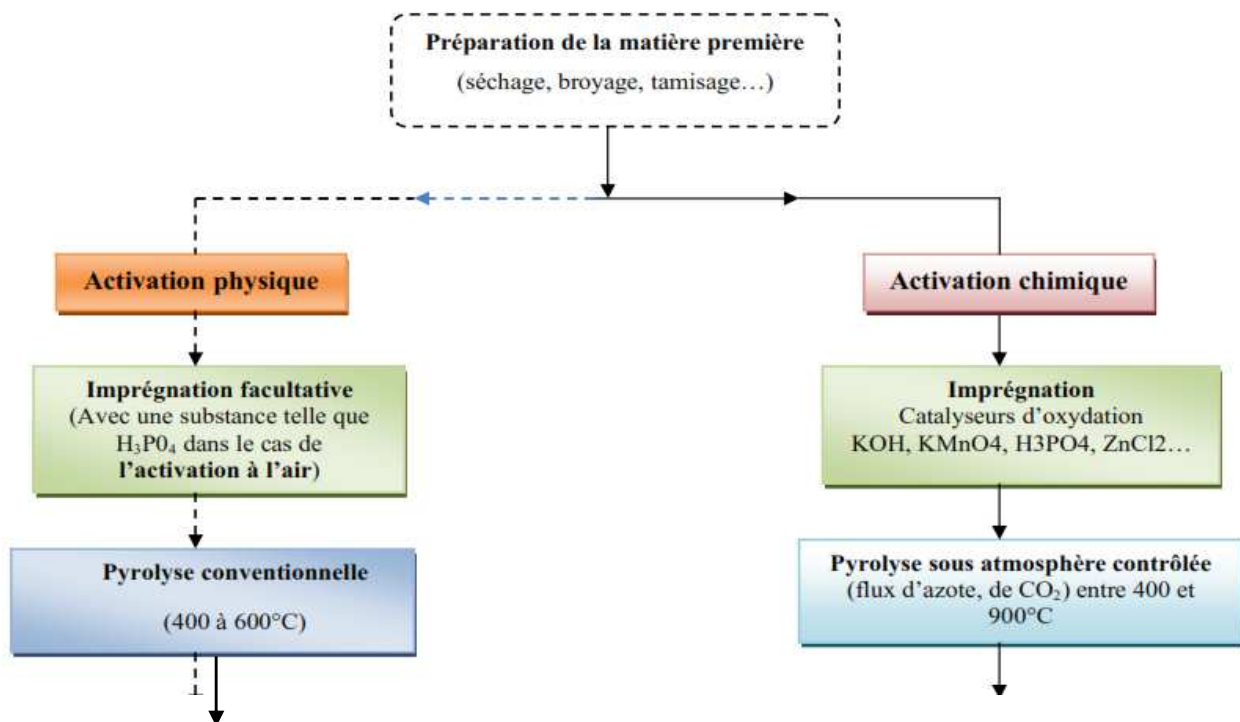
L'activation chimique apparait être plus une méthode plus avantageuse que l'activation physique pour les raisons suivantes :

La synthèse de charbons actifs par activation chimique est réalisée en une seule étape alors que



l'activation physique nécessite deux étapes distinctes de carbonisation et d'activation. Vu leurs températures d'activation, l'activation physique occasionne un coût énergétique plus important. Par compte, avec l'activation chimique le rendement de charbon actif est meilleur puisque la carbonisation à très haute température est évitée. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les traitements de lavage, Indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration de charbons actifs. A partir de ce qui a été détaillé précédemment, nous optons pour la fabrication de nos charbons actifs le procédé d'activation chimique [14].

Les différentes étapes de fabrication de charbon activé se résument dans la figure 1



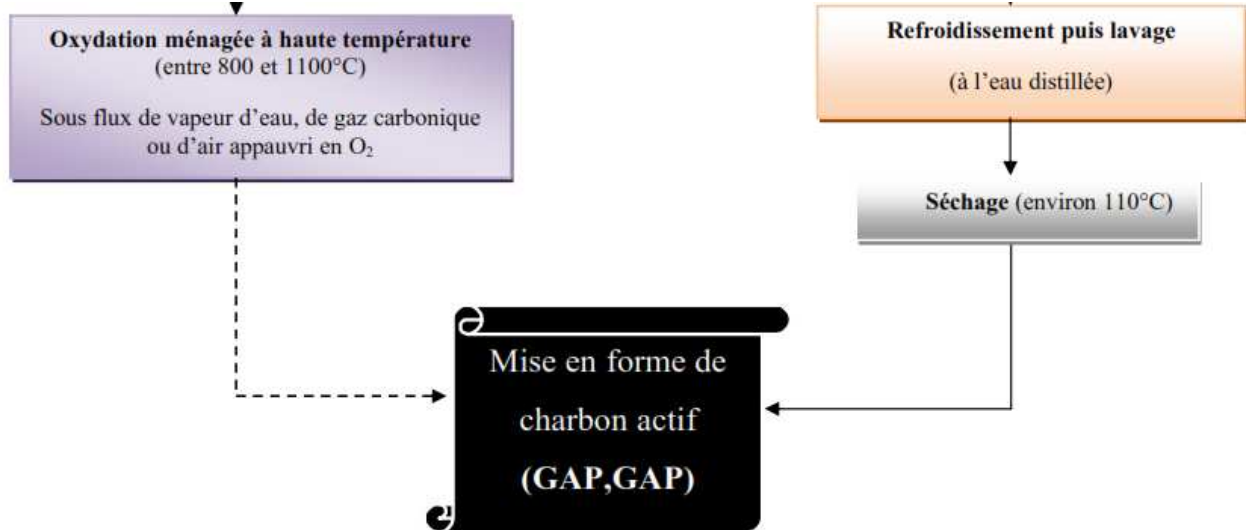


Figure 1 : SCHEMA GENERAL DE FABRICATION DES CHARBONS ACTIFS

II-4. DESCRIPTION ET PROPRIETES DE CHARBON ACTIF

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications :

- Charbon actif en poudre (CAP) : Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μm . Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides.
- Charbon actif en grain (CAG) : Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actif varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique [13].
- Charbons actifs à base de noyaux de JJ :

Les sous produits agricoles tels que les noyaux d'olives ou de JJ, sont généralement considérés comme des substances ne présentant pas une réelle valeur ajoutée dans notre pays (Maroc). Il est connu que les charbons actifs sont préparés à partir de la carbonisation et de l'activation de produits naturels (organiques ou minéraux) tels que le bois... La préparation et l'activation de ces produits nécessiteraient des conditions et savoir-faire particulier en vue de l'obtention de matériaux ayant des caractéristiques physico-chimiques requises pour des meilleures propriétés adsorbants (surface



spécifique, porosités, fonctions de surface, taille de particules, densité apparente...).

Le présent travail vise à préparer à partir des sous produits agricoles des charbons actifs moins coûteux à base de noyaux de JJ (Région de moyen Atlas Maroc) qui seront testés dans des technologies de dépollution de COV.

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les tailles de pores sont réparties en 3 groupes [12]:

Tableau 1 : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC :

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)
<i>Macropores</i>	Supérieur à 50	0,2 - 0,8
<i>Mésopores</i>	Comprise entre 2-50	0,02 - 0,1
<i>Micropores</i>	Inférieur à 2	0,2 - 0,6

Les macropores agissent comme un agent de transport permettant aux molécules adsorbées d'atteindre les pores de plus petite taille situés à l'intérieur de la particule carbonée. Si les macropores ne sont pas importantes quant à leur capacité à adsorber en grande quantité, ils interviennent de façon très importante sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et les micropores.

