



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Département of Process Engineering



N° d'ordre : M2...../GC/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

**Etude de l'élimination d'un colorant basique par un procédé
d'adsorption sur un charbon actif en mode batch**

Présenté par

1- M^{elle} BELDJILALI MANSOURIA

2- M^{elle} BEDDALI SIHAM

Soutenu le 12/07/ 2021 devant le jury composé de :

Présidente :	M ^{me} BENDENIA .S	Pr	Université de Mostaganem
Examinatrice :	M ^{me} MEKIBES .Z	MAA	Université de Mostaganem
Encadrant (e) :	Mr BENZEKRI BENALLOU.M	MCB	Université de Mostaganem

Année universitaire : 2020 – 2021

REMERCIEMENTS

Nous remercions Dieu tout puissant, qui gère éternellement le monde, de nous avoir accordé de la patience, et la volonté pour pouvoir achever ce modeste travail.

C'est avec un réel plaisir que nous réservons ces premiers lignes à ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à réalisation de ce modeste travail .

Nous adressons nos plus vifs remerciement à notre encadrant Mr BENZEKRI Mokhtar qui nous a fait confiance et accepter de superviser notre travail.

Nous remercie aussi M^{me} MEKIBES.Z qui nous a soutenus et de nous guidé durant toute la période de notre travail, sa sincérité, sa patience et sa gratitude qui nous a permis de réaliser ce travail.

Nous remercions, également, les membres des jurys : Pr BENDENIA.S à l'Université de Mostaganem et M^{me} MEKIBES.Z à l'Université de Mostaganem, qui nous ont fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail.

Que, tous, trouvent, ici l'expression de notre respect.

Enfin, nos meilleurs sentiments envers tous les professeurs du département de génie des procédés, ainsi que pour toute personne qui, de près ou de loin, nous a apporté son soutien.

DEDICACE

Au nom de Dieu clément et miséricordieux.

Avec ma profonde affection, je dédie ce modeste travail :

A ceux qui m'ont soutenu et encouragé ma mère et mon père.

Mes très chères sœurs : Hafida, Farida, Fouzia, Fatiha, Hadja.

A mon frère Mohamed et sa femme Yasmina.

Mes camarades surtout : Mansouria, Khadidja.

Mes amis : Yasmina, Mimouna.

Je tiens à exprimer aussi, mes profondes gratitude à M^{lle}DELALI Halima qui m'a aidé à élaborer ce travail dans les meilleures conditions.

BEDDALI SIHAM

DEDICACE

Je dédie ce travail à tous ceux qui sont chers à mon cœur.

A mon père, qui peut être fier et trouve ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

A ma mère, qui DIEU la protège, qui a été le secret de ma patience et la poursuite de mes études et qui a œuvré pour ma réussite.

A mes frères, qui m'ont soutenu à tout moment : Mohamed et Mansour.

A toutes mes chères amies et mes sœurs de mon parcours d'études : Yasmina, Khadidja, Ahlem, Chahrazade, Sara, Rahma, Aicha.

A toute la famille Beldjilali.

A tous Les enseignants qui m'ont aidée de près ou de loin dans ma formation M^{me}MEKIBES, M^{elle} DELALI et M^{me} Oum EL khier.

Enfin, je remercie mon binôme Beddali Siham qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.

BELDJILALI .MANSOURIA

RÉSUMÉ

L'objectif de cette étude est de caractériser le charbon actif poudre en mode batch et son application dans l'élimination par adsorption d'un colorant cationique connu pour sa toxicité qui est le bleu de méthylène contenus dans l'eau. L'adsorbant utilisé dans cette étude est le charbon actif poudre en mode batch préparé au laboratoire.

Durant notre stage pratique, nous avons effectué des tests pour déterminer les différents paramètres influençant sur l'adsorption (temps d'équilibre, dose, pH, concentration, cinétique et température) de bleu de méthylène par le charbon actif poudre en mode batch.

Les essais exercés dans cette expérience ont montré que le charbon actif poudre en mode batch peut éliminer le bleu de méthylène avec succès.

Les mots- clés : Adsorption, Bleu de Méthylène, Charbon Actif, Elimination, Mode batch.

SUMMARY

The objective of this study is to characterize activated carbon powder in batch mode and its application in the elimination by adsorption of a cationic dye known for its toxicity, which is the methylene blue contained in water. The adsorbent used in this study, is the activated carbon powder in batch mode prepared laboratory.

During our practical training, we carried out tests to determine the various parameters influencing the adsorption (equilibrium time, dose, pH, concentration kinetic and temperature) of methylene blue by activated carbon powder in batch mode

The tests carried out in this experiment showed that activated carbon powder in batch mode can eliminate the methylene blue successfully.

Keywords: Adsorption, Methylene blue, Activated carbon, Elimination, Batch mode.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو توصيف مسحوق الكربون المنشط في وضع الدفعات وتطبيقه في التخلص عن طريق امتصاص الصبغة الكاثيونية المعروفة بسميتها وهي أزرق الميثيلين الموجود في الماء. المادة المستخدمة في هذه الدراسة هي مسحوق الكربون المنشط في وضع الدفعات المحضر في المختبر. خلال تدريبنا العملي، أجرينا اختبارات لتحديد المعلمات المختلفة التي تؤثر على الامتصاص (الوقت التوازن، الجرعة، درجة الحموضة، التركيز الحركي ودرجة الحرارة) لأزرق الميثيلين بواسطة مسحوق الكربون المنشط في وضع الدفعات أظهرت الاختبارات التي أجريت في هذه التجربة أن مسحوق الكربون المنشط في وضع الدفعات يمكن أن يقضي على نجاح الميثيلين الأزرق

كلمات المفتاحية: الامتصاص، أزرق الميثيلين، الكربون المنشط، وضع الدفعات.

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I

Phénomène d'adsorption Et Charbons actifs

I.1. Phénomène d'adsorption	2
I.1.1. Définition.....	2
I.1.2. Types d'adsorption	2
I.1.2.1. Adsorption physique « physisorption »	2
I.1.2.2. Adsorption chimique « chimisorption »	2
I.1.3. Facteurs influençant l'adsorption	3
I.1.4. Classification des isothermes d'adsorption	3
I.1.5. Isothermes de l'adsorption.....	5
I.1.5.1. Modèle de Langmuir.....	5
I.1.5.2. Modèle de Freundlich.....	6
I.1.5.3. Modèle de Temkin	7
I.1.6. Cinétique d'adsorption.....	7
I.1.7. Modèle cinétiques	8
I.1.7.a. Modèle de pseudo premier ordre.....	8
I.1.7.b. Modèle du pseudo-second ordre.....	8
I.1.7.c. Le modèle de diffusion intra-particule	9
I.1.8. Grandeurs thermodynamiques.....	9
I.2. Charbon actif.....	10
I.2.1. Généralités sur charbon actif	10
I.2.2. Les types de charbon actif	11
I.2.2.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	11
I.2.2.2. Carbone actif en grain.....	11

CHAPITRE II

Colorant

II.1. Définition de colorant.....	12
II.2. Classification des colorants	13

Chapitre III

Partie Expérimental

III.1. Introduction	17
III.2. Bleu de méthylène.....	17
III.2.1 Structure chimique.....	17
III.2.2. Toxicité du bleu de méthylène	17
III.3. Caractérisation du charbon actif.....	18
III.3.1.Caractérisation structurale	18
III.3.1.1.Indice d'iode.....	18
III.3.2.Caractérisation chimique du charbon actif.....	20
III.3.2.1.Le pH_{pcz}	20
III.4. La courbe d'étalonnage.....	21
III.5. Les effets de certain paramètre sur l'adsorption du bleu de méthylène	22
III.5.1. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	22
III.5.2. Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption.....	23
III-5.3. Effet du pH sur le processus d'adsorption.....	24
III.6.Etude de l'isotherme d'adsorption	25
III.7.Etude de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.....	29
III-8. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption (bleu de méthylène).....	31
Conclusion générale.....	34
References bibliographies.....	35

Liste des Figures

Figure I.1 : Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir.....	6
Figure I.2 : Module d'adsorption multicouche selon Freundlich.....	7
Figure I.3 : Différents étapes de transfert d'une solution lors de son adsorption sur un matériau microporeux.....	8
Figure I.4 : Structure du charbon actif.....	10
Figure I.5 : Charbon actif en poudre (CAP).....	11
Figure I.6 : Charbon d'actif en grain(CAG).....	11
Figure III.1 : Structure chimique du bleu de méthylène.....	17
Figure III.2 : Représentation de pH_{pcz} du charbon actif.....	20
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	21
Figure III.4 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif.....	23
Figure III.5 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la dose.....	24
Figure III.6 : Evolution du taux d'élimination en fonction du pH.....	25
Figure III.7 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif.....	26
Figure III.8 : Représentation linéaire de modelé de Langmuir du bleu de méthylène sur charbon actif.....	27
Figure III.9 : Représentation linéaire de modelé de Freundlich du bleu de méthylène sur charbon actif.....	27
Figure III.10 : Représentation linéaire de modelé de Tamkin du bleu de méthylène sur charbon actif.....	28
Figure III.11 : Représentation graphique de modelé cinétique de bleu de méthylène (Pseudo premier ordre).....	29
Figure III.12 : Représentation graphique de modelé cinétique de bleu de méthylène (Pseudo deuxième ordre).....	30
Figure III.13 : Représentation graphique de modelé cinétique intra particulaire pour l'adsorption du bleu de méthylène.....	30
Figure III.14 : Evaluation de la quantité absorbée à différentes températures	32
Figure III.15 : Evaluation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif.....	32

