



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



N° d'ordre : M2...../GPE/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés de l'environnement

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

Suivi par spectrophotométrie l'élimination d'un colorant basique

Présenté par

1-NOUMIA Samia

2-ELMERIAH Yahia

Soutenu le 03/06/ 2022 devant le jury composé de :

Présidente :	MEKIBES Zohra	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BENZEKRI Mokhtar	MCB	Université de Mostaganem
Encadrante :	DOUARA Nadia	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Structure Elaboration et Application des matériaux moléculaires (S.E.A.M.M) de l'Université Abdelhamid IBN BADIS de Mostaganem.

Nous remercions vivement notre encadrante « Mme DOUARA Nadia » Maitre de conférences B à l'Université de Mostaganem pour son encadrement, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, et ses observations très utiles.

Nous remercions, également, les membres du jury « Mme MEKIBES Zohra » Maitre de conférence B à l'Université de Mostaganem et « Mr BENZEKRI BENALLOUMokhtar » Maitre de conférence B à l'Université de Mostaganem, qui nous ont faits l'honneur d'examiner et de juger ce travail.

Enfin, nous associons nos remerciements à tous les professeurs du département de génie des procédés, ainsi que pour toute personne qui ont contribué de près ou de loin de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail.

Dédicace

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à :

A

Ma source de bonheur :

Mon père, ma mère pour leur amour, leur sacrifice, leurs encouragements perpétuels, et leur soutien.

Puisse Dieu prolonger leur vie dans le bonheur.

A mes chers sœurs.

A toute la famille Elmeriah

A mes amis

Et mon binôme Noumia samia

Tous ceux qui me connaissent de loi ou de pré.

Avec toute mon affection

Elmeriah Yahia

Dédicace

*Je tien dédie ce modeste travail à tous ceux qui sont chers à mon
cœur*

*A mon cher père, pour son soutien, son affection et la confiance
qu'il ma accordé*

A ma mère, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices

*La lumière qui me montre le chemin quand je me sens perdue, ma
très chère sœur « Asma » ; est mon frère « Mohamed »*

A Toute la famille, NOUMIA

A tous mes amies

*A tous mes collègues de ma promotion 2eme année master génie
des procédés de l'environnement*

*Je remercie mon binôme Elmeriah Yahia qui contribué à la
réalisation de ce Modest travail*

Noumia Samia

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I :	
adsorption.....	12
I Adsorption	3
I.1Généralité.....	3
I.2Principe	3
I.3Définition	3
I.4Types d'adsorption	4
1.4.1 Adsorption physique.....	4
1.4.2 Adsorption chimique.....	5
I.5Différents processus de transport dans les adsorbants	6
I.6Paramètres qui influençant sur l'adsorption. Error! Bookmark not defined.....	7
1.6.1 La surface spécifique.....	7
1.6.2 La température.....	8
1.6.3 Le pH	8
1.6.4 Concentration.....	8
1.6.5 Vitesse d'adsorption	8
1.6.6 La nature de l'adsorbant sur l'adsorption.....	8
I.7Isothermes d'adsorption.....	8
1.7.1 Modèle de Langmuir	9
1.7.2 Modèle de Freundlich	10
1.7.3 Modèle de BET (Brunauer, Emmett, Teller)	11
I.8Cinétique d'adsorption.....	12
I.9Modèles cinétiques.....	13
1.9.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	13
1.9.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	14
1.9.3 Diffusion intra particulaire	15
I.10aramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption	16
Chapitre II : charbon actif.....	
II Charbon actif.....	18
II.1Généralité	18

II.2	Principaux types d'adsorbants	18
II.3	Charbon actif	18
II.4	Définition charbon actif	19
II.5	Propriétés de charbon actif.....	19
II.6	Propriété texturales.....	20
II.7	Charbons actifs en poudre	21
II.7.1	Utilisation du charbon actif en poudre	21
II.7.2	Avantages du charbon actif en poudre.....	22
II.7.3	Inconvénients du charbon actif en poudre	22
II.8	Charbons actifs en grains	22
II.8.1	Utilisation du charbon actif granulé	22
II.8.2	Avantages du charbon actif granulé	23
II.8.3	Inconvénients du charbon actif granulé	23
	Chapitre III :partie expérimentale.....	245
III	Partie expérimentale :	24
III.1	Colorant choisis	24
III.2	Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	25
III.3	Détermination du temps d'équilibre	26
III.4	Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption	28
III.5	Effet du pH sur le processus d'adsorption.....	29
III.6	Détermination Effet du la température	30
III.7	Etude cinétique de l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif.....	33
III.8	Isotherme d'adsorption	36
	Conclusion générale	38

LIST DES FIGURES

LIST DES FIGURES

Figure I.1 Principe du phénomène de l'adsorption	4
Figure I.2 Adsorption physique	5
Figure I.3 Adsorption chimique.....	5
Figure I.4 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain de l'adsorbant [4].	7
Figure I.5 Modèle d'adsorption de Langmuir	9
Figure I.6 Modèle d'adsorption de Langmuir	10
Figure I.7 Représentation linéaire de l'équation de Freundlich.....	11
Figure I.9 Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches [11].....	11
Figure I.10 Différents étapes transfert d'une solution lors de son adsorption sur un matériau microporeux.	13
Figure I.11 Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre	14
Figure I.12 Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.....	15
Figure II.1 Structure du charbon actif.....	19
Figure II.2 Structure des pores du charbon actif	21
Figure II.3 Charbon actif en poudre.	21
Figure II.4 Charbon actif granulé.	22
Figure III.1 Structure du Bleu de Méthylène	25
Figure III.2 Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène	26
Figure III.3 Evolution du taux d'élimination du BM en fonction du temps	27
Figure III.4 Evolution du taux d'élimination en fonction de la dose de l'adsorbant.....	28
Figure III.5 Evolution du taux d'élimination du Bleu de Méthylène en fonction de pH.....	30
Figure III.6 Taux d'élimination du Bleu de Méthylène à différentes température.....	31
Figure III.7. Evolution de Ln Kd en fonction de 1000/T.....	32
Figure III.8 Modèle cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre.....	33
Figure III.9 Modèle de la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre.....	34
Figure III.10 Représentation graphique de la diffusion intra particulaire.....	34
Figure III.11 Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène.....	36
Figure III.12 Application du modèle de Langmuir pour d'adsorption du Bleu de Méthylène	37
Figure III.13: Application du modèle de Freundlich pour d'adsorption du Bleu de Méthylène.....	37
Figure III.14 Application du modèle de BET pour d'adsorption du Bleu de Méthylène	38

LIST DES TABLEAUX

LIST DES TABLEAUX

Tableau I.1 Différences principales entre l'adsorption physique et chimique [2].	6
Tableau II.1 Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [21]......	18
Tableau II.2 Principale caractéristiques du charbon actif.....	20
Tableau III.1 Quelques propriétés physico-chimiques du Bleu Methylène [28].	25
Tableau III.2 Résultants de l'absorbance du Bleu de Méthylène.....	26
Tableau III.3 Résultats de l'effet du temps de l'adsorption du Bleu de Méthylène	27
Tableau III.4 Effet de la dose sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (C=150 mg/L).....	28
Tableau III.5 Effet du pH sur l'adsorption du Bleu de Méthylène.....	29
Tableau III.6 Résultats de l'effet de l'effet de la température sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (C0=150 mg/L).....	30
Tableau III.7 Paramètre thermodynamique d'adsorption du Bleu de Méthylène	32
Tableau III.8 Résultat de la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène.....	35
Tableau III.9 Les paramètres des isothermes d'adsorption	38

ملخص

الهدف من هذا البحث هو حفاظ على البيئة وصحة الانسان لذلك قمنا بدراسة الكربون النشط المحضر في المختبر وتطبيقه في ازالة التلوث عن طريق الادمصاص الصبغة المعروفة في تسميتها وهي الازرق الميثيلين الموجود في الماء. خلال تدريبنا العملي، اجرينا اختبارات لتحديد معلمات مختلفة التي تؤثر على ادمصاص الازرق الميثيلين من بينها (زمن التلامس، التركيز الأولي للصبغة، الجرعة، درجة الحموضة، درجة الحرارة) أظهرت الاختبارات التي أجريت في هذه التجربة إن الكربون المنشط يمكن إن يقضي بنجاح على الازرق الميثيلين **كلمات مفتاحية:** الادمصاص، الازرق الميثيلين، الكربون النشط

Résumé

Le but de cette recherche étant de préserver l'environnement et la santé humaine, nous avons étudié le charbon actif préparé au laboratoire et son application à la dépollution par adsorption du colorant connu sous son nom, qui est le bleu de méthylène présent dans l'eau. Au cours de notre formation pratique, nous avons effectué des tests pour déterminer divers paramètres qui influent sur l'adsorption du Bleu de Méthylène parmi eux (temps de contact, concentration initiale de colorant, dose, pH, température) Les tests effectués dans cette expérience ont montré que le charbon actif peut éliminer avec succès le Bleu de Méthylène.

Mots clés : adsorption, Bleu de Méthylène, charbon actif .

Summary

The aim of this research being to preserve the environment and human health, we studied the activated carbon prepared in the laboratory and its application to depollution by adsorption of the dye known by its name, which is Methylene Blue present in the water.

During our practical training, we carried out tests to determine various parameters that influence the adsorption of Methylene Blue among them (contact time, initial concentration of dye, dose, pH, temperature)

Tests performed in this experiment showed that activated carbon can successfully remove Methylene Blue

Keywords: adsorption, Methylene Blue, activated carbon .

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des sources de pollution.

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances nationale et internationale chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. Ils ont pour source généralement les industries chimique, pétrochimique et agricole. Dans la plupart des cas elles sont à l'origine de la contamination de différents endroits de notre planète.

Les principales sources de pollution sont :

- ✓ Les eaux résiduaires des industries qui sont chargées de nombreux micropolluants organiques (colorants, produits phénoliques..).
- ✓ Les eaux issues de la pluviométrie constituant le principal vecteur de contamination des sols, les eaux de surface et des nappes d'eaux souterraines (métaux lourds, oxydes d'azote et les oxydes de soufre..).

Résoudre le risque de transformer la terre en un désert aride et malodorant plusieurs études ont été compensées pour trouver des moyens de réduire cette pollution et protéger l'environnement.

La technologie d'adsorption est la méthode la plus avantageuse. Elle est devenue une méthode de choix, très efficace et simple d'utilisation, principes de traitement L'adsorption se fait au moyen de ce qu'on appelle des adsorbants (argile, zéolithe, alumine activée et charbon actif...) peut être utilisé avec succès dans le processus d'élimination des polluants.

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants.

L'objectif de ce travail est d'étudier la performance de charbon actif préparé à partir d'une biomasse locale et son application dans l'élimination par adsorption du bleu de méthylène.

Ce travail se compose de deux grandes parties :

La synthèse bibliographique subdivisée en trois principaux chapitres portant dans

Le 1^{er} chapitre décrit le phénomène d'adsorption des généralités sur l'adsorption. Le deuxième chapitre des généralités sur le charbon actif.