Les micropores constituent la plus grande part de la surface intérieure et, de ce fait, la plupart de l'adsorption y est réalisée. On considère qu'au moins 90% de la surface active d'un charbon est microporeuse.

Les mésopores, qui découlent des macropores, agissent comme intermédiaire entre ceux-ci et les pores de petite taille.

II-5. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION DE CHARBON ACTIF

Il existe différentes techniques expérimentales pour caractériser le charbon actif, ces techniques sont les suivantes :



- Méthode de Brunauer, Émet et Teller (B.E.T.) qui permet de déterminer la surface spécifique et le volume microporeux des charbons actifs.
- Adsorption en solution aqueuse des composés organiques volatils (C.O.V) sous atmosphère saturé puis désorption statique pour étudier les capacités des charbons actifs à adsorber des solvants organiques volatils et à les retenir dans la structure poreuse.
- Adsorption en solution aqueuse afin de tracer les isothermes d'adsorption de deux molécules organique et minérale : le bleu de méthylène [11].

Mais en fonction des moyens dont dispose le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (LCMC), nous optons à caractériser nos charbons actifs par la méthode d'adsorption en solution aqueuse par l'indice de bleu de méthylène (BM) car il est souvent utilisé pour évaluer la capacité d'un charbon actif à traiter l'eau.

Le principe de cette caractérisation est la détermination de la quantité de soluté adsorbée par mesure de la différence entre les concentrations initiales et finales. Pour cela, nous introduisons une quantité de charbon préalablement dégazé dans un volume connu de solution contenant l'adsorbat à une concentration donnée.

Cette technique de détermination des isothermes d'adsorption possède l'avantage d'être simple et commode à l'utilisation car elle permet en un peu de temps d'analyser un nombre important d'échantillon.



PARTIE III- RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1. Protocole Expérimental de Préparation de Charbon Actif:

La synthèse des charbons actifs à partir de la biomasse locale (Noyaux de JJ) par la méthode d'activation chimique a été adoptée lors de la présente étude. L'avantage de cette activation est d'opter à de faibles températures de pyrolyse et un coût d'activation moindre. Des charbons actifs de bonne qualité avec une texture poreuse très importante et de grande surface spécifique sont préparés par la biomasse de JJ en utilisant comme agent activant l'hydroxyde de potassium. Cet agent activant agit en même temps comme agent déshydratant et oxydant. Ce traitement d'activation a pour but de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et conduisent à une très forte augmentation



de sa surface spécifique BET (S_{BET}).

Les noyaux de JJ sont lavés à l'eau distillée puis séchés. La matière première préparée est imprégnée par l'agent chimique (KOH) en proportion massique allant de KOH/C: 1:1 à 2:1). le mélange est agité pendant une durée d'une heure à une température de ($\approx 60^\circ\text{C}$). Par la suite, le mélange sera portée à une température de ($\approx 100^\circ\text{C}$ jusqu'à évaporation totale). Puis on récupère le matériau ainsi préparé destiné à l'activation.

L'activation est réalisée dans un four électrique tubulaire à régulation automatique, muni d'un réacteur tubulaire en acier inox, sous un courant de gaz inerte (N_2) ($F= 300 \text{ ml/min}$) à une température de 840°C . Le solide récupéré est lavé par une solution de 0,1M de HCl sous agitation pendant 3h. La solution finale est filtrée et le CA est lavé à plusieurs reprises avec l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la solution devient neutre ($\text{pH} = 6-7$) [7].

Les charbons actifs ainsi préparés sont dénommés par la suite (J1 concernant le rapport (KOH/C: 1/1) et J2 concernant le rapport (KOH/C: 2/1).

Le "rendement" de synthèse de charbon actif est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu (W_1) à celui du JJ sec (W_0): $\text{rendement}\% = (W_1 / W_0) \times 100$. Il est de l'ordre de 10.53%. Le « burn-off » représente le taux d'activation est 90%.

III-1-1. Préparation des échantillons :

Pour préparer les CA, nous avons ajouté une quantité d'échantillon broyé dans un volume de solution de KOH (concentré) de concentration massique selon le ratio d'agent activant (KOH/C: 1:1 à 2:1) la solution préparée mise sous agitation à température 60°C pendant 2h, l'imprégnation s'effectue pendant 12 heures à 60°C et à 110°C jusqu'elle est bien séchée dans l'étuve.

III-1-2. Carbonisation :

Après la phase de préparation, la matière est placée dans des réacteurs cylindriques inoxydables Ces réacteurs ont été conçus au sein du Laboratoire LCMC (Réacteur Maison), ils sont placés dans un four tubulaire, de telle manière que le milieu soit contrôlé sous gaz inerte (N_2), qui peut atteindre jusqu'à 840°C .

III-1-3-Lavage et filtration :

A la sortie du four, le refroidissement des CA est effectué pendant 24h. Les charbons actifs obtenus sont lavés avec HCl de concentration $C=0,1\text{M}$ pour neutraliser le CA obtenu, après avec de l'eau distillée, et filtrés par les papiers filtres jusqu'à disparition des ions de chlore, et que le pH de l'eau

filtrée soit compris entre 6 et 7. Les matériaux ainsi obtenus ont été séchés à l'étuve jusqu'à l'élimination totale de l'eau, puis sont conservées dans des flacons hermétiques.

Figure 2 : filtration des CA obtenus



**III-
1-4-
Car
acté
risa
tion
du
cha
rbon actif:**

L'approche classique de l'adsorption d'azote à 77 K a été appliquée pour caractériser les charbons actifs obtenus. L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) a été utilisée en exploitant l'isotherme d'adsorption pour estimer la surface spécifique et le volume microporeux.

Les résultats ainsi trouvés sont schématisés sur la figure 3:

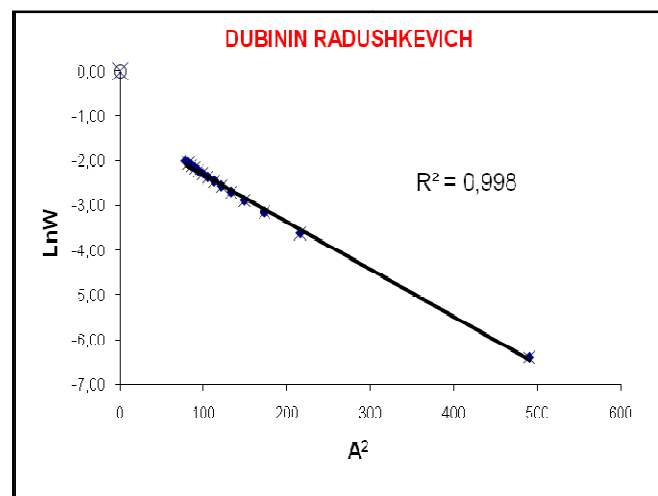
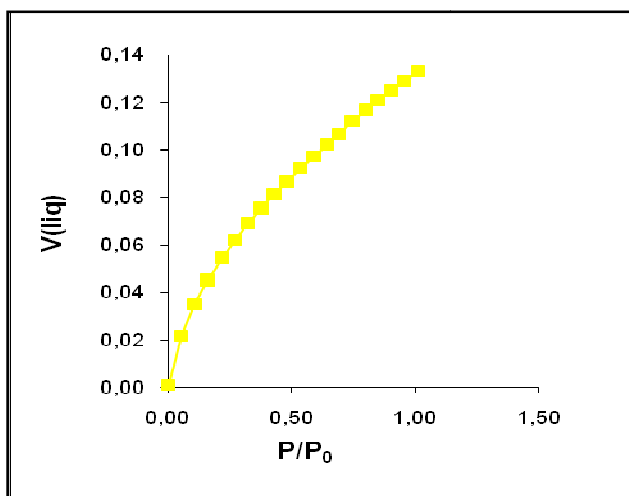


Figure 3: Isotherme d'adsorption de N₂ à 77K sur J1 et la représentation de la droite de Dubinin-Radushkevich

Les propriétés d'adsorption de charbon actif ainsi préparé J2 est donnée sur la base de l'isotherme d'adsorption à l'azote à 77K.