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	12
Tableau II.2 : Principaux groupements chromophores et aux Autochromes, classés par intensité croissante.....	13
Tableau II.3 : Classification chimique des colorants.....	13
Tableau II.4 : Classification tinctoriale des colorants.....	15
Tableau III.1 : Informations générales sur bleu de méthylène.....	17
Tableau III.2 : Les valeurs du pH_{PCZ} de charbon actif.....	20
Tableau III.3 : Résultats de la courbe d'étalonnage.....	21
Tableau III.4 : Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du bleu méthylène (100 mg/L).....	22
Tableau III.5 : Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du bleu méthylène (50 mg/L).....	23
Tableau III.6 : Effets de la dose sur l'adsorption.....	24
Tableau III.7 : Effets du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène.....	25
Tableau III.8 : Les valeurs de l'isotherme du bleu de méthylène sur charbon actif.....	26
Tableau III.9 : Constante Langmuir, Freundlich et Temkin de bleu de méthylène.....	28
Tableau III.10 : Valeurs du test cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par charbon actif (100 mg/L).....	29
Tableau III.11 : Valeurs des modèles cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif ($q_{exp}=12,38mg/g$).....	31
Tableau III.12 : Effets de la température sur l'adsorption bleu de méthylène.....	31
Tableau III.13 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif.....	33

Introduction générale

Nous avons réalisés ce travail au laboratoire de recherche : Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M).

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, Pour cela les chercheurs scientifique ont intensifié leurs travaux sur la valorisation des biomasses végétales pour préparer des charbons actifs.

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Les procédés de traitement actuel sont orientés vers les charbons actif. Ce traitement est particulièrement efficace pour enlever la matière organique naturelle dissoute, l'utilisation de l'adsorption sur charbon actif pour l'élimination de micro polluant dans l'eau destinée à la consommation est de plus en plus fréquente.

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de la rétention du bleu de méthylène qui est un colorant organique, sur le charbon actif en poudre d'origine végétale.

Le présent travail est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre traite les phénomènes d'adsorption et des généralités sur le charbon actif.
- Dans le deuxième chapitre, nous donnons quelques rappels sur les colorants.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif d'origine végétal.

I.1. Phénomène d'adsorption

I.1.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface entre un fluide et un solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules des solutés d'une phase liquide sur une surface solide (surface externe + surface interne des pores). Le solide est appelé adsorbant et le composé liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [1].

I.1.2. Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption".

I.1.2.1. Adsorption physique « physisorption »

C'est une adsorption de type physique, qui 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.

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 et une absence de spécificité [1].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [2].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [3].

I.1.2.2. Adsorption chimique « chimisorption »

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

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.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats [2].

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [3].

I.1.3. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption des liquides par les solides, peut être influencée par de nombreux facteurs dont : **• pH de la solution**

Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption [4].

• 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 [4].

•La température :

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [4,5].

I.1.4. Classification des isothermes d'adsorption

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, si bien qu'en 1974, Giles et al ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse.

Tous les systèmes d'adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière expérimentalement. On désigne quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante).

•**Classe S**(Sigmoide)

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent 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 écots dans lesquels elles se tassent les contres 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 [6].

•**Classe L** (Langmuir)

L'isotherme de classe L se produit à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas 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 adsorbée sont faibles.

Elle peut également apparaitre 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 latérale [6].

•**Classe H** (haute affinité)

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée est 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 forées à partir des molécules de soluté [6].

•**Classe C** (partition constante)

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 libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette class sont obtenues quand les pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir [6].

I.1.5. Isothermes de l'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée.

I.1.5.1. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [7].

- ❖ La molécule adsorbée est fixée sur un seul site bien défini de l'adsorbant. On parle alors d'une adsorption localisée.
- ❖ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité. Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- ❖ Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant.
- ❖ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées.
- ❖ La réaction est réversible. C'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption.

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que sa capacité d'adsorption [8].

Il est régi par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

La linéarisation de l'équation (1) conduit à l'équation suivante :

$$q_e = \frac{1}{(K_L)b} + \frac{1}{b} C_e \quad (2)$$

Où :

q_e : capacité d'adsorption du solide (mg/g).

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

b : capacité maximale d'adsorption.

K_L : coefficient d'adsorption (L/mg), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système (adsorbant adsorbat) [9].

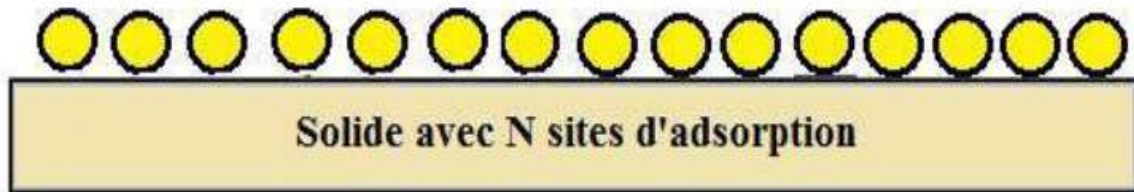


Figure I.1 : Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir [10].

I.1.5.2. Modèle de Freundlich

Ensuite, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle établit une relation entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide que et la concentration de composé restant en solution C_e . Ce modèle est Uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées [11]. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log c_e + \log K_F \quad (4)$$

Où :

q_e : la quantité du soluté adsorbée par gramme de solide (m/g).

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L).

K_F: est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

n: représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique est favorable [12].

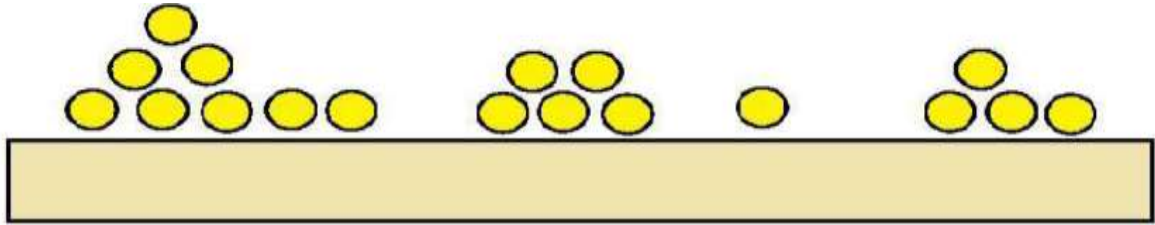


Figure I.2 : Module d'adsorption multicouche selon Freundlich [13].

I.1.5.3. Modèle de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement [14].

Avec :

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(K_T C_e) \quad (5)$$

q_e : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g).

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

R : constante universelle des gaz parfaits (J/mol.K).

T : température absolue (K).

b_t : variation de l'énergie d'adsorption (J/ mol.g.mg).

K_T : constante d'équilibre (L/mg).

I.1.6. Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant :

- Une adsorption spécifique sur les parois des pores.
- Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques, superficielles des matériaux carbonés.
- La diffusion du polluant dans le volume poreux [15].

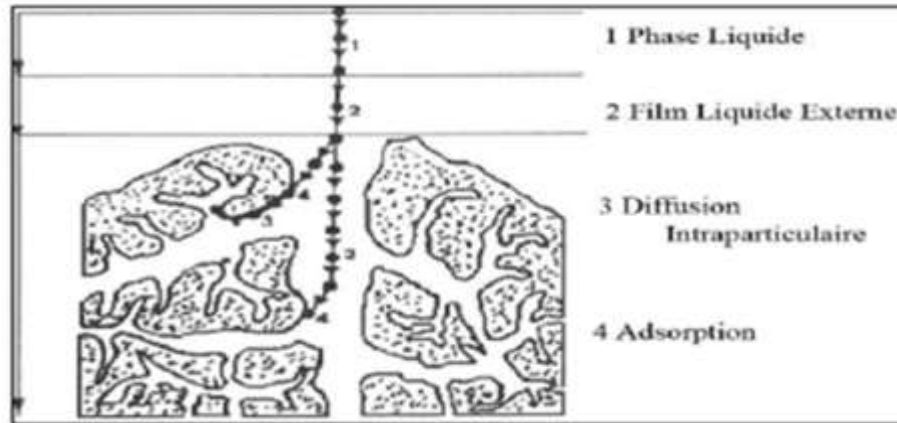


Figure I.3 : Différents étapes de transfert d'une solution lors de son adsorption sur un matériau microporeux.

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusion els, en particulier 4 phases peuvent être distinguées [16] :

- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule.
- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbants (diffusion externe).
- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores).
- Fixation, complexassions ou précipitation des solutés.

I.1.7. Modèle cinétiques

Plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme du processus D'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient :

I.1.7.1. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [17] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

I.1.7.2. Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre de HO et Mc Kay [18] est suivant :

$$\frac{dq_e}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Avec :

K₂ : la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (mg/g min).