2- La deuxième grande partie, nommée étude expérimentale, a pour but de

- Tester un charbon actif préparé au laboratoire en vue d'éliminer des polluants organiques : colorants industriels (Bleu de méthylène).
- Etudier l'influence des paramètres expérimentaux (pH, température du milieu et la masse de l'adsorbant) sur le pouvoir adsorbant de charbon actif étudiée vis-à-vis de polluant utilisé.
- Cette étude est clôturée par des modélisations cinétiques, thermodynamique et

diffusionnelle des résultats obtenus.

Enfin le manuscrit se termine pour une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I: Adsorption

CHAPITRE I : ADSORPTION

I Adsorption

I.1 Généralité

La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide). Une classe particulière de système adsorbant concerne les adsorbants dits microporeux. Ceux-ci possèdent une porosité interne, en quelque sorte repliée, qui peut atteindre de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces adsorbants peuvent être assez bien décrits comme un mélange de phase solide et de vide à l'échelle du nanomètre ; ils sont constitués de cavités d'une taille de l'ordre du nanomètre réparties dans une phase solide de telle sorte que l'épaisseur de matière séparant deux cavités est de l'ordre de la taille de celles-ci. La taille nanométrique des cavités est un avantage en ce que les forces d'adsorption sont exaltées par le phénomène de confinement qui permet aux surfaces en regard l'une de l'autre d'exercer conjointement une attraction sur les espèces présentes. Par contre, il est nécessaire de satisfaire une condition de compatibilité de taille entre la molécule à adsorber et le volume accessible.

Certains adsorbants ont la surface des pores qui est en plus fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champ électrique intense dans les pores.

I.2 Principe

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant. La fixation provient de l'établissement, entre le solide et les molécules, de liaisons de Van Der Waas (liaisons de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mol).

I.3 Définition

En chimie, l'*adsorption* est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (*adsorbats*) se fixent sur une surface solide (*adsorbant*) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec l'absorption dans lequel un fluide ou le composant d'une solution solide est absorbé dans le volume d'une autre phase liquide ou solide. Un exemple usuel typique est la fixation de vapeur d'eau sur une vitre. Industriellement, l'adsorption s'effectue à l'intérieur de grains d'adsorbant,

sur la surface développée par les pores afin d'obtenir une grande quantité fixée dans un minimum de volume.

Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waas, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la *désorption*.

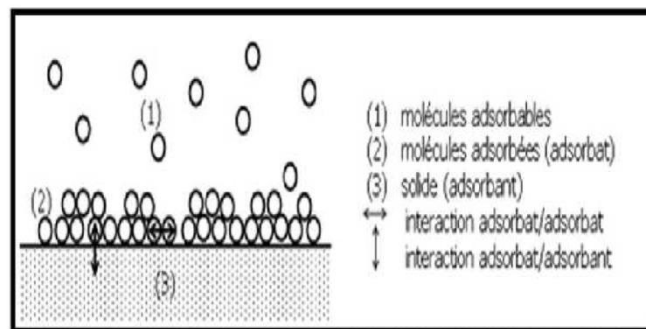


Figure I.1 Principe du phénomène de l'adsorption

I.4 Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

I.4.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (**adsorbat**) sur d'un solide (**adsorbant**) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de type Van Der Waals, qui sont des forces attractives.

L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible (<10kcal) avec une température basse et une réversibilité parfaite ; c'est-à-dire une augmentation de température ou diminution de la pression engendrent l'apparition du phénomène de désorption. Par élévation de la pression, il y aura formation de plusieurs superposées [1].

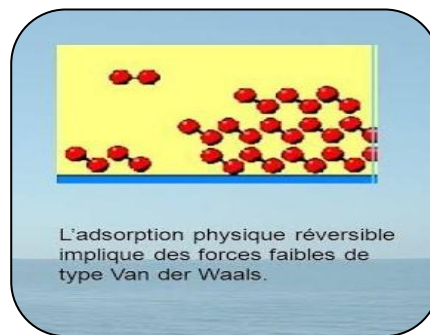


Figure I.2 Adsorption physique

Dans le cas de l'adsorption chimique, l'adsorption est les forces d'interaction (molécules -surface active) sont pareilles à celles des liaisons covalentes, ou électrovalences. Comme les réactions chimiques, elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique et elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (10-200kcal) [1].

L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique. De plus, les molécules ne seront pas adsorbées qualitativement et quantitativement de la même façon en cas d'un mélange.

Généralement, l'adsorption réalisée à basse température et réversible, ce pendant certaine adsorption lorsqu'elles sont réalisées à haute température comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur les métaux peuvent ne pas restituer le composé d'origine, de telles adsorptions sont dites irréversibles [1].

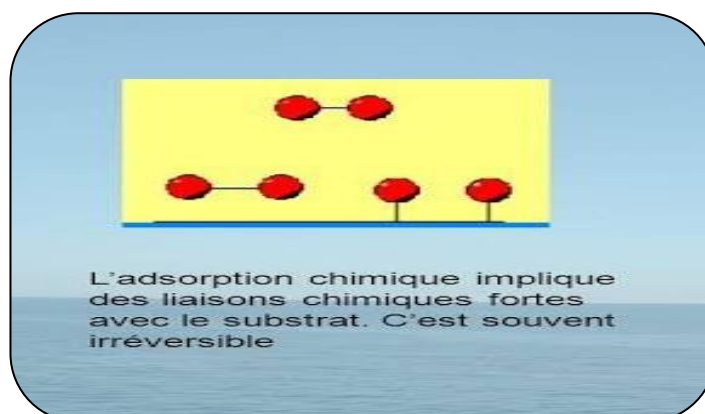


Figure I.3 Adsorption chimique

CHAPITRE I : ADSORPTION

Tableau I.1 Différences principales entre l'adsorption physique et chimique [2].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 6 kcal/mole	> 10 kcal /mole
Température du Processus	Favorisée par un abaissement de température.	Favorisée par accroissement de température.
Désorption	Facile	difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Les énergies de liaisons	0 et 40 KJ/mole	> 40 kJ/mol
Prise de saturation	Phénomène multicouches	phénomène monocouches
La nature d'adsorbat	La quantité d'adsorbat élevée dépend davantage de l'adsorbat que sur l'adsorbant.	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat.

I.5 Différents processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière à lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes [3]:

- 1- Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant.
- 2- Le transfert de matière interne macroporeux: les molécules migrent à l'intérieur des macropores de l'adsorbant de la surface vers l'intérieur du grain.
- 3- Transfert de matière interne microporeux: les molécules diffusent dans les micropores. La figure suivante montre le schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain de l'adsorbant.

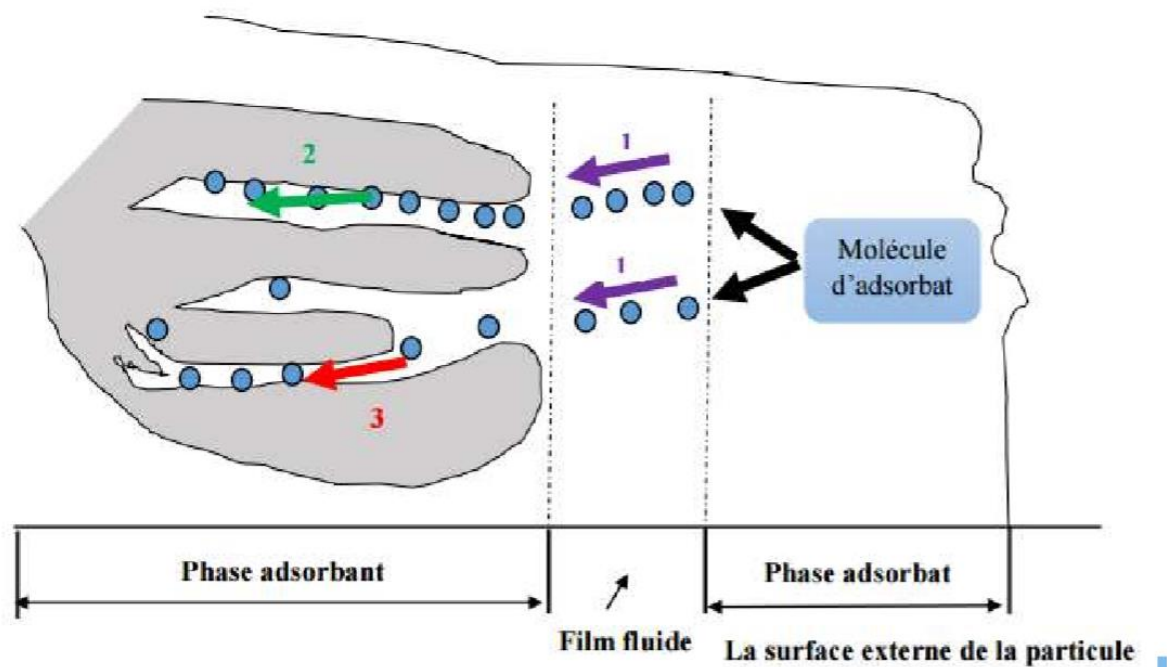


Figure I.4 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain de l'adsorbant [4].

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est du sans doute a de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile interpréter.

Ces facteurs sont [5] :

- ✓ La surface spécifique.
- ✓ La température.
- ✓ Le pH
- ✓ La concentration du soluté.
- ✓ La vitesse d'adsorption.
- ✓ La nature de l'adsorbant, et de l'adsorbat.

I.5.1 La 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 [6].

I.5.2 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 [6].

I.5.3 Le pH

Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption [6].

I.5.4 Concentration

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration des substances dissoutes suit la loi de Freundlich.

I.5.5 Vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [5].

I.5.6 La nature de l'adsorbant sur l'adsorption

On peut classer les adsorbants en :

- ❖ Adsorbant apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphité, talc etc...).
- ❖ Adsorbant polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés. Parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicagel et les argiles diverses [7].

I.6 Isothermes d'adsorption

Une *isotherme d'adsorption* est la courbe reliant l'activité de l'adsorbant contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbant adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère [8].

Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

I.6.1 Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres a la forme suivante [9]:



Figure I.5 Modèle d'adsorption de Langmuir [9]

$$\frac{x}{m} = \frac{k_m b C_{\acute{e}q}}{1 + k_l C_{\acute{e}q}}$$

La linéarisation de cette équation nous donne :

$$\frac{C_{\acute{e}q}}{x/m} = \frac{1}{k_l b} + \frac{1}{b} C_{\acute{e}q}$$

Où

$C_{\acute{e}q}$: Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

x/m ou q_e : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

x : nombre de gramme de substances adsorbées (mg ou g)

m : nombre de gramme de substances adsorbants (g)

K_L : constante spécifique à l'adsorbant ayant rapport avec l'énergie d'adsorption.