D'après la forme de l'isotherme, il s'agit d'un matériau micro et méso poreux (Type II selon la classification de IUPAC) caractérisé par un remplissage de micropores aux faibles pressions



($P/P_0 < 0.1$) et un remplissage de mésopores aux plus fortes pressions.

Nous sommes donc en présence de systèmes de micropores hétérogènes, suggérant des micropores étroits et larges. Les largeurs moyennes des micropores, calculées est de 4,05 nm.

Les données, de la surface spécifique, volume total de pores, et le volume de micropores externes obtenus par l'équation BET et DR, sont rassemblées dans le tableau 2 :

Tableau 2: paramètres texturales de J1

Solide	BET		DR (Dubinin-Radushkevich)			
	S_{BET} (N_2) ($m^2 g^{-1}$)	V_t ($cm^3 g^{-1}$)	S_{mic} ($m^2 g^{-1}$)	W_0 ($cm^3 g^{-1}$)	L_0 (nm)	E_0 (kJ/mol)
J1	280	0.106	52	0.089	4.05	14.1

V_t : volume poreux total

S_{mic} : surface microporeuse

L_0 : taille de pores

S_{DR} : surface calculée à partir de DR

La surface BET de J1 est de l'ordre de $280 m^2/g$ et la surface des micropores est de $52 m^2/g$.

Les autres charbons actifs ainsi préparés sont en phase finale de préparation.

III-1-5- Caractérisation de l'argile BT:

La composition de l'argile BT est représentée dans le tableau 3 :

Tableau 3: Composition chimique (% en poids) d'adsorbants naturels et commerciaux

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	TiO_2	CaO	SO_3	Cl
BT %	74	13.1	1.88	1.1	0.52	2.9	0.12	5.36	0.38	0.32

L'argile présente une quantité significative de la silice 74% de l'alumine 13,1% avec quelques traces des autres oxydes savoir : Fe_2O_3 1,88% , Na_2O 1,1%, CaO 5,36%, MgO 2,9%

Surface spécifique

L'isotherme d'adsorption et de désorption de N_2 sur l'argile BT est donnée dans la figure 4



D'après la forme de l'isotherme, il s'agit d'un matériau micro et méso poreux (Type II selon la classification de IUPAC) caractérisé par la présence d'hystérésis correspondant à la présence conjointe de micropores et des mesopores dans la structure de l'agile.

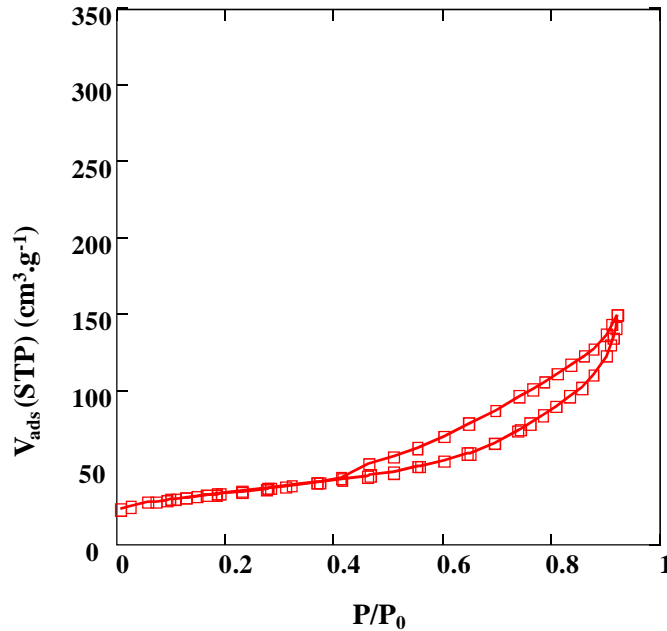


Figure 4: adsorption desorption N2 (BT)

La largeur moyenne des micropores est de 10,2 nm.

Les données, de la surface spécifique, volume total de pores, et le volume de micropore externe obtenu par l'équation BET et DR, sont rassemblées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres de texture de cinq adsorbants

Solids	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_t^a ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso}^b ($cm^3 g^{-1}$)	S_{ext}^c ($m^2 g^{-1} g$)	$S_{mic\ equi}^d$ ($m^2 g^{-1}$)	V_{mic}^e ($cm^3 g^{-1}$)	D_p^f (nm)	d_p ($g.cm^3$)
BT	83.5	0.213	0.212	81.024	2.4691	0.0005	10.2	0.55

^a volume total des pores, ^b Volume mésoporeux, ^c Surface spécifique externe, ^d Micropores de surface,

^e volume microporeux, ^f diamètre de pore, d_p : densité apparente

III-2. INDICE DE BLEU DE METHYLENE

Le bleu de méthylène (BM) possède un poids moléculaire de $373,9 \text{ g.mol}^{-1}$, qui correspond au chlorhydrate de bleu de méthylène trihydraté. La formule moléculaire du BM est $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La structure moléculaire de ce colorant est représentée sur la Figure 5.

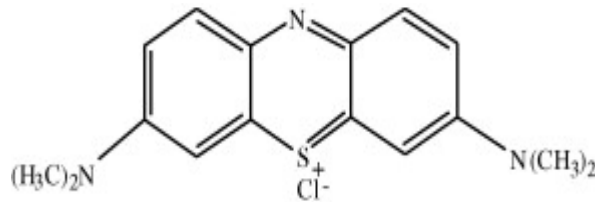


Figure 5: La structure moléculaire de BM

En raison de sa taille ($1,43 \times 0,1 \times 0,40 \text{ nm}^3$), le célèbre colorant cationique bleu de méthylène est couramment utilisé pour sonder le volume mésoporeux des charbons actifs par des expériences d'adsorption. Une solution mère de BM avec une concentration de 200 mg/l a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de BM avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée sur les Charbon actifs préparé J2. Des études d'adsorption ont été réalisées avec 20mg de CA de rapport massique (1 :2) introduit dans un volume de 200 ml de solution de BM avec différentes concentrations initiales dans la gamme $0 - 200\text{mg.L}^{-1}$. Le pH des suspensions a été ajusté à $\text{pH}=7$, en utilisant des solutions d'HCl ou de l'hydroxyde de sodium. L'équilibre d'adsorption du BM sur les matériaux a été atteint après 24h d'agitation à 25°C et à 300 t/mn . Après filtration (filtres de papier), les concentrations à l'équilibre de BM ont été déterminées par spectrophotométrie à $664,5 \text{ nm}$.