L'intégration de l'équation (8) conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

I.1.7.3. Le modèle de diffusion intra-particule

La vitesse de diffusion intra-particule est déterminée en utilisant l'équation suivante [19] :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (10)$$

Avec

K_{int} : la constante de diffusion intra-particule ($\text{mg/gmin}^{-1/2}$).

I.1.8. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG , de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou, endothermique ($\Delta H > 0$).

La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = (-\Delta H/RT) + (\Delta S/R) \quad (6)$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution.

ΔH : Enthalpie (kJ/mol).

ΔS : Entropie (kJ/mol).

ΔG : Energie libre (J/mol).

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K).

T : température (K).

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = q_e/C_e \quad (11)$$

A partir du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

I.2. Charbon actif

I.2.1. Généralités sur charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants.

L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération [20, 21].

Il existe différents types de charbons actifs, selon le matériau source et selon leur forme physique. Le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone : bois, écorces, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, ou bien de houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers. On peut le trouver sous forme de charbon actif en poudre (CAP), de charbon actif en grains (CAG) [22].

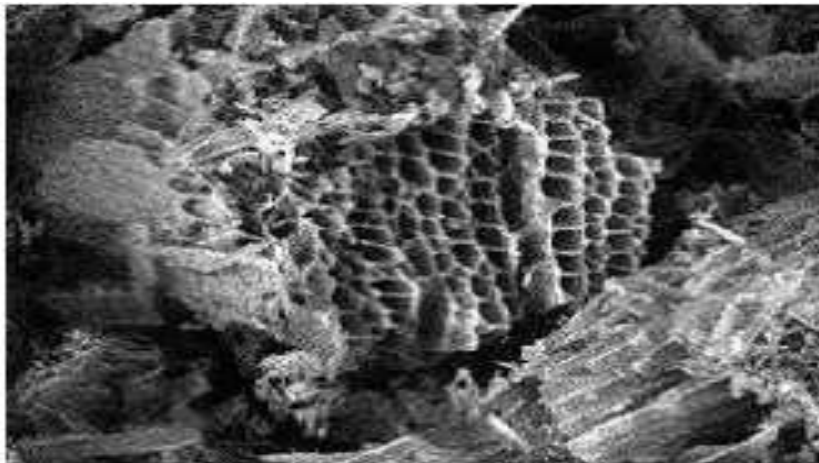


Figure I.4 : Structure du charbon actif

I.2.2. Les types de charbon actif

I.2.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm [23].



Figure I.5 : charbon actif en poudre (CAP)

I.2.2.2. Charbon actif en grain(CAG)

Ce type de charbon présente une granulométrie plus grande et une surface spécifique un peu moins importante. Ils sont préconisés de préférence pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Les charbons actifs en grains sont généralement préparés par activation physique à partir de différents matériaux comme le bitume et le lignite [24].



Figure I.6 : Charbon d'actif en grain(CAG).

II.1. Définition de colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur, appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation, les autochromes [25].

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [26].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le tableau II.1 [27].

Tableau II.1 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observe (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement Chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense Le tableau II-2 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène

peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auto-chromes [28].

Tableau II.2 : Principaux groupements chromophores et aux Autochromes, classés par intensité croissante

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

II.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

Le classement d'après la structure chimique tableau II.3 s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [29]. Le classement d'après la structure tinctoriale selon tableau II.4.

Tableau II.3 : classification chimique des colorants [30].

Colorants	Caractéristique et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> -Présence du groupe fonctionnel azoïque (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques, etc. -Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques. -Constituent 50% de la mondiale des colorants. -Se répartissent en colorants acides, basiques directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ...etc.
Anthraquinoniques	-Les plus importants après les colorants azoïques.

	<ul style="list-style-type: none"> -formule générale dérivée de l'anthracène. -la coloration des fibres polyester. -Couvrent tous la gamme de nuances jaune –orange –rouge. -Solidité à la lumière. -Vivacité des coloris surtout dans le bleu et turquoise.
Triphénylméthanes	<ul style="list-style-type: none"> -Leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. -Bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques. -la totalité de la gamme de nuances.
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> -la présence d'un groupe nitro (NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). -Très limitée en nombre et relativement ancienne. -La simplicité de leur structure moléculaire.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> -Utilises comme colorant en textile. -Faible solidité à la lumière.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> -Structure complexe possédant un atome métallique central. -Obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt).
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> -Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> -composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. -Intense fluorescence. -utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

Tableau II.4 : classification tinctoriale des colorants [31].

Colorants	Caractéristique et propriétés générales
Acides ou anioniques	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. - Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> - Sels d'amines organiques. -Solubles dans l'eau. - Permettent des nuances très vives et résistantes.
Développés ou azoïques insoluble	<ul style="list-style-type: none"> - Formés directement sur la fibre. - Le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). - Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser.
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> - Insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcalin. - Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation. - Utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> - Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. -La présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. -Solubles dans l'eau.

<p style="text-align: center;">Directs</p>	<p>-Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.</p> <p>-Prix modéré, facilité d'application et faible solidité au traitement du lavage.</p>
<p style="text-align: center;">Colorants à mordants</p>	<p>- Contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.</p>
<p style="text-align: center;">Dispersés</p>	<p>- Très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.</p> <p>- en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.</p>

III.1. Introduction

Cette partie du travail est consacrée à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif d'origine végétale.

III.2. Bleu de méthylène

III.2.1 Structure chimique

Le bleu de méthylène est sous forme d'une poudre de couleur bleu foncé qui prend la couleur violet lorsque l'en mette dans l'eau distillée. Il appartient à la famille des colorants Thiazines, de formule chimique brute $C_{16}H_{18}N_3ClS$.

Sa structure chimique développée est illustrée sur la figure III.1

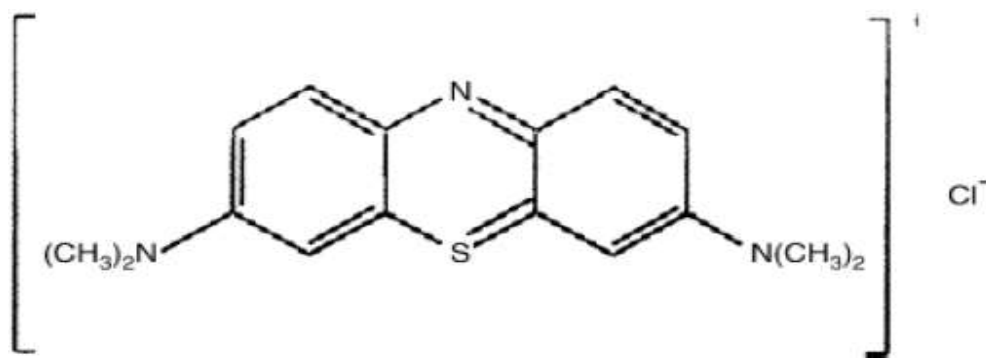


Figure III.1 : Structure chimique du bleu de méthylène.

Tableau III.1 : Informations générales sur bleu de méthylène.

Formule moléculaire	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau à 20°C (g/L)	Point de fusion (°C)	pH	λ_{max} (nm)
$C_{16}H_{18}N_3ClS$	319,86	40	180	5,9	665

III.2.2. Toxicité du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.

- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [32].

III.3. Caractérisation du charbon actif

III.3.1. Caractérisation structurale

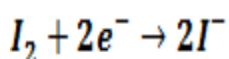
Pour la caractérisation de la porosité de charbon actif, ainsi que la nature chimique de leur surface, nous avons abordé l'utilisation des techniques suivantes : la détermination de l'indice d'iode pour la microporosité, l'indice de bleu de méthylène pour la détermination de la surface spécifique et la méso porosité, et enfin pH_{pcz} .

III.3.1.1. Indice d'iode

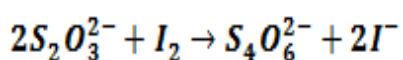
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du l'adsorbant. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N

a. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



Une solution d'iode dans une solution d'iodure aqueuse de potassium a une couleur intense jaune à marron. Une goutte d'une solution 0,1N d'iode confère une couleur pâle jaune à 100 ml d'eau de telle sorte que l'iode peut lui-même servir d'indicateur dans une solution incolore.

b. Mode opératoire

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

1. Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (V/V).
2. Une solution d'iode 0,1N.
3. Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1N.

Peser 0,2 g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150 °C dans l'étuve pendant 3 heures le transposer dans un flacon. Ajouter 10 mL de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé porté à ébullition pendant 30 secondes. Laisser refroidir à température ambiante. Transposer 100 mL de la solution d'iode dans le flacon. Le

boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement filtré .ensuite écarté les 20 à 30 mL du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 mL du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 mL, titrer avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 mL d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et calculer l'indice d'iode comme suit :

$$\text{index d'iode (mg/g)} = \frac{((V' - V) N 126,93)}{m}$$

m : La masse de charbon actif (g).

V' : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée.

Calcule de l'indice d'iode dans le cas où la concentration de l'iode résiduaire du filtrat diffère de 0,02N :

- Calculer la molarité résiduaire du filtrat R.
- $R = V' * 0,001$ ou V 'est le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage de l'iode après adsorption.