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

La représentation graphique de $C_{\acute{e}q}/x/m$ en fonction de $C_{\acute{e}q}$ est une droite d'ordonnée à l'origine $1/K_L b$, et de pente $1/b$. b est la quantité maximale d'adsorption qui peut

être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

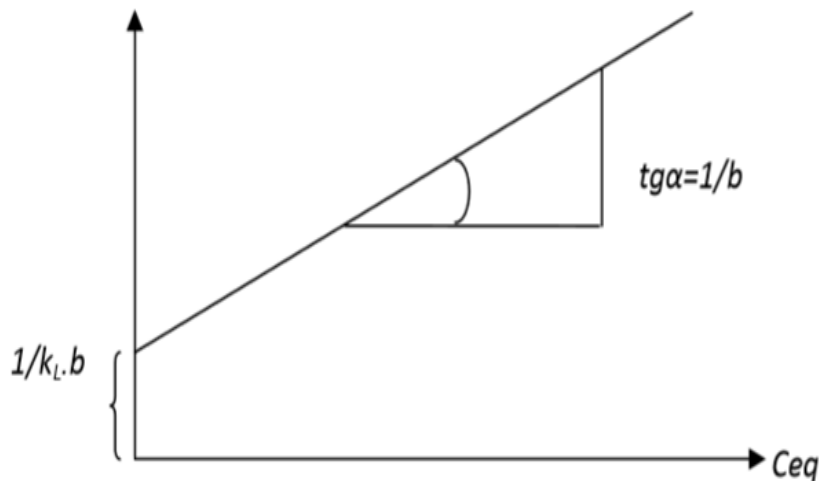


Figure I.6 Modèle d'adsorption de Langmuir [9]

I.6.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante[10] :

$$\frac{x}{m} = k_F C_{eq}^{1/n}$$

Où

x/m (q_e): la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

x : nombre de gramme de substances adsorbées (mg ou g)

m : nombre de gramme de substances adsorbants (g)

K_F : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

n : valeur empirique propre au système étudié, ayant rapport avec intensité d'adsorption.

La linéarisation de cette équation nous donne :

$$\log \frac{x}{m} = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_{eq}$$

Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les

eaux de rejet. La représentation de $\log x/m$ en fonction de $\log C_{eq}$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbé [9].

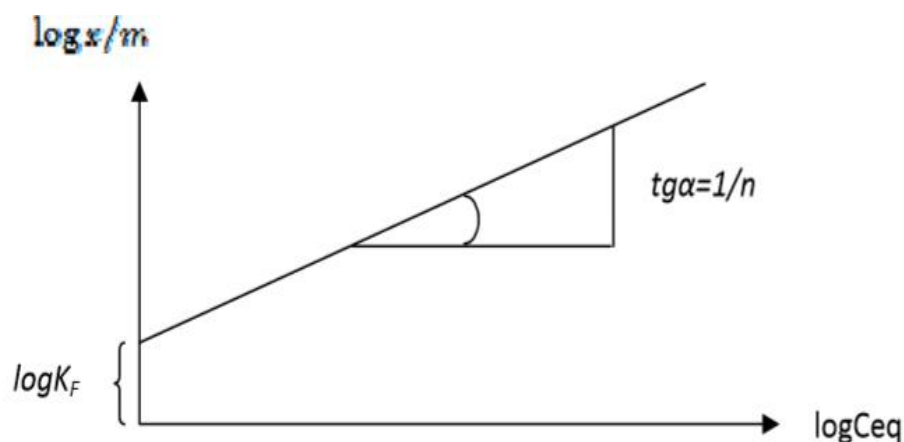


Figure I.7 Représentation linéaire de l'équation de Freundlich [10]

I.6.3 Modèle de BET (Brunauer, Emmett, Teller)

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs des molécules adsorbées, représentée sur la figure

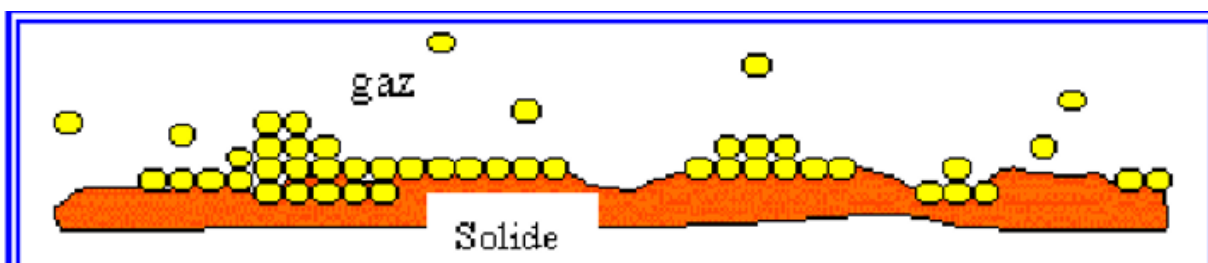


Figure I.8 Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches [11].

L'isotherme de B.E.T est un modèle d'adsorption en multicouches basé sur l'hypothèse suivantes :

- ✓ Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir
- ✓ La chaleur d'adsorption à partir de deuxième couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur
- ✓ La chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{K_b C_{eq} q_m}{(C_s - C_{eq}) [1 + (K_b - 1) \frac{C_{eq}}{C_s}]}$$

La linéarisation de cette équation :

$$\frac{C_{eq}}{(C_{eq} - C_s)} = \left(\frac{K_b - 1}{K_b q_m} \right) \frac{C_{eq}}{C_s} + \frac{1}{K_b q_m}$$

Ou :

q_e : quantité de soluté adsorbée (mg).

C_{eq} : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

C_s : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbât (mg/L).

K_b : constant de l'énergie d'interaction avec la surface.

q_m : capacité maximale (mg)

Isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant [12]

I.7 Cinétique d'adsorption

Plusieurs processus physiques et physico-chimique 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 [13].

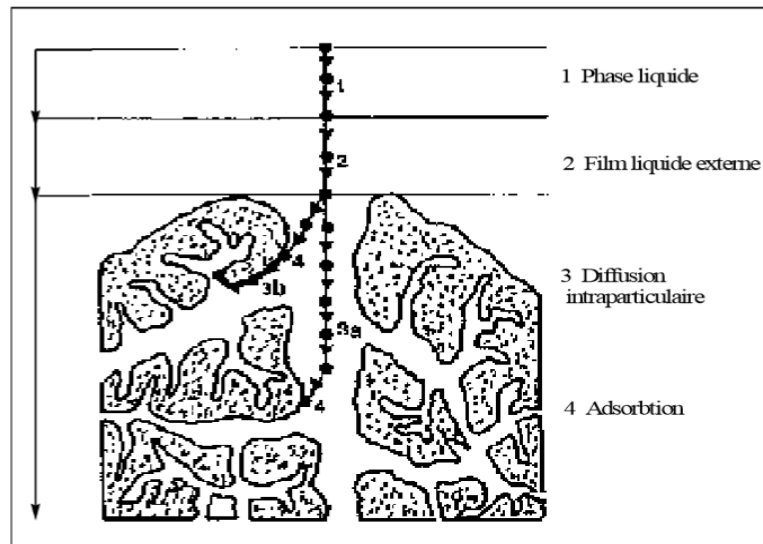


Figure I.9 Différents étapes transfert d'une solution lors de son adsorption sur un matériau microporeux. [13]

- ❖ **1^{ère} étape (la diffusion externe)** : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- ❖ **2^{ème} étape (la diffusion interne)** : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).
- ❖ **3^{ème} étape** : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).
- ❖ **4^{ème} étape** : l'adsorption [14].

I.8 Modèles 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 [15]:

I.8.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren [16] est de la forme suivante suivante:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Avec

K_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

q_e : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental)

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse du sorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à k_1 et une ordonnée à l'origine égale à $\ln q_e$

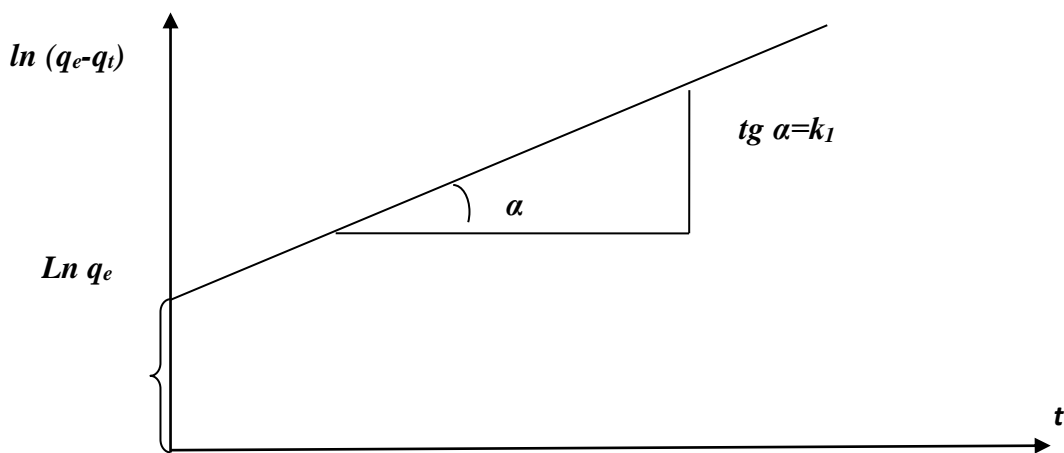


Figure I.10 Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre [16]

I.8.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [17] est le suivant:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t.

h : qui correspond ak_2q_{e2} , est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g min)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et

D'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente k_2 la capacité d'adsorption du matériau à la saturation k_2k_e . Et q_e sont déduits de la droite $t/q_t = f(t)$.

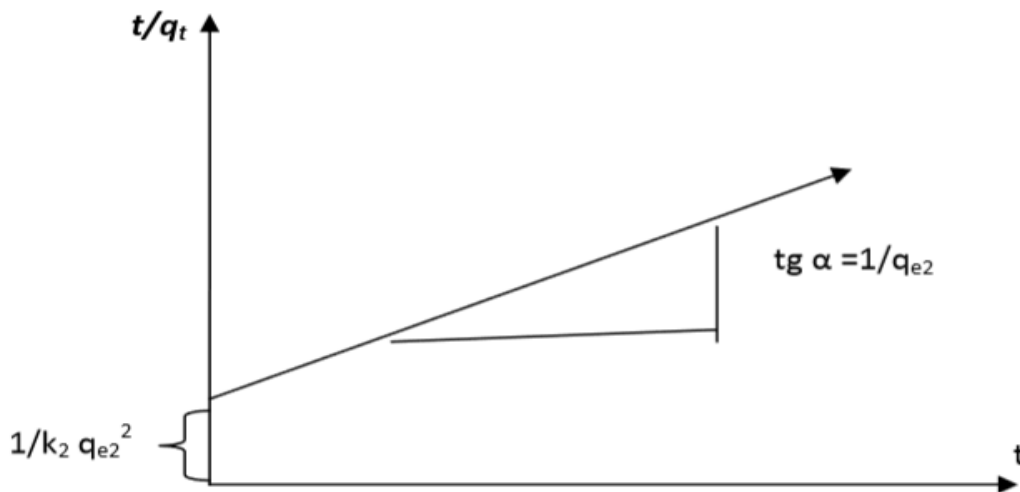


Figure I.11 Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre [17]

I.8.3 Diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [18]. Ce modèle a un intérêt majeur car la diffusion interne détermine le taux d'adsorption dans la plupart des systèmes liquides. Il est déterminé par l'équation suivante [19] :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C$$

Avec

K_{int} : constante de la vitesse de diffusion ($\text{mg/g min}^{-1/2}$)

C : ordonnée à l'origine.