Cette longueur d'onde correspond au pic d'absorption maximum du BM. La quantité à l'équilibre de BM adsorbé sur les charbons (q_e en mg/g), a été calculée par l'équation suivante : $Q_e = [(C_0 - C_e)V] / m$ où C_0 est la concentration initiale de colorant (mg/L), C_e est la concentration à l'équilibre de colorant (mg/L), V est le volume de la solution (200 ml) et m est la masse de l'adsorbant (g).

L'indice de bleu de méthylène (en mg/g) peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores



et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules. L'indice de bleu méthylène est défini comme étant le volume, en millilitre, de solution standard de bleu de méthylène décoloré par 20 mg de charbon anhydre. C'est un indicateur de pouvoir adsorbant vis à vis de pigment (décoloration). Il s'agit ici de caractériser les micropores moyens.

Appareillage et réactifs :

- 1 balance (au 1/1 0000 près)
- 1 bécher en verre de 1000ml
- 1 fiole Erlenmeyer en verre de 250 ml, avec bouchon
- 1 burette de 25 ml (au 1/20 de ml)
- 2 pipettes : une de 0,5 ml et une de 25 ml
- Du bleu de méthylène

Principe de la méthode :

Cette méthode de caractérisation consiste à étudier la décoloration d'un composé en solution par adsorption sur charbon actif du soluté.

L'indice de bleu de méthylène ou la capacité d'adsorption du charbon actif est calculée à l'aide de la relation ci-après.

$$Q_{BM} = (C_i - C_e) * V / m$$

Équation (5)

Q_{BM} = capacité apparente d'adsorption (mg/g) du charbon actif vis-à-vis de l'adsorbat.

C_i = concentration initiale (mol/l) de la solution de bleu de méthylène (BM).

C_e = concentration résiduelle (mol/l) de la solution de BM

V = volume de la solution de BM (= 200 ml)

m = masse (g) du charbon actif utilisée.

III-3. Étalonage de spectrophotomètre UV-Visible vis-à-vis de BM

Principe :

L'étalonnage est une méthode de comparaison :



- une solution dont une espèce chimique doit être dosée est comparée à des solutions contenant la même espèce chimique, mais de concentrations connues. Ces dernières sont appelées solutions étalons ; elles sont préparées par dilution.

Application :

1) On souhaite dans un premier temps préparer 1L d'une solution mère S_0 de concentration massique $C_0 = 200 \text{ mg.l}^{-1}$.

2) Pour préparer une série de solutions étalons de concentration massique inférieure à C_0 , on procède à des dilutions.

On utilise la solution de bleu de méthylène de concentration $C = 7,5 \text{ mg/l}$.



Figure 6: solutions étalons utilisés pour tracer la droite d'étalonnage

A partir du spectre d'absorption de ces étalons, on justifie la valeur de la longueur d'onde choisie pour réaliser les mesures.

La spectroscopie ultraviolet-visible

Cette technique est utilisée dans l'analyse des substrats à l'états liquide tel que colorants, composés organiques, et des composés inorganiques. Pour connaître le taux d'adsorption des colorants par le CA et l'argile, il est nécessaire de connaître leurs spectres d'adsorption.

III-4. METHODE D'ANALYSE

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par la méthode spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :



$$A = \text{Log } I_0 / I = \varepsilon.C.L \quad \text{Equation (6)}$$

A : Absorbance

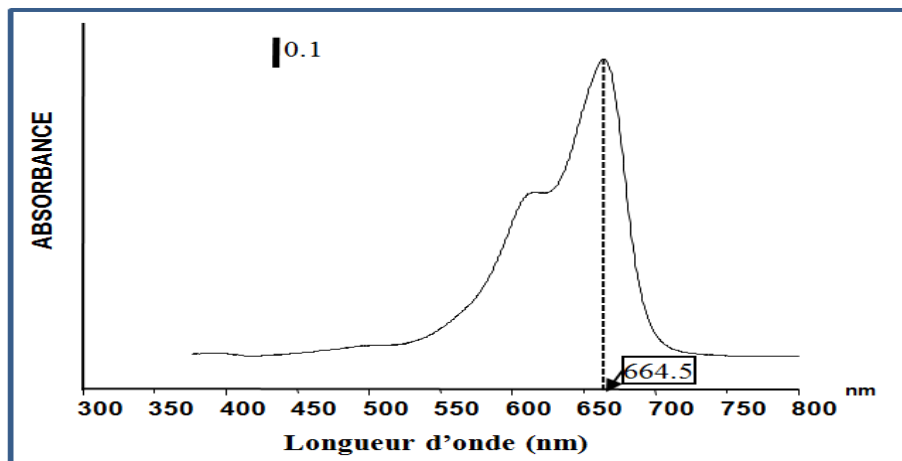
ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté

L : L'épaisseur de la cellule optique

C : La concentration du soluté

Le spectromètre utilisé est un appareil TECHCOMP/UV2300 II, l'étalonnage à été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 20 mg/l, à la longueur d'onde maximale d'absorption déterminée auparavant.

Figure 7 : bande d'absorption du Bleu de Méthylène obtenu par analyse UV-Visible



Le spectre d'absorption du bleu de méthylène est composé de deux bandes, dont le maximale se situe à 664,5 nm, l'étude sera donc réalisée à cette longueur d'onde.

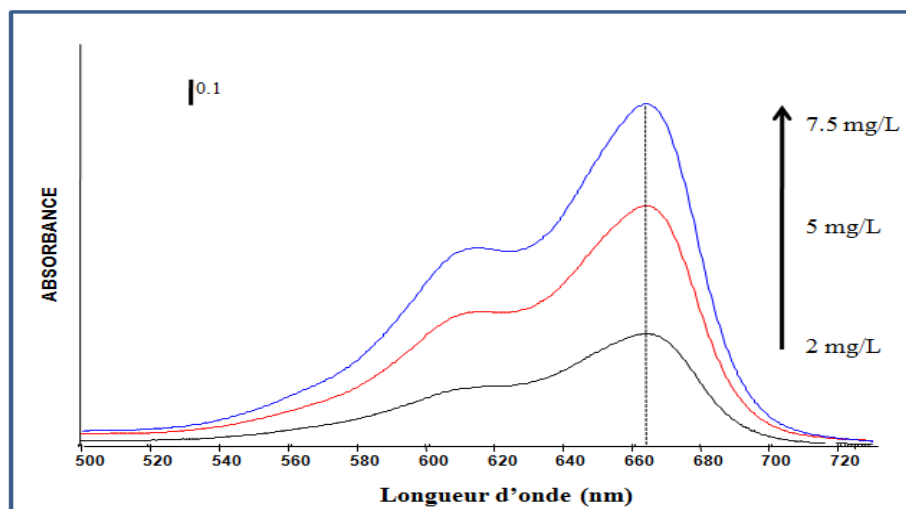




Figure 8: bandes d'absorption du Bleu de Méthylène obtenues par analyse UV-Visible pour différentes concentrations.

Les spectres du BM à différentes concentrations et à pH= 6,5: montrent l'augmentation de l'Absorbance en fonction de la concentrations de BM pour la même longueur d'onde selon la loi de Beer Lambert.

III-5. RESULTATS DES ANALYSES

III-5-1 DROITE D'ETALONNAGE DU BLEU DE METHYLENE :

A partir de la solution mère de bleu de méthylène de concentration 200mg/l, on prépare par dilution des solutions de concentration différentes (voir le tableau 5) et On mesure l'absorbance A de chaque solution.