Si R n'est pas compris entre 0,004 et 0,017M, la procédure doit être répétée en utilisant une masse d'échantillon différente. Si R est compris entre 0,004 et 0,017 M, calculer le facteur de correction D.

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165}$$

Calculer l'indice d'iode en mg d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant :

$$\text{Index d'iode} = \frac{(1269,3 - (V' 27,92)) D}{m}$$

Ou m est la masse de l'échantillon

Index d'iode =736,2 mg/g

Le résultat obtenu indique que l'indice d'iode de notre adsorbant est très important.

III.3.2.Caractérisation chimique du charbon actif

III.3.2.1.Le pH_{pcz}

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour laquelle il y a absence de charges positives ou négatives à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface l'adsorbant utilisé.

a. Mode opératoire

Un volume de 50mL d'une solution de NaCl (0,01M) est placé dans des flacons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique, 0,15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_f est mesuré. On trace le pH_f en fonction du pH_i . Le pH qui correspond point d'intersection avec la ligne $pH (final)=pH (initial)$ c'est le pH_{pcz} du charbon.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2 et représentés graphiquement dans la figure ci-dessous.

Tableau III.2 : Les valeurs du pH_{pcz} de charbon actif.

pH_i	2,1	4,02	5,95	8,2	10,2	11,8
pH_f	2,11	3,65	3,59	3,91	5,94	10,13

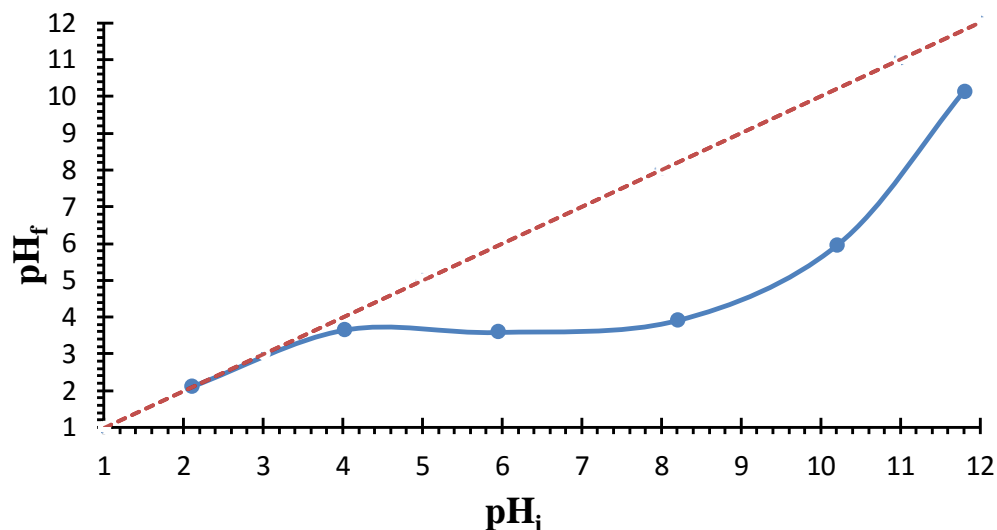


Figure III.2 : Représentation de pH_{pcz} du carbon actif.

Au –dessous du pH_{pcz} ($pH < pH_{pcz}$), la surface de charbon actif est chargée positivement, au –dessus du pH_{pcz} la surface de notre adsorbant est chargée négativement. La valeur de pH_{pcz}

obtenue dans notre essai (pH=2,15), cette valeur dépend le caractère chimique du charbon actif préparé.

III.4. La courbe d'étalonnage

L'étude cinétique de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage qui va nous servir pour le calcul des concentrations inconnues.

Pour cela et à partir de la solution mère de concentration 1000 mg/L, on a préparé une série de solution de concentration connues, puis on a mesuré leurs l'absorbance à $\lambda_{\max}=665\text{nm}$.

La relation entre l'absorbance et la concentration est régie par la relation fondamentale de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon LC$$

Où :

A : absorbance.

ϵ : coefficient d'adsorption molaire.

L : Longueur de la cellule (dm).

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau III.3 : en traçant A en fonction de C, on obtient une droite de pente ϵL (figure III.3).

Tableau III.3 : Résultats de la courbe d'étalonnage.

C (mg/L)	1	2	3	4	5	6	8	10
Abs	0,074	0,316	0,495	0,699	0,866	0,986	1,352	1,639

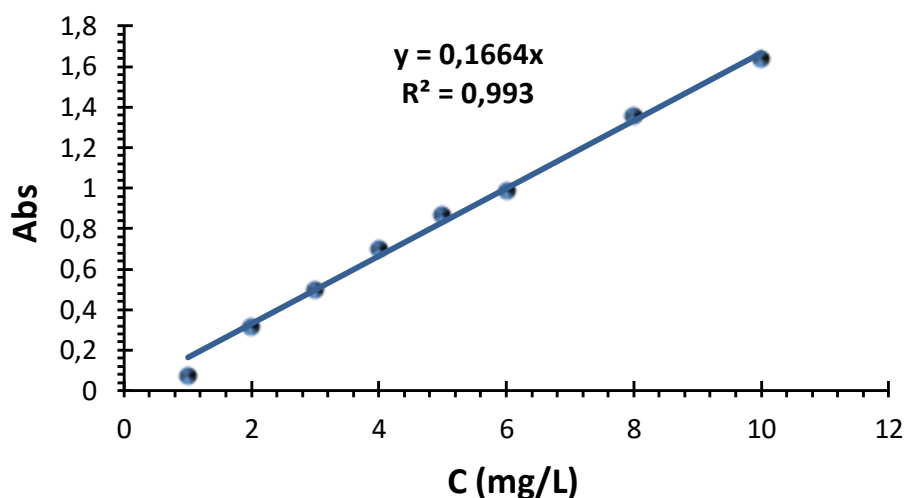


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

La courbe expérimentale à pour expression :

Abs = 0,166 C avec un coefficient de corrélation R=0,993. La valeur de R proche de 1 vérifie bien la loi Beer-Lambert.

III.5. L'effet de certain paramètre sur l'adsorption du bleu de méthylène

III.5.1. Cinétique d'adsorption (temps de contact)

Pour définir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif nous avons préparé deux solutions arbitraires de concentration de 50 mg/L et 100 mg/L et on a suivi la procédure suivante :

- Dans une série de béchers, on a introduit successivement 0,1 g du charbon actif et 25 mL de la solution préparée.

- On mesure l'absorbance de la solution pour des différents temps (20 min à 240 min), puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Ou encore par la détermination du taux d'élimination du colorant, noté R et exprimé en Pourcentage (%), il est défini par :

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100$$

Où :

C₀ : Concentration initiale du colorant (mg/L).

C_e : Concentration du colorant à l'instant t (mg/L).

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux III.4 et III.5.

Tableau III.4 : Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène (100 mg/L).

Temps (min)	20	30	40	50	60	90	120	150	210	240
C _e (mg/L)	93,99	94,83	94,59	93,51	74,16	71,63	68,87	63,10	61,90	61,54
Taux d'élimination(%)	6,01	5,17	5,41	6,49	25,84	28,37	31,13	36,90	38,10	38,46

Tableau III.5 : Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène (50 mg/L).

Temps (min)	20	30	40	50	60	90	120	150	210	240
C_e (mg/L)	31,85	28,13	5,95	5,16	3,03	4,80	1,49	3,97	0,87	0,79
Taux d'élimination(%)	36,30	43,75	88,10	89,69	93,94	90,40	97,02	92,06	98,26	98,43

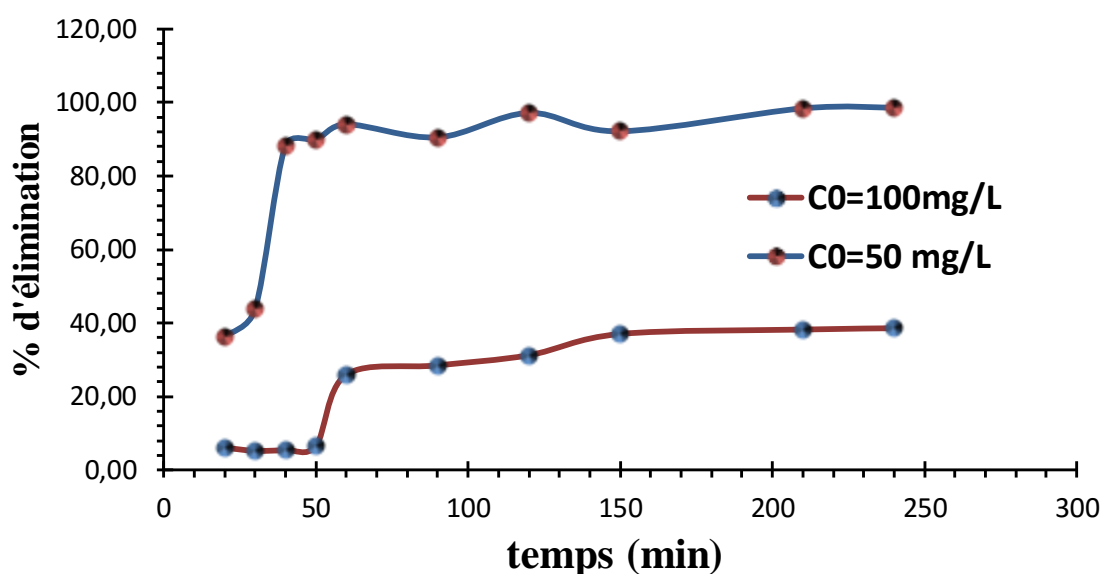


Figure III.4 : Cinétique d'adsorption du bleu méthylène sur le charbon actif.