I.9 Paramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Coefficient de distribution : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [15]:

$$K_d = \frac{c_{ads}}{c_{eq}} = \frac{c_0 - c_{eq}}{c_{eq}}$$

Avec

K_d : coefficient de distribution

c_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

c_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d$$

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 50$ kJ/mol) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

Chapitre II :

CHARBON ACTIF

CHAPITRE II : CHARBON ACTIF

II Charbon actif

II.1 Généralité

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et à leurs grandes surfaces spécifiques [20].

II.2 Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau II.1.

Tableau II.1Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [21].

Adsorbant	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (nm)
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gel de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines Activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

II.3 Charbon actif

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé en Egypte antique. C'est un composé obtenu par calcination du bois, la noix de coco, le charbon, le lignite, la tourbe, et en général tout composé organique. Il est souvent 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 de purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de

CHAPITRE II : CHARBON ACTIF

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 [22].

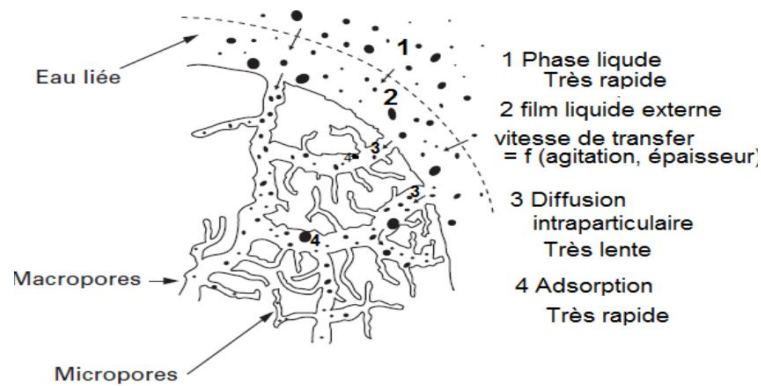


Figure II.1 Structure du charbon actif. [22]

II.4 Définition charbon actif

Le charbon actif est un matériel carboné qui a été activé thermiquement ou chimiquement dans le but de devenir un adsorbant efficace pour l' de polluants chimiques contenus dans l'effluents liquides et gazeux.

Utilisé depuis des siècles pour ses propriétés d'adsorption intrinsèques, la production de charbon actif commence par une phase de carbonisation de la matière première, suivie par une phase d'activation du produit carbonisé à haute température, sous une atmosphère contrôlée.

Le charbon actif est utilisé pour[23]. :

- La décoloration des jus sucrés et des graisses végétales,
- La production d'eau potable, pour ses propriétés de catalyseur dans le traitement de l'eau (désodorisation par décoloration et détoxification de l'eau ozonée),
- La récupération des solvants,
- Le conditionnement de l'air.

II.5 Propriétés de charbon actif

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif sont regroupées dans le Tableau[24].

CHAPITRE II : CHARBON ACTIF

Tableau II.2 Principales caractéristiques du charbon actif

Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 μ m : granules: 0,55-1,05mm. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace
Nombre de m\acutelasse	Il est associ \acute e à la capacit \acute e du charbon active d'absorber les impuret \acute es de masses mol \acute culaires \acute lev \acute es
Densit\acutee brute	Evolution du volume de charbon actif utilis \acute e

II.6 Propri \acute et \acute es texturales

- La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonn \acute es en hexagone r \acute guliers, comparables aux cycles aromatiques
- La texture du charbon actif se caract \acute rise essentiellement par deux param \acute tres qui sont l'aire sp \acute cifique et la porosit \acute e. Ils sont essentiels pour la d \acute termination des capacit \acute es et des cin \acute tiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores il s'agit des[25]. :
 - Micropore < 2nm (1nm=10⁻⁹m)
 - Mesopore 2 – 50 nm
 - Macropore > 50nm .

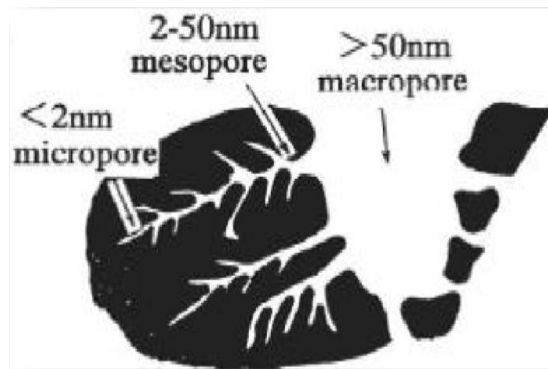


Figure II.2 Structure des pores du charbon actif [25]

Le charbon actif est disponible généralement sous deux formes : poudre et granulé :

II.7 Charbons actifs en poudre

Ils ont une granulométrie très fine (inférieure à 100 μm) avec un diamètre moyen compris entre 15 et 25 μm . Ils présentent une grande surface spécifique et se caractérisent par une très grande vitesse d'adsorption. Ils sont utilisés de préférence pour l'adsorption en phase liquide.

II.7.1 Utilisation du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification. Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.



Figure II.3 Charbon actif en poudre.

II.7.2 Avantages du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé. Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires. L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

II.7.3 Inconvénients du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde. Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

II.8 Charbons actifs en grains

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 [26]., le pétrole, les huiles et les résidus lourds, les caoutchoucs naturels et synthétiques [27].



Figure II.4 Charbon actif granulé.

II.8.1 Utilisation du charbon actif granulé

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types de traitements des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au

CHAPITRE II : CHARBON ACTIF

charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée.

Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous. Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur et demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.

II.8.2 Avantages du charbon actif granulé

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abatement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

II.8.3 Inconvénients du charbon actif granulé

- Durée de vie limitée.
- Pré-filtration: Les carburants dissous et les matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption des métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

CHAPITRE III :
PARTIE
EXPERIMENTALE

III Partie expérimentale

Dans cette étude nous avons choisi de valoriser un déchet végétal, en vue de traitements des rejets de l'industrie textile. Cette partie du travail est consacrée à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif tout au long de l'étude, nous avons essayé d'étudier l'influence des différents paramètres sur le processus d'adsorption qui sont :

- La concentration initiale en Bleu de Méthylène
- La masse de l'adsorbant
- Le pH
- La température

III.1 Colorant choisis

Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Facilité de l'analyse par spectrophotomètre UV/Visible ;
- Nocivité pour l'environnement en général et l'eau en particulier ;
- Largement utilisés comme modèles pour tester l'efficacité d'un procédé de traitement des eaux.

Le Bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(Diméthylamino) - 3,7 phenazathionium chlorure. Le Bleu de Méthylène est un colorant cationique. Est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool [28].

Formule brute : $C_{16}H_{18}ClN_3S$

Masse molaire : $319,852 \pm 0,022$ g/mol

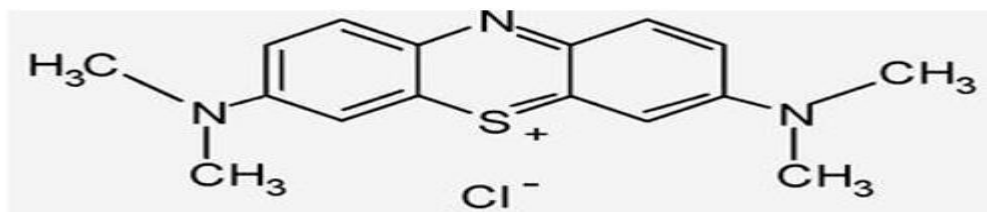


Figure III.1 Structure du Bleu de Méthylène

Tableau III.1 Quelques propriétés physico-chimiques du Bleu Methylène [28].

Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	319.86 g/mole
Point de fusion	180 ⁰ C
Densité	400- 600
λ_{max}	665 nm
Etat	Poudre
Couleur	bleu foncé
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	50g/L à 20 °C
Solubilité dans l'éthanol	10 g/L à 20 °C

III.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène par spectrophotométrie, un balayage est fait afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui est 665 nm

La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène a été établie par les absorbances (mesurer par le spectrophotomètre) des solutions ayant des concentrations du bleu de méthylène bien déterminées variant de 1 mg/L à 4 mg/L.

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

Tableau III.2 Résultants de l'absorbance du Bleu de Méthylène.

C (mg/L)	0	1	1,5	2	2,5	3	3 ,5	4
Abs	0	0,278	0,478	0,529	0,71	0,813	0,98	1 ,134

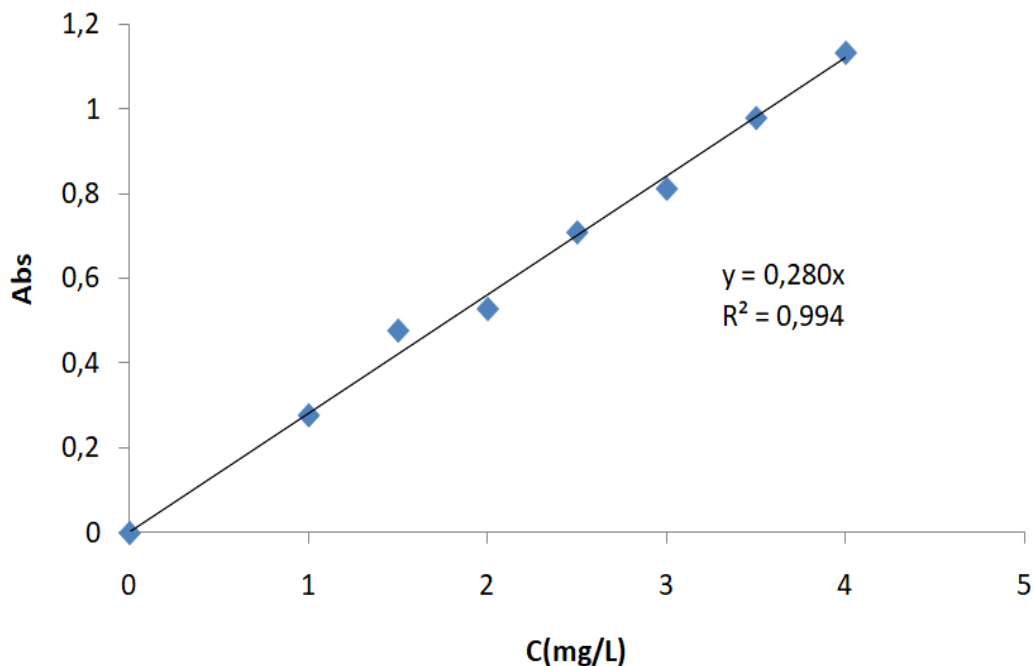


Figure III.2 Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène

La courbe est une droite avec un coefficient de détermination égale à 0.994 représentant un bon ajustement linéaire. L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du Bleu de Méthylène $Abs = 0,280 C$.

Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du Bleu de Méthylène.