Tableau 5: Mesure de l'absorbance de différentes concentrations de BM

Concentration massique de BM (mg/l)	2,5	5	7,5	10	15	20
Absorbance	0,41	0,93	1,31	1,68	2,28	3

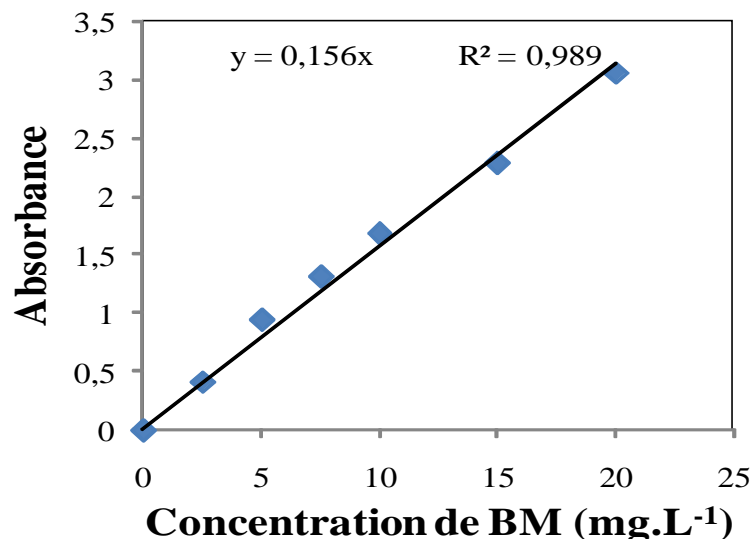


Figure 9 : spectrophotométrie UV-visible vis-à-vis de Bleu de Méthylène

On obtient une droite. La loi de Beer-Lambert est bien vérifiée pour les solutions de bleu de



Méthylène utilisées, le rapport de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration est Satisfaite pour les concentrations utilisées.

Selon la loi de Bert-Lambert, l'absorbance A d'une solution, à une longueur d'onde donnée, est proportionnelle à la concentration du soluté coloré. La représentation graphique de l'absorbance en fonction de la concentration de l'espèce chimique colorée est donc une droite passant par l'origine.

L'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions de ce colorant, à différents temps de réaction, ont été suivies par spectrophotométrie UV/visible. Les spectres UV Visible des solutions sont réalisés par un spectrophotomètre. Un pH-mètre a été utilisé pour les mesures du pH des solutions.

Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de la courbe d'étalonnage. Les expériences sont réalisées (dans un erlenmeyer simple de 100 ml) à température ambiante 25 °C et à une vitesse d'agitation de 250 tours/minutes. Il est à noter que le contrôle de température a été effectué par simple lecture au thermomètre.

III-5-2. ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE SUR LE CA ET L'ARGILE :

A- . TEMPS D'EQUILIBRE :

L'étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur le charbon actif en poudre (CAP) ainsi préparé et l'argile naturelle, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, le temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat. Dans ce cas, la procédure expérimentale suivie est simple et consiste à mettre en contact, séparément, 200ml de bleu de méthyle, avec 20mg de charbon actif en poudre et de même pour l'argile. L'analyse par spectrophotomètre UV/Visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles de ce substrat, lors des prélèvements effectués à différents temps de réaction. Ainsi la détermination du temps d'équilibre, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption. Avec la concentration de bleu de méthylène est de 7,5mg/l.



Donc les résultats obtenus par la spectroscopie sont récapitulé dans les figures 10 et 11 :

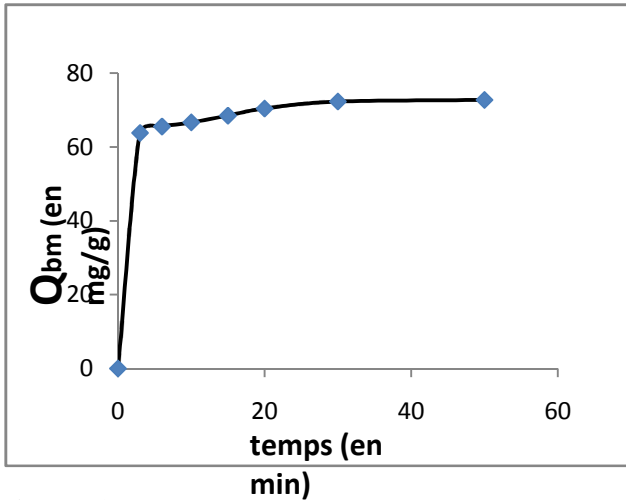


Figure 10: cinétique d'adsorption de BM par CA (1 :2)

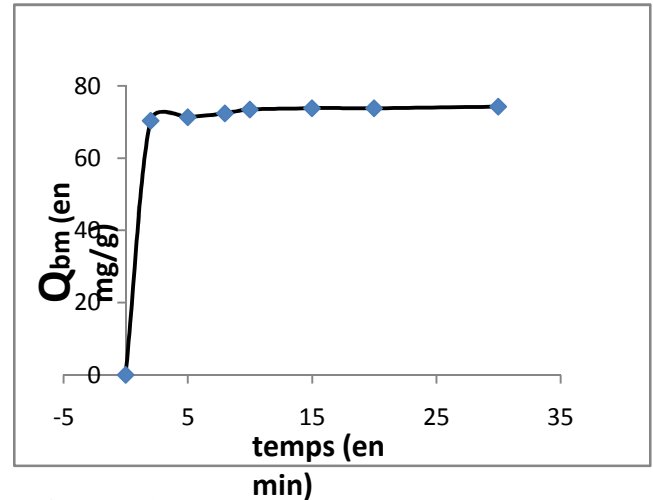


Figure 11 : cinétique d'adsorption de BM par l'argile

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que le temps de contact obtenu est de 30 minutes pour le charbon actif (pour un rendement de 96,6%), et 15 minutes pour l'argile (pour un rendement de 97,9%). Par ailleurs l'extension de ces temps conduit à une amélioration significative du pourcentage de disparition de ce composé Ce qui justifie bien, la prise en compte de ce temps de contact pour les autres expériences d'adsorption.

B- . INFLUENCE DE pH :

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution.