On constate d'après la figure III.4 que le taux d'élimination de bleu de méthylène augmente avec le temps, jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon et la substance présente dans la solution aqueuse. Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre est égal à **150 min** donc toutes les expériences d'adsorption suivantes seront faites avec un temps de contact adsorbant /adsorbat de **150 min**.

III.5.2. Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption

On introduit dans une série de béchers contenant successivement des masses de (0,1 à 0,4) grammes de notre adsorbant, 25 mL de la solution du polluant de concentration de 100 mg/L. L'ensemble est agité pendant une 150 min puis centrifugé et analysé par un spectrophotomètre.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Effet de la dose sur l'adsorption.

Dose (g/L)	4	6	8	10	12	14	16
C _e (mg/L)	63,10	21,75	1,08	0,55	0,43	0,11	0,04
Taux d'élimination(%)	36,90	78,25	98,92	99,45	99,57	99,89	99,96

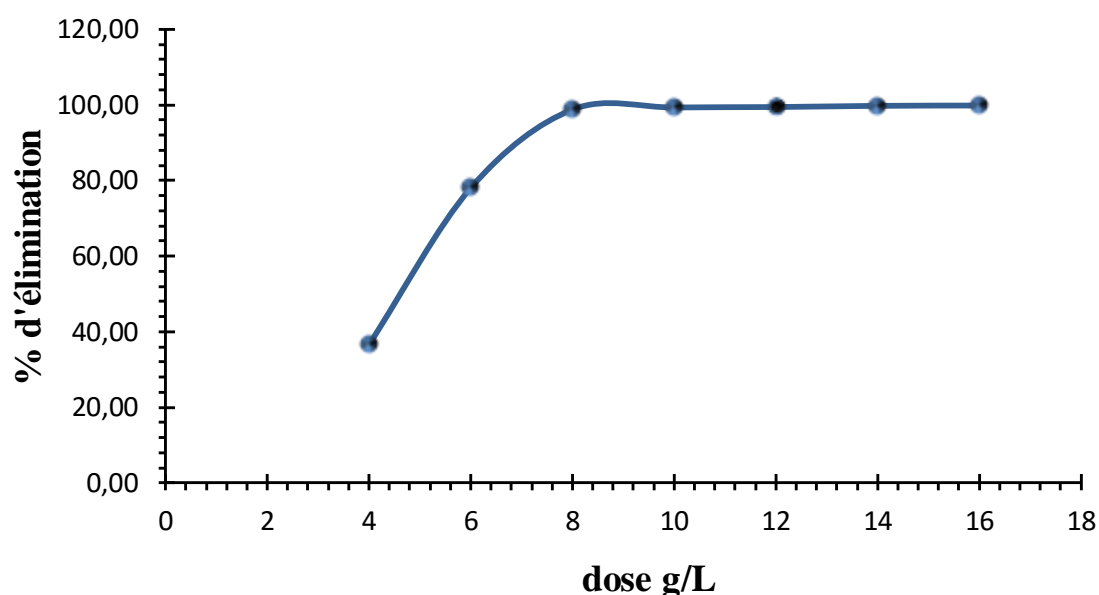


Figure III.5 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la dose.

La figure III.5 montre qu'une augmentation dans la masse du charbon cause l'augmentation du taux d'élimination, et que le taux maximal d'adsorption du bleu méthylène est atteint pour une dose de charbon égale à 8 g/L.

Par conséquent, on va utiliser cette nouvelle dose pour toutes les expériences d'adsorption suivantes.

III-5.3. Effet du pH sur le processus d'adsorption

Dans le but d'étudier l'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption, on a mis en contact, dans une série de béchers, successivement 0,1 g de bleu de méthylène avec 25 mL de solutions à différents pH. Le pH de ces solutions varie (2 à 12).

L'ajustement du pH est fait avec l'acide chlorhydrique pour les pH acides et l'hydroxyde de Sodium pour les pH basiques, Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, et analysé par un Spectrophotomètre à la longueur d'onde 665 nm.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux III.7 et représentés graphiquement dans la figure III.6.

Tableau III.7 : Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène.

pH	2,29	4,27	6,20	9,42	11,25
C_e (mg/L)	0,75	0,52	0,80	0,75	0,73
Taux d'élimination(%)	98,50	98,95	98,40	98,45	98,53

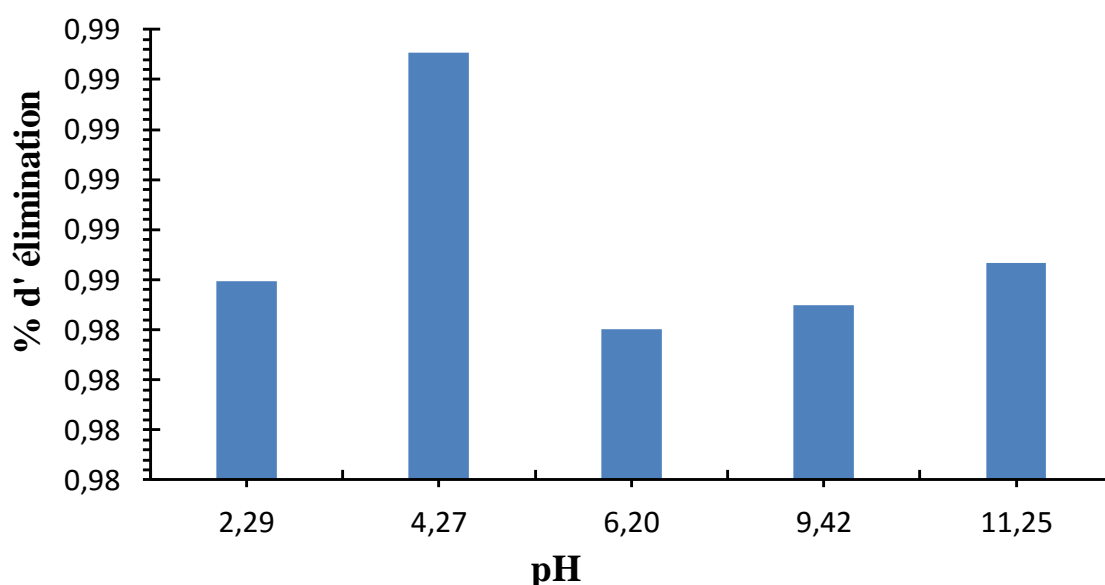


Figure III.6 : Evolution du taux d'élimination en fonction du pH.

D'après la figure III.6 on constate que pour ce polluant, le meilleur taux d'élimination est obtenu d'une manière générale à pH acide, et que le taux d'élimination atteint son maximum à un pH égal à 4 pour le bleu de méthylène.

III.6. Etude de l'isotherme d'adsorption

Pour déterminer le type d'isotherme qui correspond à l'adsorption du bleu de méthylène sur carbon actif, nous avons représenté la variation de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par gramme du charbon actif à l'équilibre q_e (mg/g) en fonction de sa concentration à l'équilibre en (mg/L).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Les valeurs de l'isotherme du bleu de méthylène sur charbon actif.

C₀ (mg/L)	100	150	180	200	250	300	350	400
C_e (mg/L)	1,262	3,834	5,373	5,679	12,019	16,827	16,827	22,175
q_e (mg/g)	12,342	18,271	21,828	24,290	29,748	35,397	41,647	47,228
C₀ (mg/L)	450	500	550	600	650	700	750	800
C_e (mg/L)	27,344	30,889	33,774	38,281	47,776	52,945	55,288	62,320
q_e (mg/g)	52,832	58,639	64,528	70,215	75,278	80,882	86,839	92,210

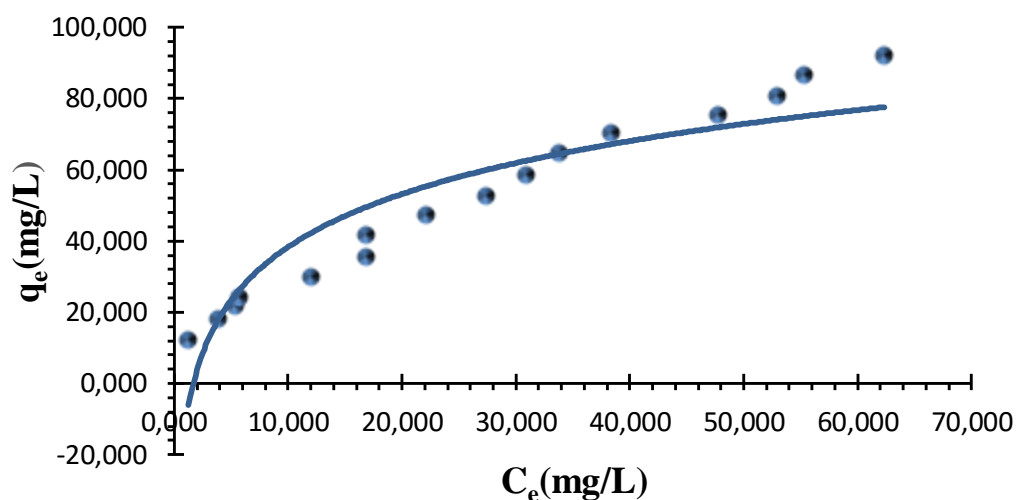


Figure III.7 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif.