III.3 Détermination du temps d'équilibre

Afin d'étudier le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène nous avons préparé deux solutions de concentration 150 mg/L et 100 mg/L et suivi la procédure suivante :

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 0.1 g de l'adsorbant et 25 mL de solution du bleu de méthylène. L'ensemble est agité à des temps d'agitation allant de 15 à 180 minutes, puis centrifugé et analysé par spectrophotomètre.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.3 et représenté graphiquement sur la figure III.3:

Tableau III.3 Résultats de l'effet du temps de l'adsorption du Bleu de Méthylène

C=100 mg/L					
Temps (min)	30	45	60	120	180
Taux d'élimination (%)	68,09	77,50	74,33	73,16	77,75
C=150 mg/L					
Temps (min)	30	45	60	120	180
Taux d'élimination (%)	56,60	61,02	64,49	64,68	60,59

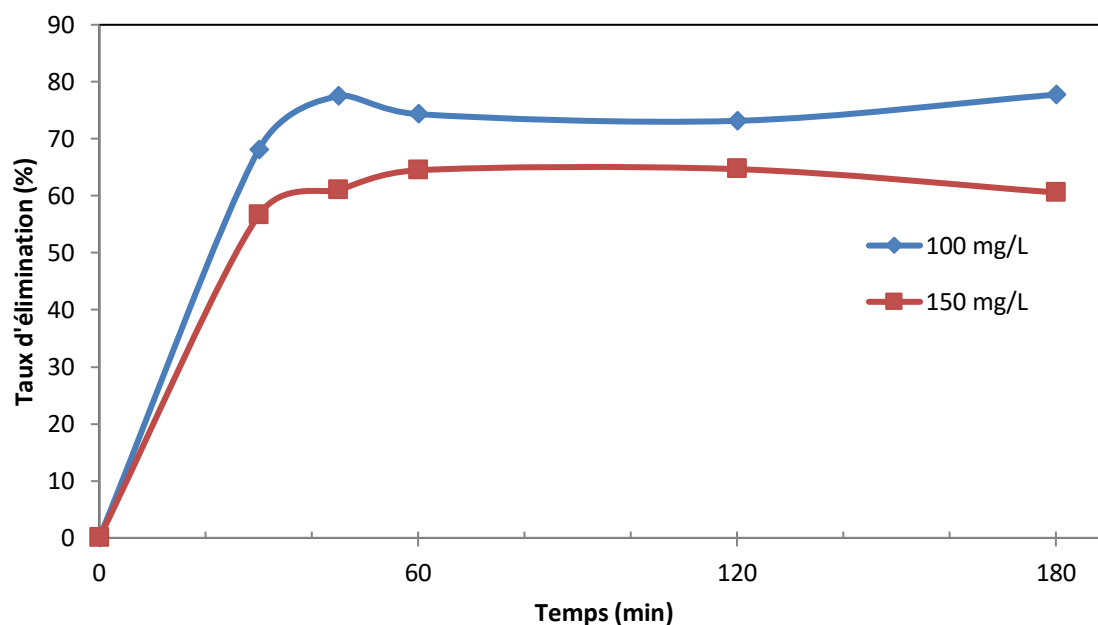


Figure III.3 Evolution du taux d'élimination du BM en fonction du temps

On constate que d'après la Figure III.3 que le taux d'élimination du Bleu de Méthylène s'augmente avec l'augmentation de temps d'équilibre, jusqu'à atteindre une valeur constante, caractérise 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 1 heure pour les deux concentrations étudiées.

Toutes les expériences d'adsorption suivantes seront faites avec un temps de contact adsorbant /adsorbat de 1heure.

III.4 Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption

On introduit dans une série de béchers contenant successivement des masses de 0.05, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, gramme de notre adsorbant, 25 mL de la solution du colorant de concentration de 100 mg/L. L'ensemble est agité pendant une heure puis centrifugé et analysé par un spectrophotomètre.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau III.4 et représentés graphiquement sur la figure III.4.

Tableau III.4Effet de la dose sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (C=150 mg/L)

Dose (g/L)	2	6	8	10	12
Taux d'élimination (%)	37,31	74,18	86,64	93,29	98,04

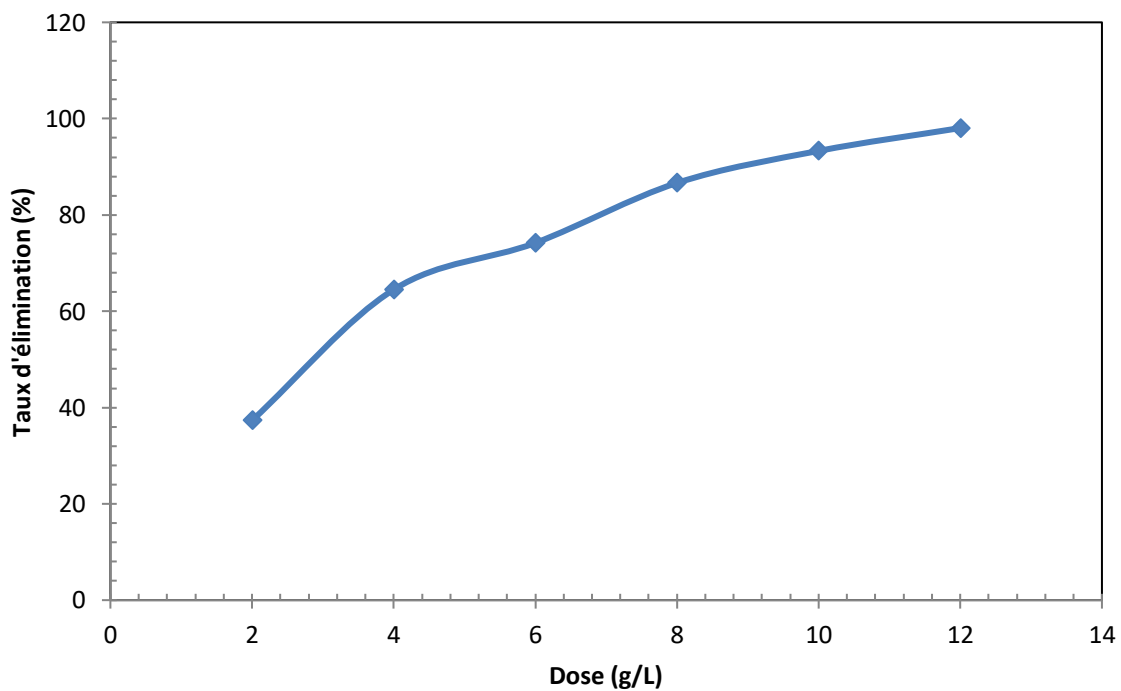


Figure III.4Evolution du taux d'élimination en fonction de la dose de l'adsorbant

D'après la Figure III.4, on remarque que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à la saturation et que le taux maximal d'adsorption du bleu de méthylène est atteint pour une dose de l'adsorbant égale à 8g /L.

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

III.5 Effet du pH sur le processus d'adsorption

Le pH est un facteur très important dans toutes les études d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [29-31].

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 0,2 g du charbon actif avec 25 mL de solutions à différents pH. Le pH de ces solutions varie entre 2 et 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, puis filtré et analysé par un spectrophotomètre à la longueur d'onde 665 nm. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.5 et représentés graphiquement dans la figure III.5.

Tableau III.5 Effet du pH sur l'adsorption du Bleu de Méthylène

pH	2,7	4,02	6,04	8,25	10
Taux d'élimination (%)	94,77	95,86	77,54	99,29	97,06

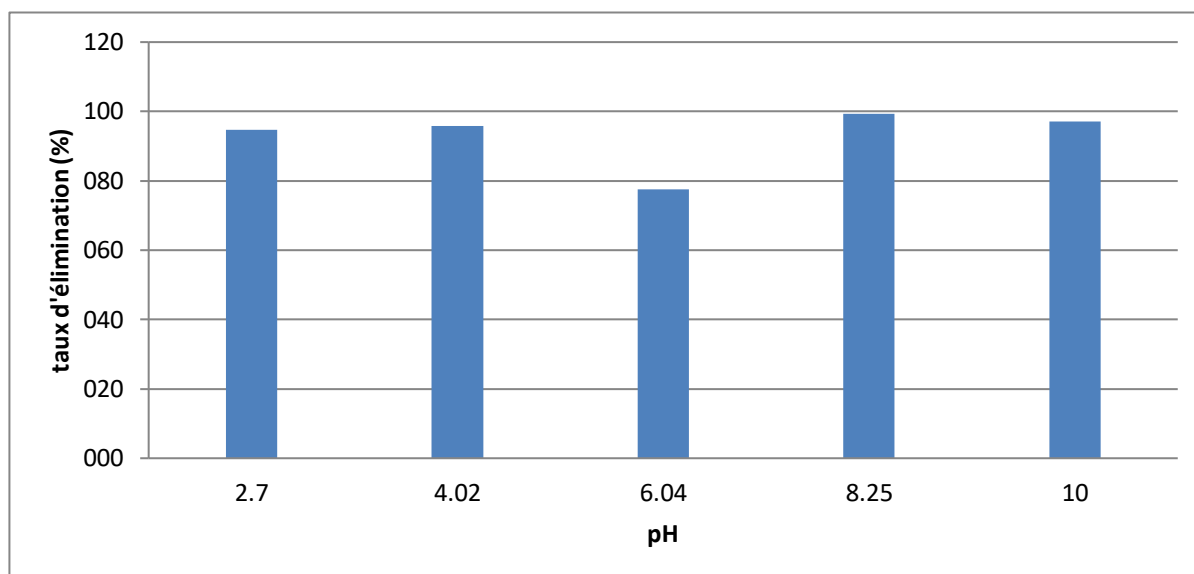


Figure III.5 Evolution du taux d'élimination du Bleu de Méthylène en fonction de pH

D'après la figure III.5 on constate que meilleur taux d'élimination est obtenu d'une manière générale à pH basique, et que le taux d'élimination atteint son maximum à un pH égal à 8,25

III.6 Détermination Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, des flacons contenant 25 mL de solution de Bleu de Méthylène de concentration et de pH connus auxquelles nous avons ajouté 0,2g de charbon actif, sont placés dans un bain marie muni d'un thermo plongeur permettant de régler la température (25 ,35 et 45°C), l'ensemble est agité pendant une heure puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau III.6 et représentés graphiquement sur la figure III.6.