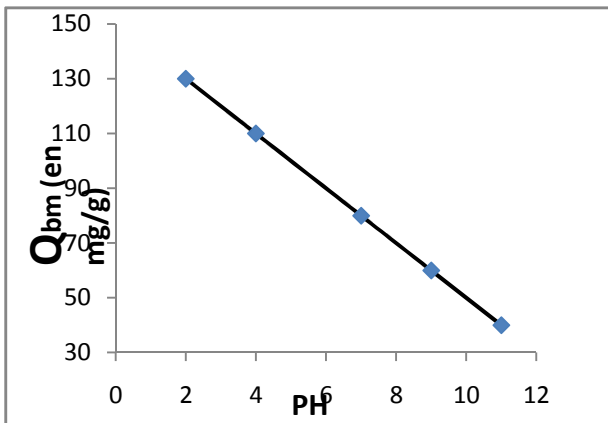


Figure 12: capacité d'adsorption en fonction de pH pour Charbon actif

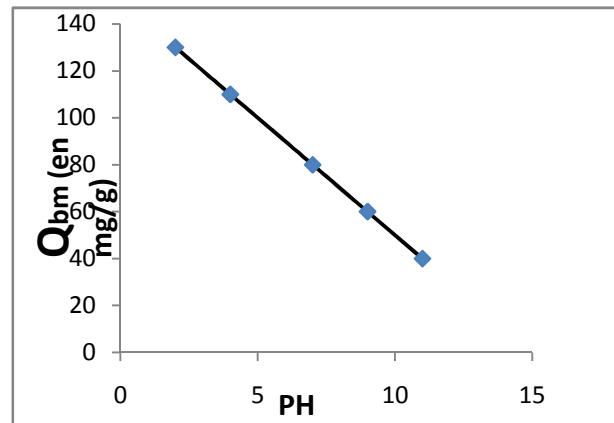
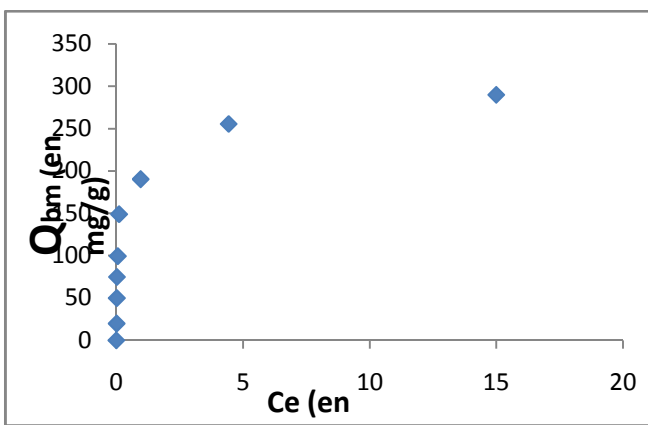


Figure 13 : capacité d'adsorption =f(pH) pour l'argile

Le pH joue un rôle important sur l'adsorption du colorant étudié figures (12 et 13). On constate donc d'après ces courbes que la capacité d'adsorption pour le BM est max à pH acide pH =2 pour le charbon actif et l'argile.

III-6. ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTIONS :

Les adsorptions isothermes jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de $Q_e=f(C_e)$ (figure 14 et 15) où Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g



d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant.

Figure-14 : isotherme d'Adsorption du BM

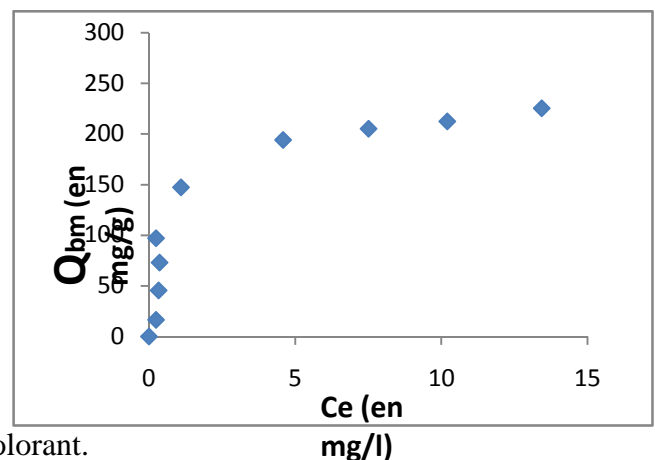


Figure-15 : isotherme d'Adsorption du BM



par CA

par l'argile

Conditions : $T=25^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=6,49$; 250 tours/min.

L'allure obtenue de l'adsorption isotherme de BM par l'argile montre que le processus d'adsorption de ce colorant pourrait se produire en monocouche, L'évolution des courbes d'élimination des adsorbats par les argiles peut être décomposée en trois phases: une première très rapide, suivie d'une deuxième moins rapide, pour atteindre le palier de saturation.

Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés, avec une affinité observé de bleu de méthylène vis-à-vis le charbon actif par rapport à celle de l'argile.

III-6-1. INFLUENCE DE TEMPERATURE :

Les figures 16 et 17 représentent l'influence de la température sur l'adsorption de ce colorant. Lorsque nous utilisons différentes températures pour 1h d'agitation, la capacité d'adsorption du charbon actif augmente.

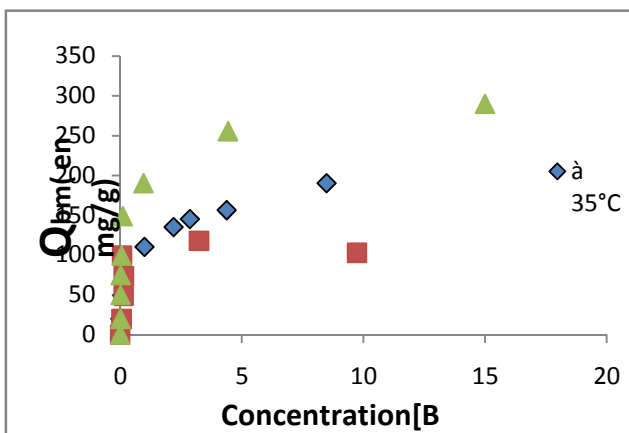


Figure 16: variation de la capacité d'adsorption en fonction de la Température pour CA

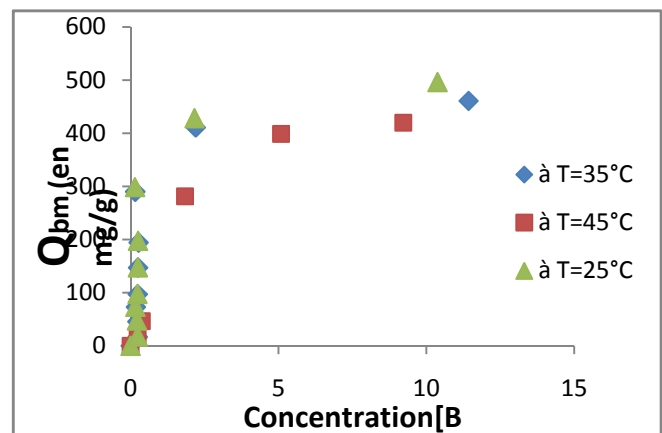


Figure 17: variation de la capacité d'adsorption en fonction de température (argile)

Les figures montrent un effet marqué de la température sur le taux d'adsorption. Nous constatons que l'augmentation de la température (25°C à 45°C) induit à une diminution de la capacité d'adsorption. L'élévation de la température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu. Nous pouvons conclure qu'il y a une valeur de température optimal pour favoriser l'adsorption de Bleu de Méthylène.



III-6-2. MODELE DE LANGMUIR :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse.