L'isotherme d'adsorption illustrée dans la figure III-7 montre que l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon est de type L.

a. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogène spécifique dans l'adsorbant. L'équation linéaire de Langmuir est : $C_e/q_e=f(C_e)$.

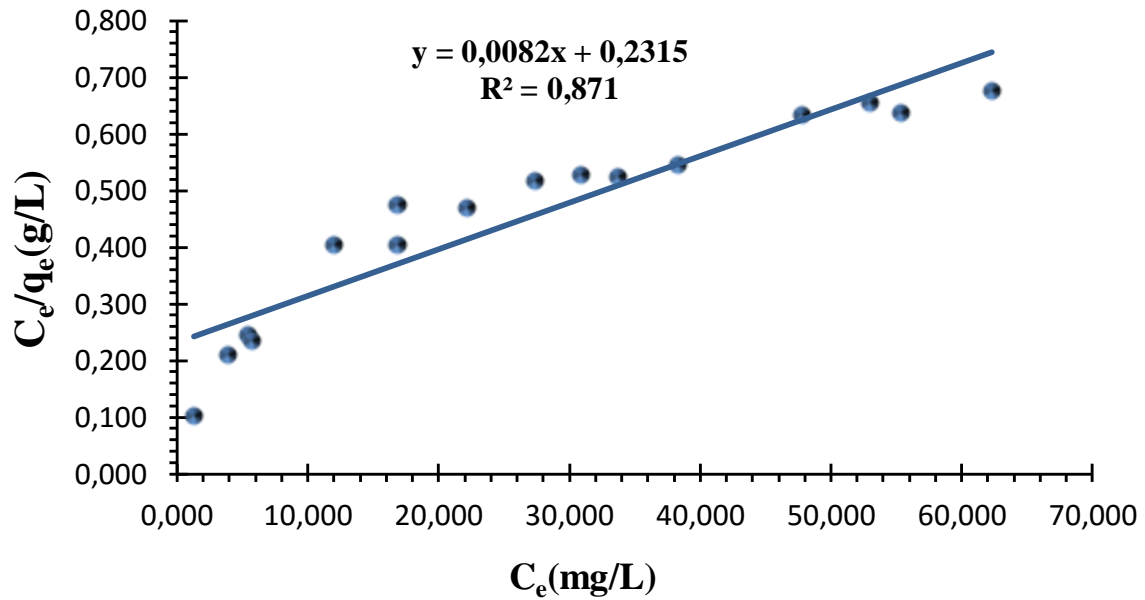


Figure III.8 : Représentation linéaire de modelé de Langmuir du bleu de méthylène sur charbon actif.

b. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est : $\text{Log}(q_e)=f(\text{Log } C_e)$.

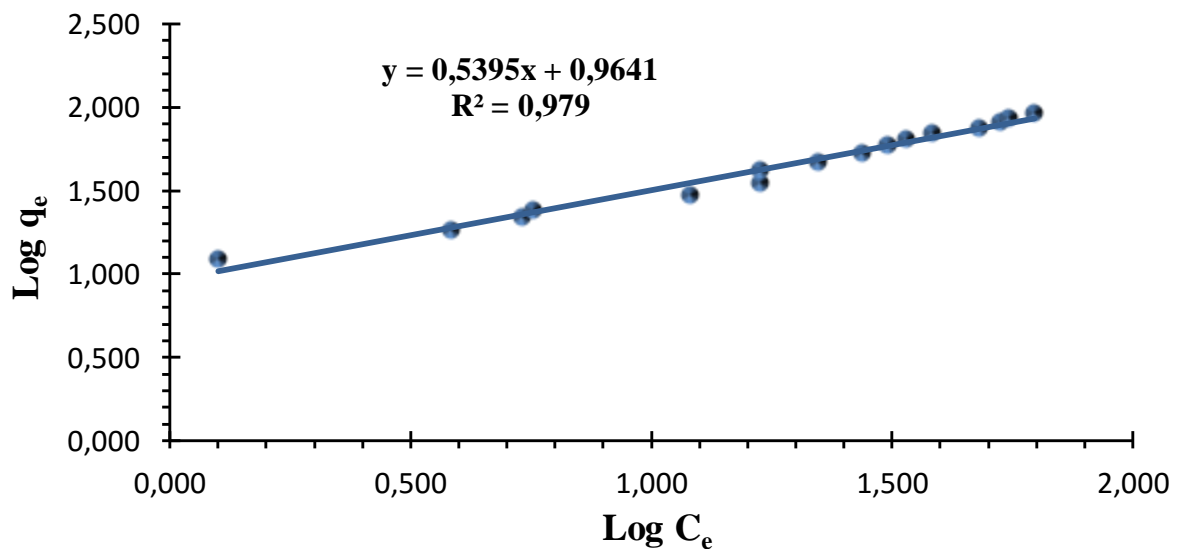


Figure III.9 : Représentation linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif.

c. Modèle de Temkin

La forme linéaire de l'équation de modèle de Temkin est : $q_e=f(\text{Ln}C_e)$.

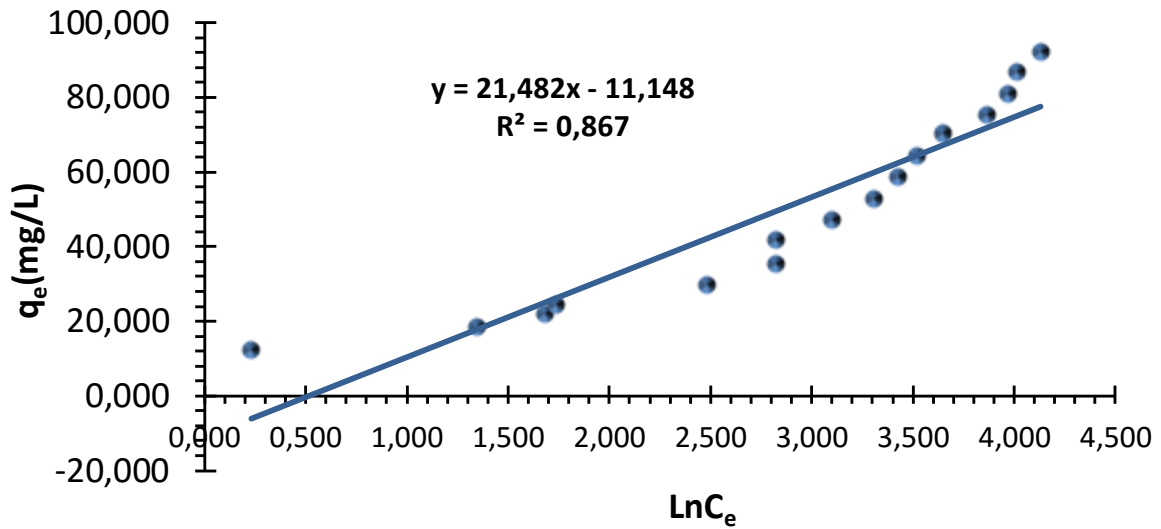


Figure III.10 : Représentation linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif.

La figure III.7 représente la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, cette capacité augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale. L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la multicouche. La droite de la figure III.9 avec un coefficient de régression $R^2=0,979$ montre que le système étudié suit le modèle de Freundlich.

Tableau III.9 : constante Langmuir, Freundlich et Temkin de bleu de méthylène.

Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich			Paramètres de Temkin		
K_L	b (mg/g)	R^2	n	K_F	R^2	K_T	b_T	R^2
0,035	121,95	0,871	1,854	9,207	0,979	0,595	113,397	0,867

III.7. Etude de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

L'étude de la cinétique d'adsorption de bleu méthylène sur le charbon actif granulé a été suivie en appliquant les modèles pseudo premier ordre, pseudo-deuxième ordre et modèle de diffusion intra particulaire. Nous citons les modèles cinétiques étudiés pour l'élimination du bleu de méthylène par l'adsorbant avec une concentration 100 mg/L

- **Mode opératoire**

Dans une série des béchers nous avons introduit 25 mL de solution de bleu de méthylène de concentration connue avec pH égale 4 et 0,2 g de charbon actif, le mélange est agité à des temps de (10 à 150 min) puis centrifuger et analyser par spectrophotomètre.

Le résultat de la cinétique de ce colorant est motionnée dans le tableau III.11, La représentation graphique du modelé cinétique est motionnée dans les figures III.11, III.12, III.13 et tableau III.12 regroupe les facteurs du modèle cinétique appliqué.

Tableau III.10 : Valeurs du test cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par charbon actif (100 mg/L).