Tableau III.6 Résultats de l'effet de l'effet de la température sur l'adsorption du Bleu de Méthylène (C0=150 mg/L)

T(K)	298	308	318
1000/T	3,355	3,246	3,144
Taux d'élimination (%)	42,84	77,77	81,04

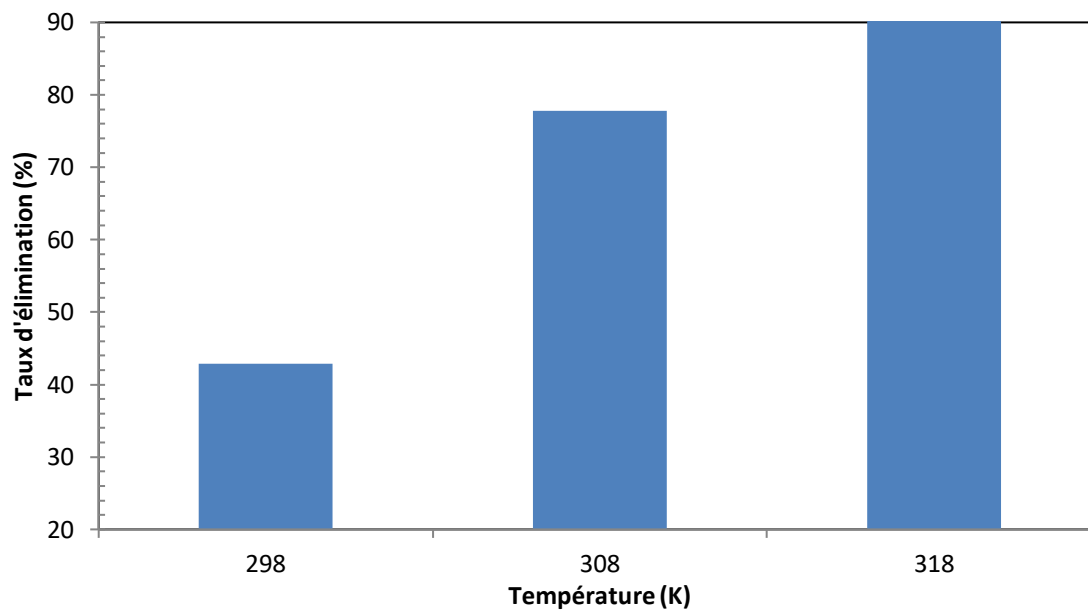


Figure III.6 Taux d'élimination du Bleu de Méthylène à différentes température

D'après la figure III.6 on constate que le taux d'élimination du Bleu de Méthylène augmente avec l'augmentation de la température.

Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG , ΔH et ΔS) liés au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d .

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$, pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure III.7

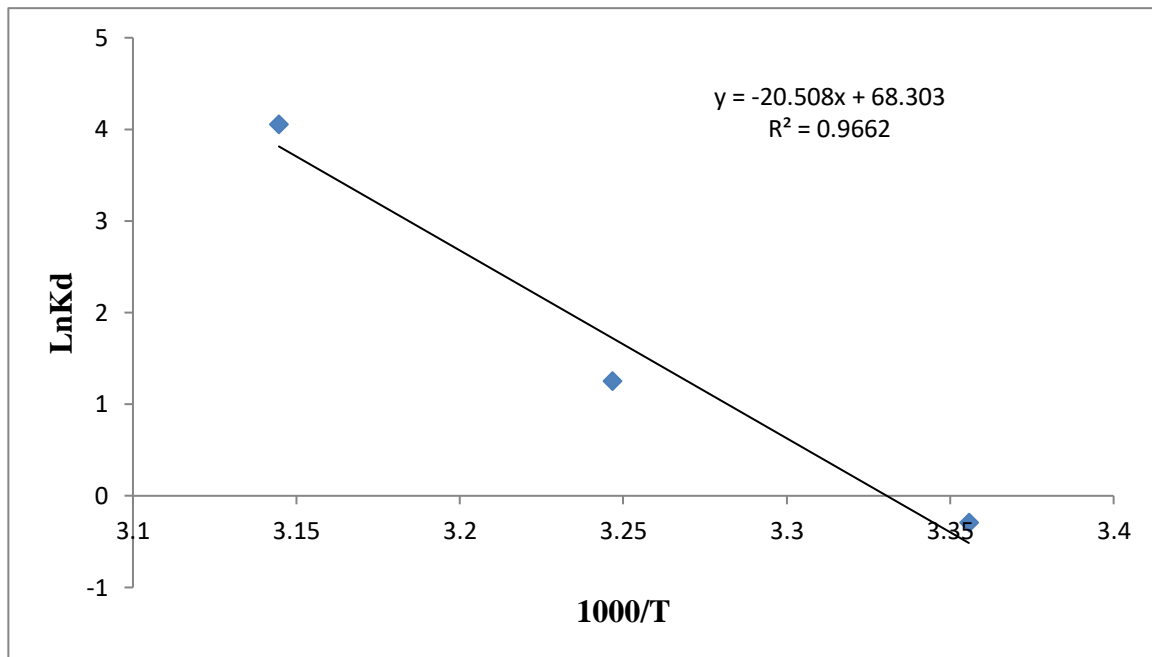


Figure III.7. Evolution de Ln Kd en fonction de 1000/T

Tableau III.7 Paramètre thermodynamique d'adsorption du Bleu de Méthylène

ΔG (kJ/mol)			ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.)
T=298k	T=308k	T=318k		
0,71	-3,21	-10,72	170,50	0,57

L'analyse des paramètres thermodynamique montre que la valeur positive de l'enthalpie ΔH confirme que l'adsorption du Bleu de Méthylène sur notre charbon actif suit un processus endothermique. La valeur négative de l'énergie libre ΔG pour les températures 25 °C montre que le processus d'adsorption du bleu de méthylène est favorable et spontané.

Et la valeur positive de ΔS indique une adsorption désordonnée (aléatoire) des molécules du Bleu de Méthylène sur la surface du charbon actif et indique également une bonne affinité de Bleu de Méthylène avec l'adsorbant étudié.

III.7 Etude cinétique de l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif

Afin d'identifier la nature de la cinétique nous avons étudié trois modèles cinétique : modèle de pseudo premier ordre, modèle de pseudo second ordre et la diffusion intra particulaire.

Pour cela, dans une série de bécher on introduit 0.2 g du charbon actif et avec un 25 mL solution de Bleu de Méthylène de concentration 150 mg/L et 100 mg/L l'ensemble est agité pendant 10,20,30,40,50,60 minute puis centrifugé est après analysé par spectrophotomètre.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.8et représenté graphiquement sur lesFigure III.8, Figure III.9 et Figure III.10.

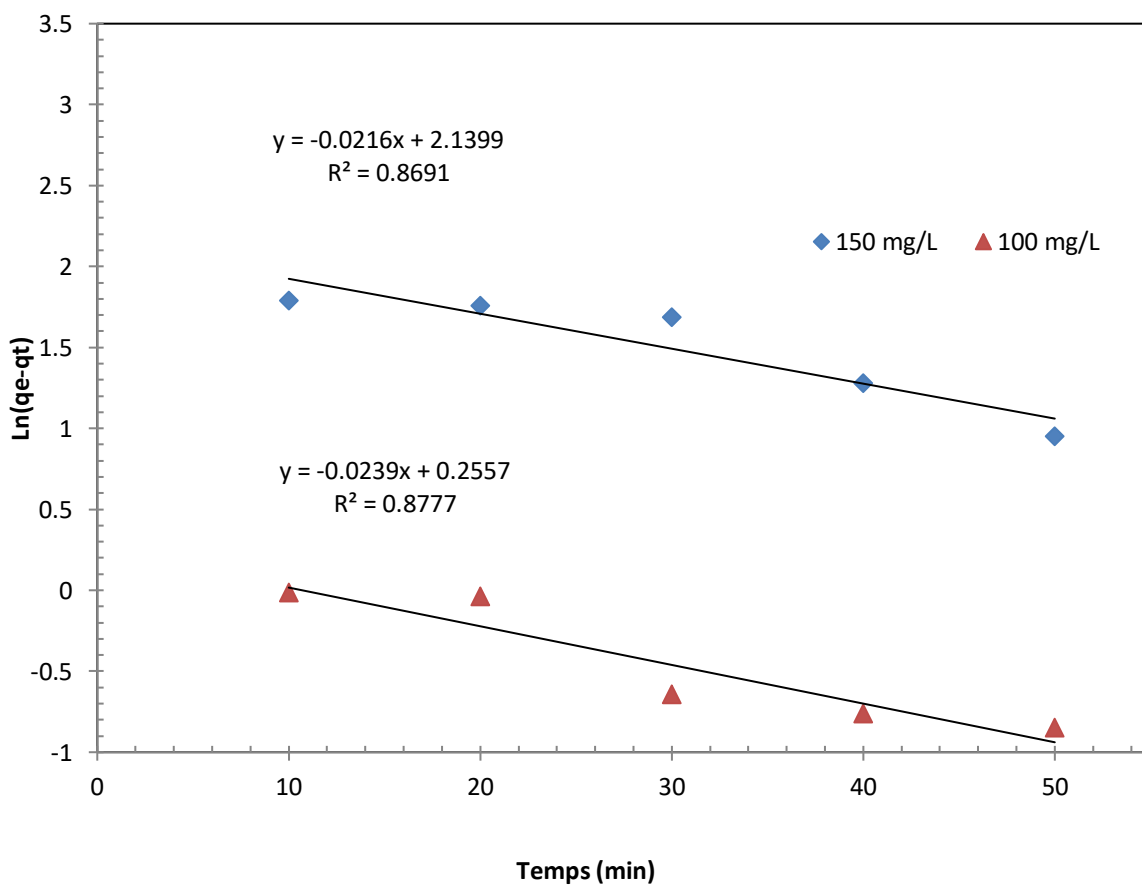


Figure III.8Modèle cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre.