A une température constante, la quantité adsorbée Q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e}$$

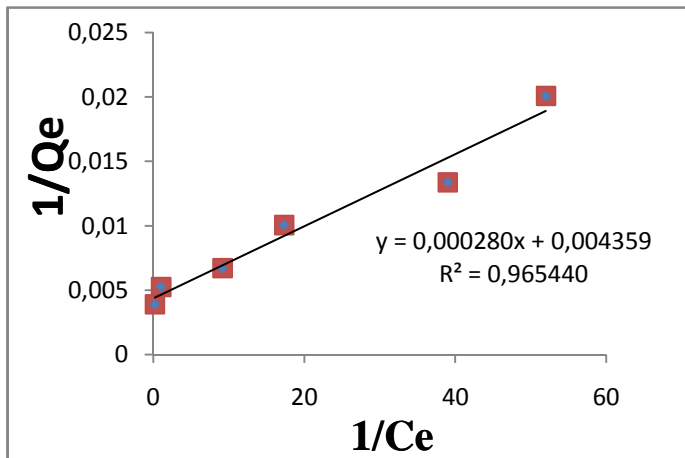
La transformée linéaire de ce modèle a pour équation

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K Q_m} * \frac{1}{C_e}$$

En

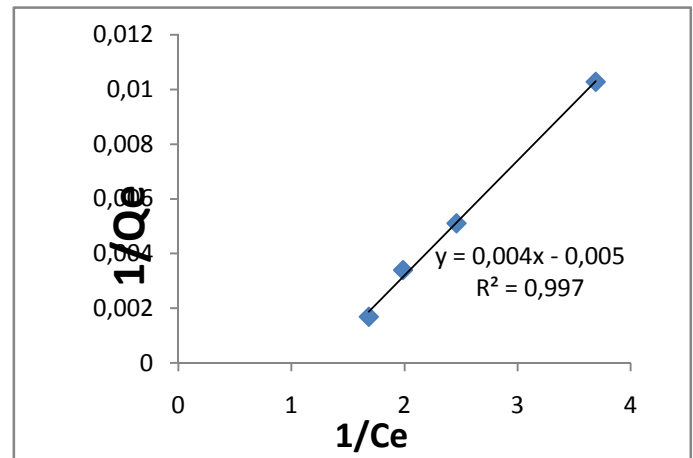
portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/KQ_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Figure 18 : Modèle linéaire de Langmuir du BM



pour CA

Figure 19: Modèle linéaire de Langmuir



pour l'Argile

La description des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant les modèles de Langmuir. Le tableau 6 rassemble les constantes K et Q_m de Langmuir pour charbon actif et l'Argile.

Tableau 6 : Les constants K et Q_m de Langmuir, pour BM sur le charbon actif et l'argile

	Paramètres de Langmuir		
	K (L.mg ⁻¹)	Qm (mg/g)	R ²
Charbon Actif	14,28	250	0,965
Argile	1,25	62,5	0,997

Les résultats de

Modèle linéaire de Langmuir du BM montrent que le Charbon actif a une capacité d'adsorption maximale de 250 mg/g avec un rendement de 96,5%, et 62,5 avec 99,7% pour l'argile

III-6-3. Modélisation des isothermes

Les modèles cinétiques, le plus couramment, utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich :

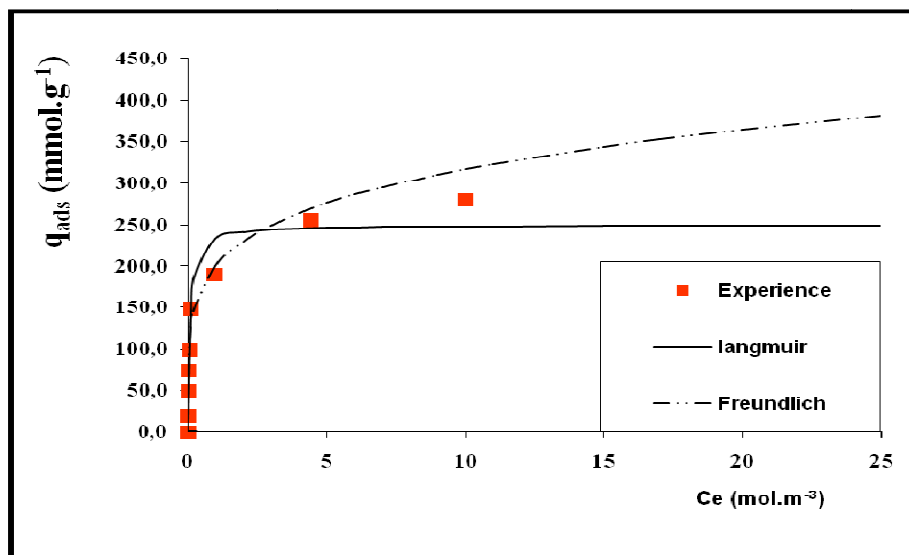


Figure 20 : Modélisation l'isotherme d'adsorption CA. La figure 20 montre l'isotherme d'adsorption

de de BP sur La figure

de BM à 25 c avec la corrélation des points expérimentaux avec le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Les résultats ainsi trouvés montrent clairement que le modèle de Langmuir est adéquat pour décrire l'adsorption de BM sur le CA et la BT.

Les résultats de Modèle linéaire de Langmuir du BM montrent que le Charbon actif a une capacité d'adsorption maximale de 250 mg/g avec un rendement de 96,5%, et 62,5 mg/g pour l'argile avec un rendement de 99,7%. La grande capacité d'adsorption de CA par rapport à celle de BT est due à la surface spécifique et le volume poreux élevés de CA : 280 m²/g contre 83 m²/g



Conclusion :

Les résultats obtenus dans ce travail se résument comme suit :

Les essais d'adsorption effectués ont montrés que les charbons actifs en poudre préparée à partir de la biomasse locale imprégnées par KOH sont des excellents adsorbants pour le bleu de méthylène. L'équilibre d'adsorption entre le charbon actif et le bleu de méthylène est atteint à 30 minutes pour un rendement de 96%. Cela montre une adsorption rapide de l'adsorbat sur l'adsorbant.

L'effet d'une variation du pH ou de la force ionique du milieu aqueux sur l'adsorption du colorant BM a été étudié à 25°C pour le charbon actif préparé et l'argile. Il apparaît que l'augmentation du pH entre 2 et 11 implique une diminution de la capacité d'adsorption de colorant pour le charbon actif et l'argile.

L'étude de l'adsorption de colorants de BM par charbon actif a permis d'identifier des facteurs externes aux matériaux c'est-à-dire les conditions du milieu favorisant l'adsorption de ce colorant. Nous avons pu constater que l'élimination de bleu de méthylène par charbon actif et l'argile est meilleure aux pH=2, ainsi que la valeur de température optimale est de 25°C, dans ces conditions les cinétiques d'adsorption de bleu de méthylène par CA et l'argile présentent des temps d'équilibres de CA et d'argile sont respectivement 30 minutes et 15 minutes et le modèle d'adsorption de Langmuir simple décrivent bien l'adsorption de BM.



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES



L'industrie textile consomme de très grandes quantités d'eau. Celles-ci une fois rejetées provoquent des altérations du milieu aquatique à cause de leurs charges en colorants stables, très toxiques et faiblement biodégradables.

Le but de ce travail était d'arriver à mettre au point un mécanisme efficace de traitement des eaux polluées utilisant des charbons actifs fabriqués localement avec des moyens facilement accessibles en comparaison avec des matériaux minéraux naturels à savoir l'argile (BT). Des recherches documentaires ont permis de faire ressortir les principales étapes mais aussi l'influence de certains paramètres intervenant dans la synthèse des charbons actifs. Les recherches effectuées ont montré diverses méthodes de synthèse des charbons actifs mises en évidence par les différents procédés d'activation :

- Une méthode de fabrication par activation chimique caractérisée par une première phase d'imprégnation des matières premières avec des produits et une seconde phase de carbonisation sous un flux de gaz inerte à des températures de l'ordre de 300 à 850°C.

Dans cette étude, nous avons activé la biomasse locale par voie thermochimique, par la base KOH en faisant varier le rapport d'imprégnation. Les charbons actifs préparés aux taux d'imprégnation 1 :0,5 ; 1 :2 ; 1 :3 ; 1 :4 ; 1 :0 et seul 1 :2 a été étudiés (en raison de la durée de projet). La base KOH présente l'avantage de favoriser le développement de la texture de porosité, avec un rendement meilleur. .