Temps (min)	10	20	30	50	60	90	120	150
C _e (mg/L)	10,22	7,33	8,41	12,02	2,94	2,78	2,43	0,97
q _t (mg/g)	11,22	11,58	11,45	11	12,13	12,15	12,20	12,38

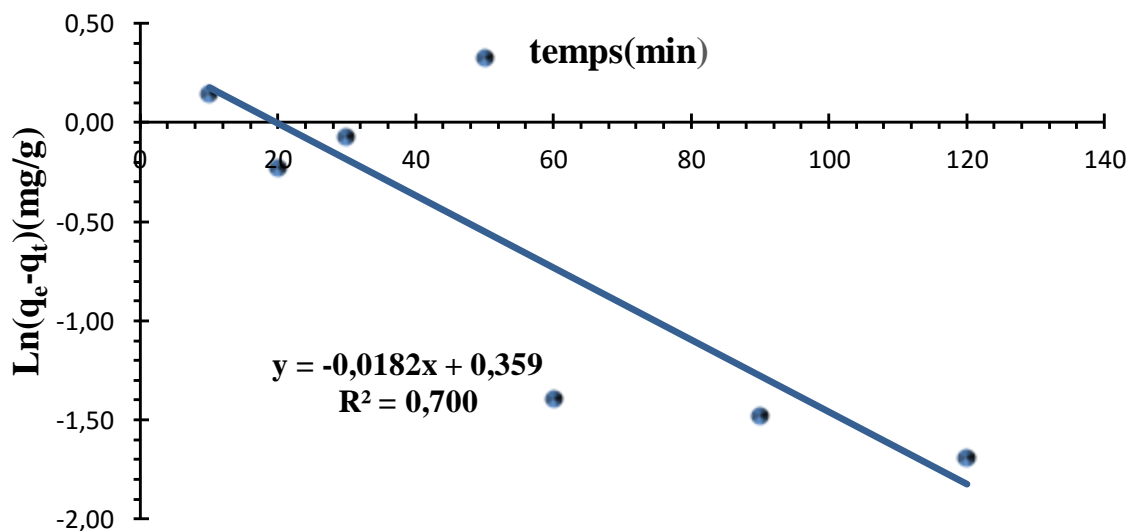


Figure III.11 : représentation graphique de modelé cinétique de bleu de méthylène (Pseudo premier ordre).

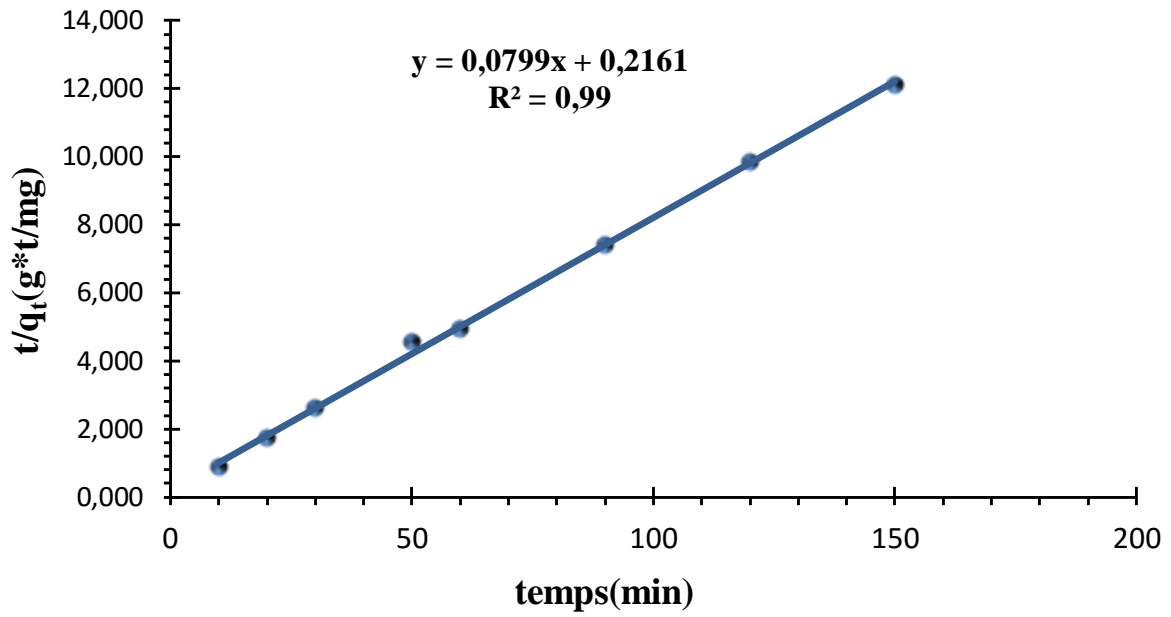


Figure III.12 : représentation graphique de modelé cinétique de bleu de méthylène (Pseudo deuxième ordre).

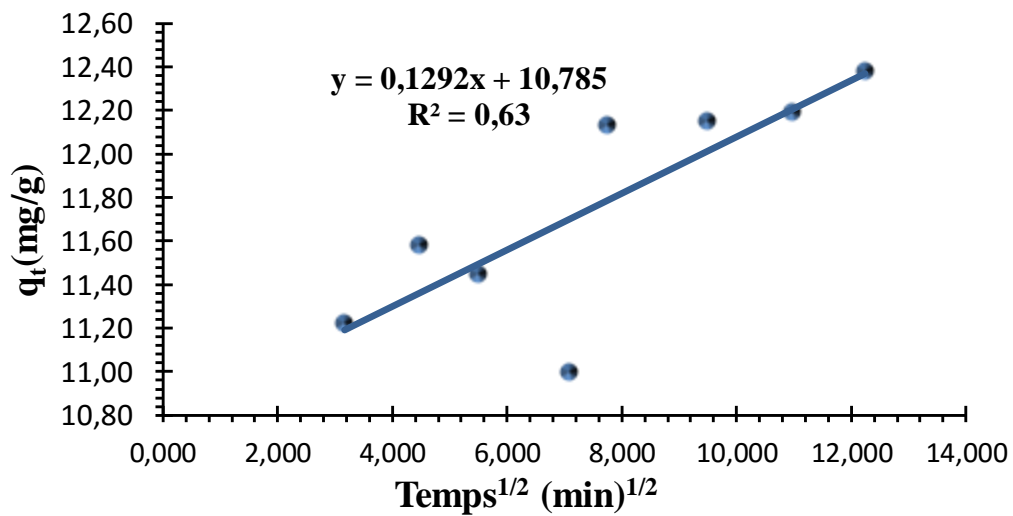


Figure III.13 : représentation graphique de modelé cinétique intra particulaire pour l'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau III.11 : valeurs des modèles cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif ($q_{exp} = 12,38 \text{ mg/g}$).

Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre			Diffusion intra particulaire		
q_e (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (mg/g min)	R^2	C	K_{int} (mg/g $\text{min}^{-1/2}$)	R^2
1,432	0,018	0,700	12,52	0,030	0,998	10,785	0,129	0,633

D'après les résultats regroupés dans le tableau III.11 et d'après la représentation graphiques de chaque cinétique, on remarque que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène ne convient pas au pseudo-premier ordre. Le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre donne une meilleure description du processus de la réaction du bleu de méthylène avec R^2 de 0,99. Les quantités adsorbées calculées à partir du modèle cinétique sont presque égale à celle trouvées expérimentalement. Donc d'après les résultats on peut conclure que l'adsorbant suit bien le modèle du pseudo – deuxième ordre.

III-8. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption (bleu de méthylène)

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du polluant basique des flacons contenant 25 mL d'une solution du bleu de méthylène de concentration et de pH connus auxquelles nous avons ajouté 0,1g de charbon actif, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de régler la température (30 à 45°C), l'ensemble est agité pendant une durée de 150min puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, il peut se traduire par l'expression suivante :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_e \cdot m \cdot 1000}$$

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau III.12.

Tableau III.12 : Effet de la température sur l'adsorption bleu de méthylène.

Température(K)	298	303	308	313	318
C_0 (mg/L)	0,907	0,841	0,757	0,703	0,655
q_e (mg/g)	12,387	12,395	12,405	12,412	12,418
K_d	109,198	117,857	131,064	141,222	151,661

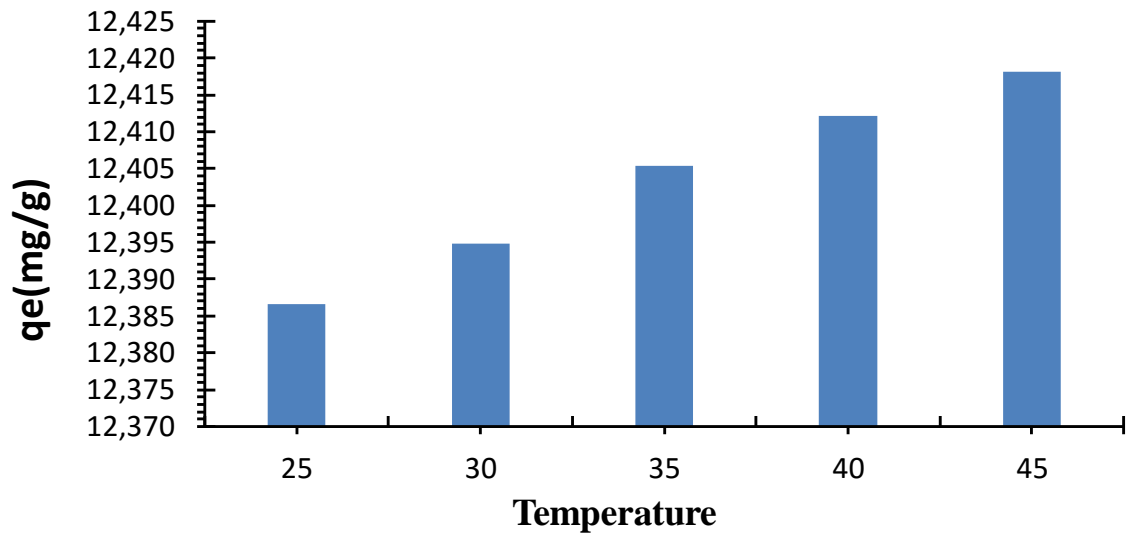


Figure III.14 : Evaluation de la quantité absorbée à différentes températures.