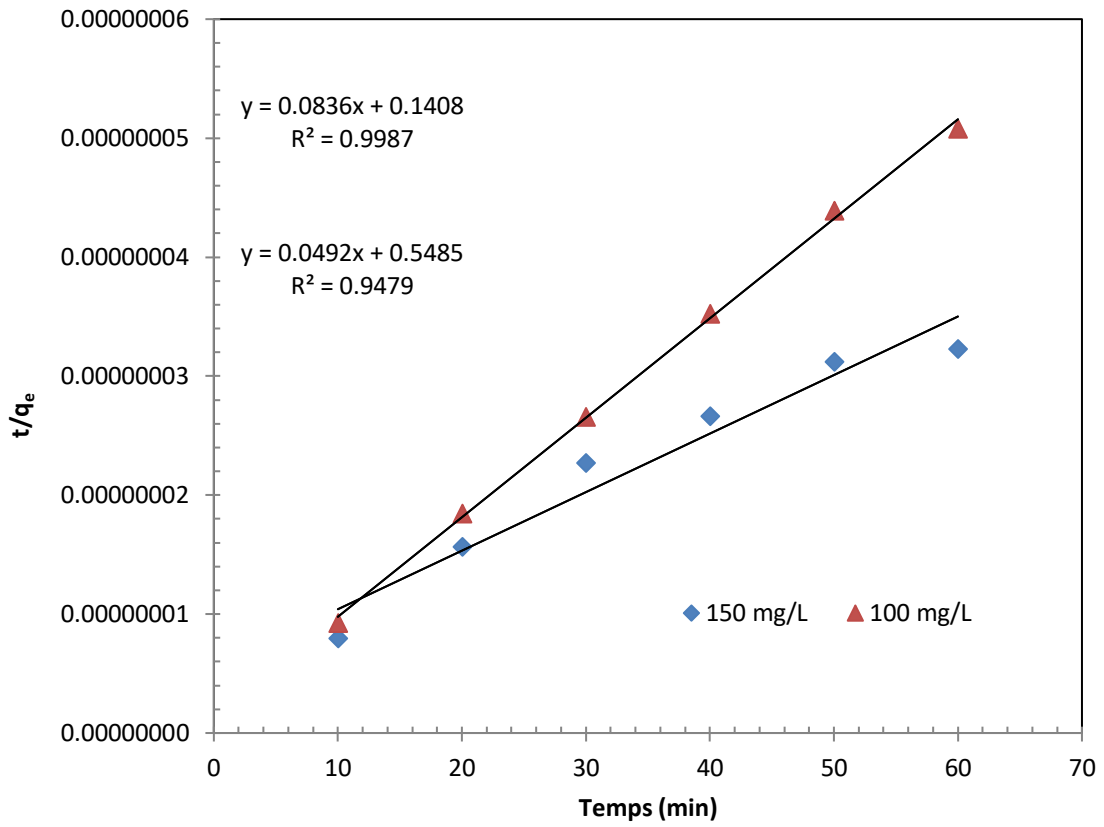


Figure III.9 Modèle de la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre

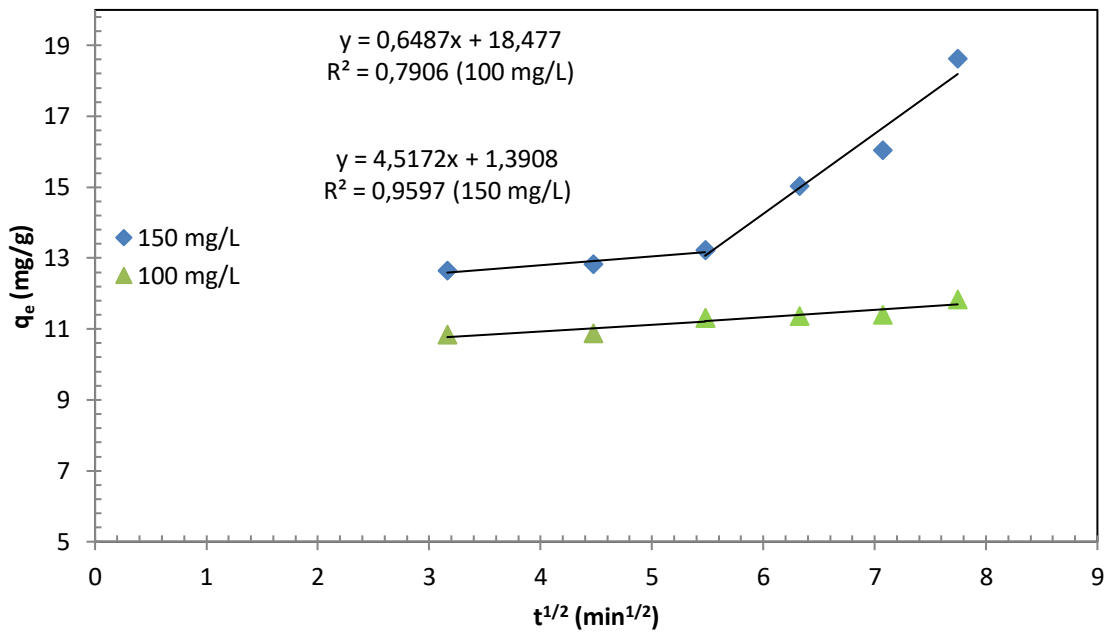


Figure III.10 Représentation graphique de la diffusion intra particulaire

Tableau III.8 Résultat de la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène

	C_0 (mg/L)	150 mg/L	100 mg/L
	Q _{exp} (mg/g)	18,61	11,82
<i>Pseudo</i> 1 ^{ere} ordre	K ₁	0,0216	0,0239
	Q calculé (mg/g)	8,498	1,291
	R ²	0,8691	0,8777
<i>Pseudo</i> 2 ^{eme} ordre	K ₁	0,00441	0,0496
	Q calculé (mg/g)	20,32	11,961
	R ²	0,9479	0,9987
<i>Diffusion</i> <i>intraparticulaire</i>	C	18,477	1,3908
	K _{int}	0,6487	4,5172
	R ²	0,7906	0,9597

De ces résultats, on note que l'application du modèle de pseudo-premier ordre donne un faible coefficient de détermination (R^2) pour l'adsorption de Bleu de Méthylène et la quantité fixe par gramme de l'adsorbant calculé ne correspond pas à ce qui a été trouvé expérimentalement. Par conséquent, l'adsorption du Bleu de Méthylène par l'adsorbant étudié n'est pas un processus de pseudo-premier ordre ; par contre, le coefficient de détermination (R^2) de pseudo-second ordre est très élevé, allant de 0,94 à 0,99, et les quantités adsorbées calculées sont presque égales à celles trouvées expérimentalement. On peut conclure que l'adsorption du Bleu de Méthylène suit bien le modèle Pseudo-second ordre.

L'équation de diffusion intra particulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations de colorant. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui

représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C_{int} est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite. En effet, une grande valeur de C_{int} signifie que la couche limite est épaisse.

III.8 Isotherme d'adsorption

Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant et 25 mL des solutions filles connues, de concentrations qui varient entre 100 et 1500 mg/L. Le mélange est agité pendant une heure, puis centrifugé et analysé par spectrophotomètre.

Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement dans la figure III.11.

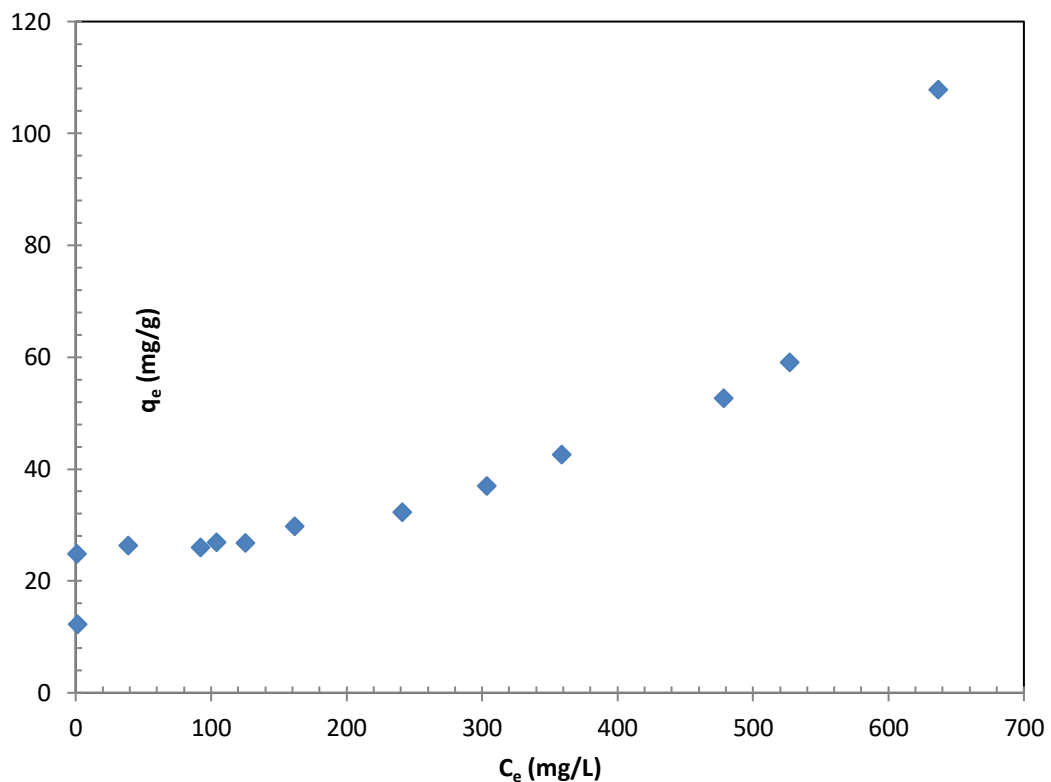


Figure III.11 Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène

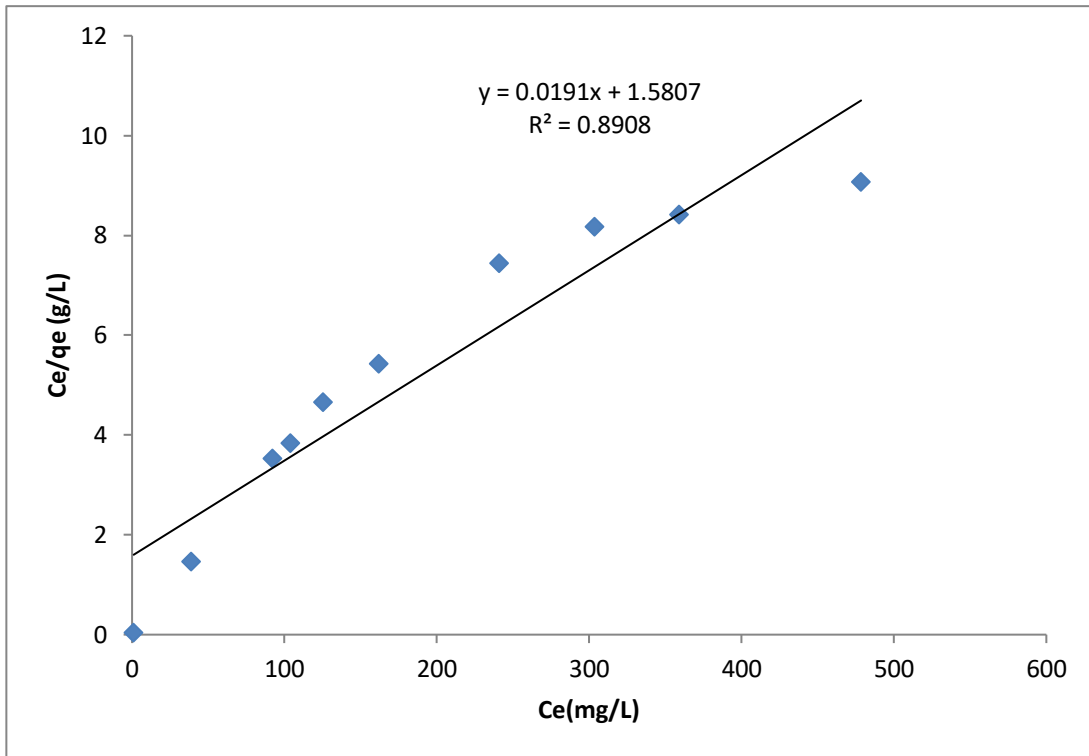


Figure III.12 Application du modèle de Langmuir pour d'adsorption du Bleu de Méthylène