De point de vu appliqué

Les expériences d'adsorption de BM sur le CA et l'Argile ont été faites dans les conditions de pH acide (pH=2) à pH basique (pH=11) et de température entre 25 et 45°C. Dans ces intervalles de condition, nous avons constaté une bonne adsorption améliorée en pH acide et température ambiante.

Dans ce travail nous avons synthétisé des charbons actifs à partir de biomasses locales et nous avons mis en évidence un traitement qui élimine le BM contenu dans des eaux usées sur les charbons actifs et l'argile.

Dans la perspective de prolonger cette étude nous nous proposons de:



-
- Étudier la masse pour l'élimination totale de BM contenu dans les eaux de usées.
 - Élargir le procédé de traitement, en utilisant du charbon actif commercial afin de comparer et de juger l'efficacité de nos charbons actifs préparés.
 - Voir qu'elles sont les conditions de conservation, et de voir la durée de vie du charbon actif.
 - Calculer la chaleur d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption et étudier les mécanismes d'adsorption



Références

- [1] Guibal, E, 2004, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents, *Sep, Purif, Technol*, 38 (1), 43-74.
- [2] Allen, S.J, 1996, Types of adsorbent materials in: Use of adsorbents for the removal of Pollutants from wastewaters, McKay G, ed. CRC Press 5, 59.
- [3] Rodriguez, G., Lama, A., Rodriguez R., Jiménez, A., Guillén, R.L., Fernandez-Bolanos, J, 2008, Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, *Bioresour, Technol*, 99, 5261–5269.
- [4] Henri, NOZET, *Textiles chimiques Fibres modernes ÉDITIONS EYROLLES*, 61, boulevard Saint-Germain – 75005 PARIS.
- [5] - T. sauer G., Gesconeto H.J.J and Moreira, R. F. P.M. , 149 (2002) 147-154.
- [6] - Daneshvar N., Salari D. and khataee A.R., *J.Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 157 (2003) 111116.
- [7] Abdelhakim Almouwahidi, Zulamita Zapata-Benabith, Francisco Carrasco-Marin, carlos Moreno-Castilla. departamento de Quimicia Inorganica Universidad de Granada. 18071 Granada, Spain.
- [8] Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M.V., Carrasco-Marin, F, 2000, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, 38 (14), 1995-2001.
- [9] Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L, 2003, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon*, 41(4), 811-821.



-
- [10] M.C. Baquero, L. Geraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, Journal Anal. Appl. Pyrolysis ,Departamento de Quimica, Universidad Nacional de Colombia, Bogota , Colombia ,30 October 2002.
- [11] Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects, Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Quimica Inorganica. Universidad de Alicante, Spain 19 May 2004.
- [12] Devarly Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry.
- [13] Ting Yang and Aik Chong Lua, Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, Journal of Colloid and Interface Science 267, 17 June 2003.
- [14] R. Azargohar, A.K. Dalai, Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies, Catalysis and Chemical Reaction Engineering Laboratories, Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon 14 July 2007



ANNEXES



Annexe I : Description de la texture des charbons actifs
Annexe II : Types de charbon actif

ANNEXE I : DESCRIPTION DE LA TEXTURE DES CHARBONS ACTIFS

La texture des charbons actifs se caractérise à partir d'un certain nombre de propriétés notamment la surface spécifique, le volume spécifique, la distribution des tailles de pores, la taille effective des particules et la forme des pores.

♦ Surface spécifique :

Elle représente l'étendue de la surface (externe et interne) accessible par unité de masse du solide.

La surface spécifique des charbons actifs peut atteindre entre 400 et 2000 m

La surface spécifique est la caractéristique essentielle pour permettre l'adsorption des solutés.

La taille des bactéries ne leur permettent pas de pénétrer à l'intérieur du charbon. Elles se développent en surface et forment un biofilm. (lenntech.com)

Le volume spécifique :



Il s'agit de l'espace vide (espace inter-granulaire et vide des pores au sein de la particule) accessible au sein d'un lit de particules. Le volume spécifique des charbons actifs est généralement supérieur à 0,2 cm³/g de charbon anhydre.

♦ La distribution des tailles de pores :

C'est la répartition du volume spécifique ou de la surface spécifique par taille de pore. Les pores d'un charbon actif se classent selon leurs diamètres moyens en trois catégories : les macropores (supérieurs à 50 nm), les mésopores (entre 2 et 50 nm) et les micropores (inférieurs à 2nm).

♦ La taille effective des particules :

C'est la répartition massique d'un lit de particules par taille de grain. Elle s'exprime soit par intervalle [min ; max] soit en pourcentage de refus à une maille de tamis donnée.

ANNEXE II : TYPES DE CHARBON ACTIF

La taille des particules absorbantes est fixée par la nature gazeuse ou liquide du fluide traité et le mode d'application du produit. Ainsi, différents types de charbons actifs sont à distinguer :

♦ Charbon actif en poudre (CAP) :

Dans ce cas, la granulométrie maximale est fixée en pratique à 0,2 mm. Ce type de charbon actif est surtout destiné aux traitements des composés en phase gazeuse. Les traitements en phase aqueuse s'opèrent en incorporant continuellement le CAP et des agents flocculant au liquide à traiter et les maintenir en contact sous une bonne agitation pendant 15 à 60 minutes. Il est cependant recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. L'adsorption des composés s'en trouve rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. La dose à employer est variable et doit être déterminée par des essais en laboratoire. Cependant, le traitement exige une quantité importante de CAP afin de parer aux dernières traces d'impuretés (lenntech.com). Un procédé de filtration nous permettra, après utilisation de récupérer ou d'éliminer le CAP.

Charbon actif en grain (CAG) :

Pour ce type de charbon, la taille des particules dépasse 0,4 mm. Le CAG convient aussi bien pour la récupération de vapeur de solvant qu'en phase liquide. Les traitements en phase liquide se font sous le principe d'un lit filtrant d'épaisseur normalement supérieure à 0,6 mm et de vitesse spatiale comprise entre 4 et 20 v/v/h (pour un liquide de viscosité analogue à celle de l'eau).



Master Sciences et Techniques : Génie des Matériaux et des Procédés

Nom et prénom: Amine ZERRAD

Titre: Préparation des Charbons actifs à partir de biomasse locale : application dans les traitements des eaux usées

Résumé



Les charbons actifs sont des matériaux carbonés solides obtenus par carbonisation de la biomasse, qui subissent une décomposition contrôlée appelée activation qui leur confère une structure poreuse interne très développée. Cette porosité confère au charbon actif un haut pouvoir adsorbant de polluant. Ils sont couramment utilisés pour la dépollution des eaux usées. Les charbons actifs sont synthétisés par deux modes d'activation.

La préparation et la caractérisation de charbon actif à partir de biomasse locale ont été réalisées afin de mettre en valeur un procédé de dépollution des eaux usées.

L'étude consiste à utiliser des matières premières accessibles localement et à moindre coût pour la production des charbons actifs ayant des propriétés adsorbantes requises pour une application au traitement des eaux usées, notamment les effluents liquides industriels chargés en colorant. Les propriétés de la porosité ont été déterminées par adsorption en solution aqueuse en utilisant un colorant de bleu de méthylène. Différents tests ont été réalisés sur le BM afin de déterminer les propriétés de charbon actif et l'argile. L'application de l'adsorption sur CA pourrait être une alternative à faible coût à éliminer les colorants toxiques.