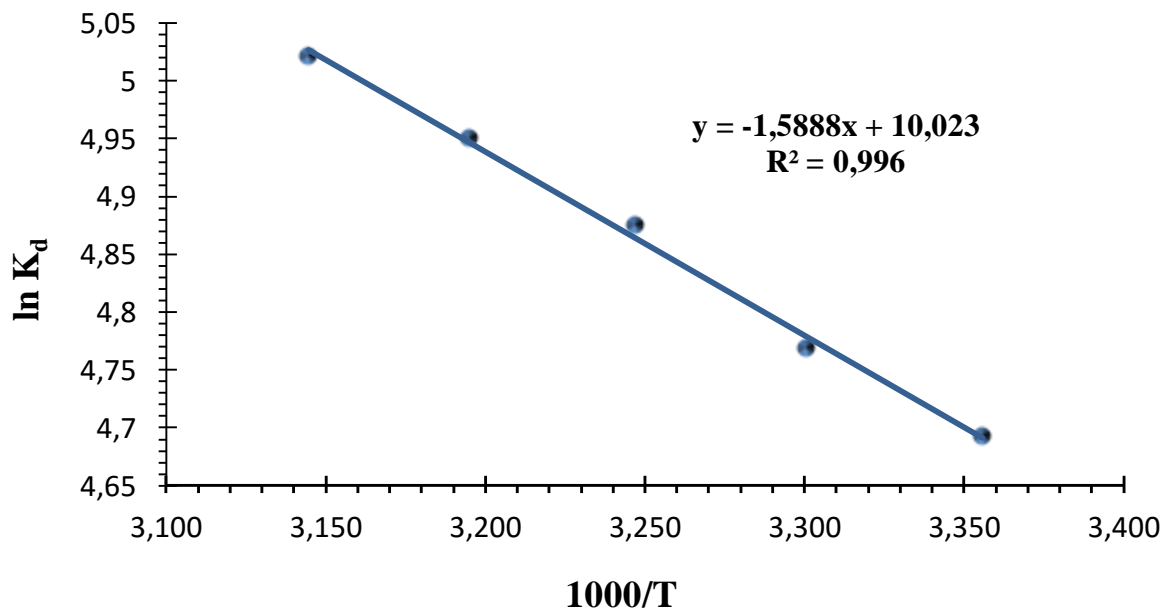


Figure III.15 Evaluation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif.

Tableau III.13 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif.

Température(K)	298	303	308	313	318
ΔH (kJ/mol)	13,208	13,208	13,208	13,208	13,208
ΔS (kJ/mol)	83,331	83,331	83,331	83,331	83,331
ΔG (J/mol)	-24,819	-25,236	-25,652	-26,069	-26,486
R^2	0,996				

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.15 et le tableau III.13 pour le colorant bleu de méthylène sur charbon actif, indiquent qu'une augmentation de la température provoque une augmentation dans la capacité d'adsorption des colorants.

L'examen de ces paramètres thermodynamique montre que le processus d'adsorption sur la substance étudiée, se fait avec une réaction spontanée et favorable.

Les valeurs de ΔH , montrent que les réactions sont endothermiques ($\Delta H > 0$) et les valeurs négatives ΔG montrent que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est spontanée.

Conclusion générale

L'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène sur un charbon actif d'origine végétale a montré que :

- Le modèle de Freundlich est mieux adapté pour expliquer la formation de multicouches sur la surface du charbon actif ($q_e = 92,2$)
- L'équilibre d'adsorption s'établit rapidement, avec une augmentation de la quantité en bleu de méthylène adsorbée à la surface du charbon actif au fur et à mesure que le temps passe.
- Le modèle du pseudo deuxième ordre explique mieux l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif
- L'effet de la température montre que l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif utilisé dans cette étude est endothermique, spontanée et physique.

References bibliographiques

- [1] Sedira N, << Etude de l'adsorption des métaux lourds sur UN charbon actif issu de noyaux de dattes >>, Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, Algérie .2012/2013
- [2] Bouaziz A, << Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus >>, Ecole Nationale polytechnique, juin 2009.
- [3] Kanouri R Labide A, << Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia >>, Mémoire Master Académique. Université KasdiMerbah-Ouargla, Algérie. 2012/2013
- [4] A.ABID, B.GUIRIDA, << Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium) >>, Mémoire Master. Université d'Ouargla, Algérie .2011
- [5] S.BENDOUCHE, << Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture >>, Mémoire de Magister, 2009.
- [6] O. ABID, << Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse >>, Mémoire Institut Nationale polytechnique de Toulouse, 1987.
- [7] Moumenine Sarah, << Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec UN désinfectant >>, Ingénieur d'état en chimie. Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, Algérie. 2016
- [8] J.Avom, J.K. Mbadcan, M.R.L.Matip, P. Germain, <<African journal of science and technology >>, 2:2, 2001, 1-7.
- [9] Azzouz Aines, << Etude comparative de la capacité d'adsorption des matériaux naturel vis-à-vis de certains polluants >>, Mémoire de magister. Université De Med-Boudiaf D'Oran, Algérie. 2011
- [10] NaitMerzoug,N, << Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques >>, Mémoire de magister en chimie physique et analytique. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, Algérie.2013
- [11] Freundlich H, << An adsorption in solutions, Physic-Chem >>, (56), 1906, 385-471.
- [12] Benamraoui Faouzia, << Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture >>, Mémoire de magister en génie chimique, 2014.
- [13] NaitMerzoug,N, << Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques >>, Mémoire de magister en chimie physique et analytique. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, Algérie.2013
- [14] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez, << Removal of pharmaceutical compound by activated carbon prepared from agricultural by-product >>, Chem. Eng. J. 211- 212 ,2012, 310-317.
- [15] M.dietrich klinghardt, << les métaux lourds et leurs effets sur la santé >>, conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich, le 14 mai 1998.
- [16] P.Duverneuil, B. Fnouillet, C. Chaffot, << Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, état de l'art, édition lavoisier Technique et Documentation >>, Paris.1997.
- [17] P.E.P.Barrett, L.G.Joyer, P.P. Halenda, << The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances.I.Computation from Nitrogen Isotherms >>, J. Am. Chem.Soc.73, 1951, 373-380.
- [18] Y .S.HO, G.Mc Kay, << Pseudo- seconde order model for sorption >>, Process Biochem, (34), 1999, 451-495.
- [19] W.J. weber Jr, J. C .Morris, J. saint, << Kinetics of Adsorption of Carbon from Solution >>, Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineering, (89), N : 01, 1963, 31-60.

- [20] S. Khirani, <<Procédés hybrides associant la filtration membranaire et adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation>> Mémoire de doctorat. Institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2007.
- [21] M. Clause, <<Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects >>, Mémoire de doctorat ,2008.
- [22]Etudiants : Juliene Omlin, Lydie Chesaux, << Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines >>, Mai 2010.
- [23] D. Tadjia, << Étude de la préparation d'un charbon actif à partir desgrains d'olives et application sur des rejets industriels >>, Mémoire de magister, 2011.
- [24] C. Marjorie, << Chimie organique moderne >>, Editions Inter, Paris, 1977.
- [25] P. Cooper, << Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists >>, Oxford: Aden Press, 1995.
- [26] N.Bouanimba, << Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution >>, Mémoire de Magister. Université Mentouri Constantine, Algérie. 2009
- [27] D.Chebli, << Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique >>, Mémoire de Doctorat. Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie. 2012
- [28] N.Bouanimba, << Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution >>, Mémoire de Magister. Université Mentouri Constantine, Algérie.2009
- [29] S.BENDOU, << Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture>>, Mémoire de Magistère. Université M'Hamed Bougera Boumerdes, Algérie.2009
- [30] I.BOUNOUR, << Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain >>, Mémoire d'ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, 2009.
- [31] Dali- Youcef Z, Bouabdasselem H, Bettahar N, << Elimination des composés organique par des argiles locales >>, C .R. Chimie .9, 2006 ,57-71
- [32] Melle Fatima Zahra SAIDI, << Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée>>, Mémoire de magister en chimie. Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen, Algérie.2013