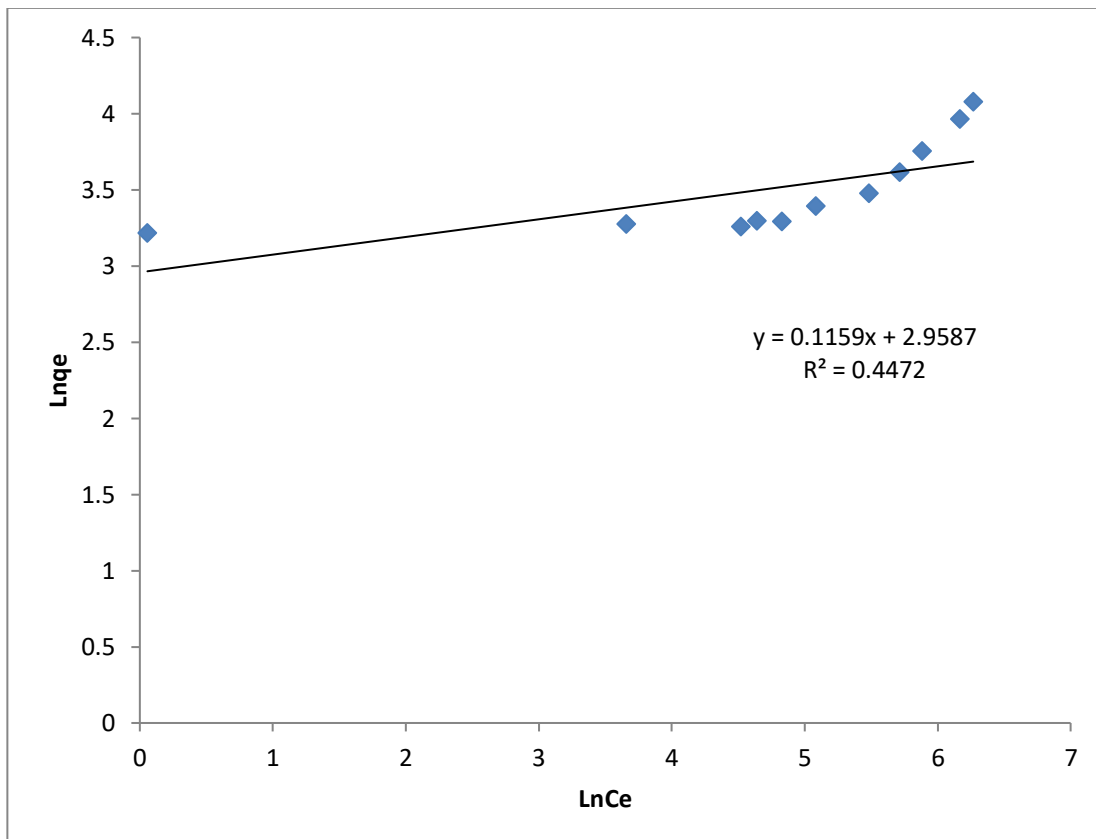


Figure III.13: Application du modèle de Freundlich pour d'adsorption du Bleu de Méthylène

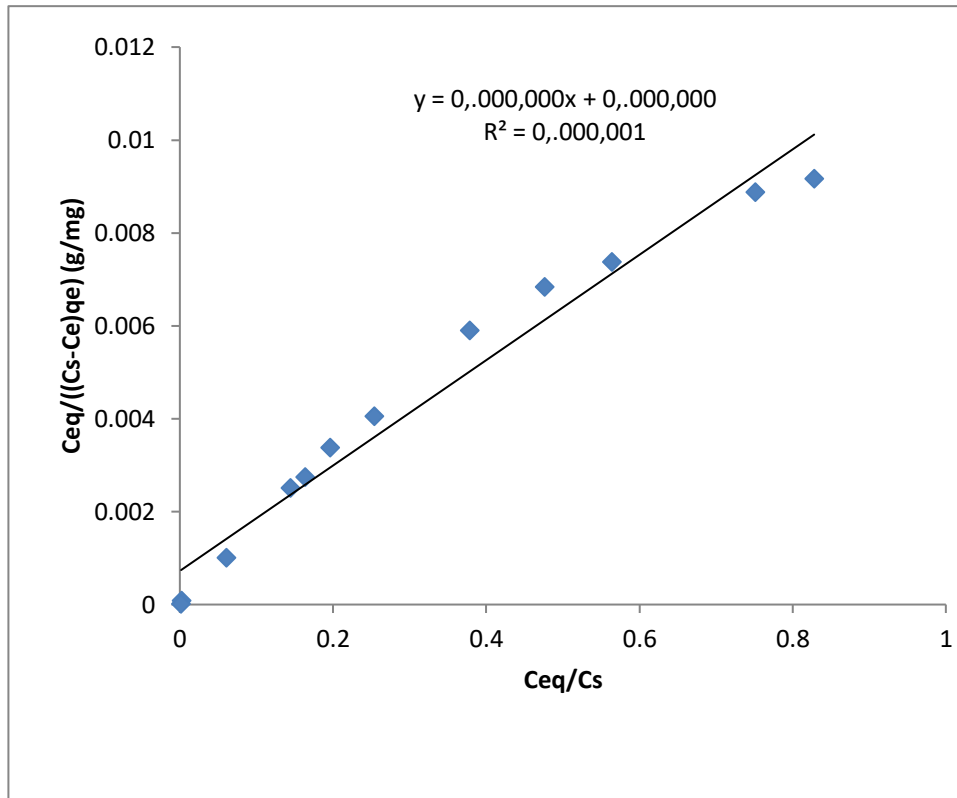


Figure III.14 Application du modèle de BET pour d’adsorption du Bleu de Méthylène

Les figures III.10 nous montre que :

- ❖ La capacité d’adsorption du Bleu de Méthylène par l’adsorbant étudié augmente remarquablement avec l’augmentation de la concentration à l’équilibre.
- ❖ L’isotherme est de type II représente la formation du multicouche. Ce type d’isotherme est généralement obtenu dans le cas d’adsorbants mésocroporeux.

Tableau III.9 Les paramètres des isothermes d’adsorption

<i>Modèle de Langmuir</i>			<i>Modèle de Freundlich</i>			<i>Modèle de BET</i>		
b (mg/g)	K_L	R^2	n	K_F	R^2	K_b	q_m (mg/g)	R^2
52,62	0,021	0,89	86,956	19.259	0,44	16.666	82,877	0,9659

On se basant sur les coefficients de détermination, présentés dans le tableau III.9, on peut dire que le modèle de BET (la figure III.14), décrit mieux l’isotherme d’adsorption du Bleu de Méthylène sur l’adsorbant étudié, avec un coefficient de détermination $R^2=0.9649$ et une capacité d’adsorption 82,877 mg/g.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Grâce à notre étude appliquée dans le laboratoire, nous avons constaté que le charbon actif est efficace et considéré comme l'un des meilleurs adsorbants dans le domaine de la lutte contre la pollution de l'eau.

L'étude a inclus plusieurs effets variables sur le charbon actif et la substance adsorbée qui est le bleu de méthylène, afin de déterminer les meilleurs résultats et les plus idéaux pour l'adsorption complète et pour la purification de l'eau contaminée en colorants.

Les résultats de ces effets sont:

- Le temps de contact pour une absorption le plus complet est de 60 minutes
- La masse idéale du charbon actif pour une meilleure adsorption est 8 g/L.
- Le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la température.
- meilleurs taux d'élimination est étaient pour un pH = 8,25 .
- Les paramètres thermodynamiques calculés (ΔG , ΔH et ΔS) ont montré que l'adsorption de Bleu de Méthylène sur le charbon actif est spontanée et endothermique.

Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation cinétique et celle de l'isotherme, pour connaître les meilleurs modèles qui étaient :

- Pour le modèle pseudo-second ordre a été le meilleur pour la modélisation cinétique.
- Pour l'isotherme c'était le modèle de BET qui décrit l'adsorption du bleu de Méthylène avec une capacité maximale 82,87 mg/g et coefficient de détermination $R^2 = 0,96$.

En définitive on peut conclure que ce charbon actif est un adsorbant efficace dans l'adsorption de Bleu de Méthylène dissout dans les solutions aqueuses et on peut l'utiliser dans le domaine de la lutte contre la pollution de l'eau.

Référence bibliographique

Référence bibliographique

- [1] J.F.LEPAGE ; catalyse de contacte-conception préparation est mise en œuvre catalyseurs industriels .Edition technique 1978.
- [2] A.KHARAFALLAH ; les caractéristiques cinétiques thermodynamiques et d'équilibre de l'adsorption de bleu de méthylène sur le sable de mer ; mémoire de master université LARBI BENMADI-OUM EL BOUAGHI 2003 .
- [3]. V. Chatin, A. AGOUDJIL ;S. AGOUDJIL (2019-2020) « Caractérisation de la modélisation potentiel de l'Arsenic et d'autres Constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2004).
- [4] Sana Nouacer, A. AGOUDJIL ;S. AGOUDJIL (2019-2020) Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau, Thèse de doctorat. Université Badji mokhtar – Annaba, 2014.
- [5] C . Chitour, « physico-chimie des surfaces volume 2 les interfaces gaz - solide et liquide ». OPU 2004.
- [6] S. BOULAAJOUL ; 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 de Ouargla, 2011, P 7-9
- [7] O.K. CHEGAAR ;W. DJERIBIAI ; Pédro G, Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol, Edition Masson,1994.
- [8]B.Bestani, N.Benderdouche, B.Benstaali, M.Belhakem, A.Addou, «Methylene blue and iodine adsorption into an activated desert plant», journal of bioresource technology, 2008.
- [9] I. LANGMUIR, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. AM. CHEM. SOC., 38 (1916) 2221–2295.
- [10] H.M.F. Freundlich, Uber die adsorption in losungen (On the adsorption in solutions), Z. Phys. Chem., 57 (1906) 385-470.
- [11] Bougdah Nabil, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, (2007)
- [12]Giles C.H, MC Evant M, Nakhawas S.W. and Smith D. J, J. Chem. Soc., 3973, (1960).
- [13] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1 (1992).
- [14] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, Water Air Soil Pollut. 27 (1986) 287–296.
- [15] Douara. N.Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquementThèse de doctorat. Université Abed Elhamid Ibn Badis., Mostagenm (Algerie), (2015).

- [16] S. Langeren; About the theory of so-called adsorption of soluble substances| Handlinger,., 24(1898) 1-39.
- [17] Y. S. Ho; G. McKay; Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [18] Weber, W.J., Morris, J.C, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89(1963) 31-63.
- [19] K.Liu, H.Li, Y.Wang, X.Gou, Y.Duan, Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.* 477 (2015) 35-41.
- [20] L.M.SUN ; F.MEUNIER .adsorption .Aspects théoriques ; techniques de l'ingénieur J.2007.
- [21] BESTANI BENAOUA, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'un plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », thèse de doctorat, 2005.
- [22] H.BELAYACHI <<préparation et caractérisation d'un support adsorbant à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organique dans les solutions simples et binaires >> thèse de magister. Département de chimie université de Mostaganem.
- [23] Katori, K., Nagai, H. and Shiki, Z., U. S. Patent 4, 045, 368, Aug. 30, (1977)
- [24] Devong, G. J., U. S. Patent 3, 886, 088, May 27, (1975)
- [25] Katori, K., Nagai, H. and Shiki, Z., U. S. Patent 4, 045, 368, Aug. 30, (1977)
- [26] Devong, G. J., U. S. Patent 3, 886, 088, May 27, (1975)
- [27] Katori, K., Nagai, H. and Shiki, Z., U. S. Patent 4, 045, 368, Aug. 30, (1977)
- [28] Termoul Mourad, préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir des noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques, Thèse de Doctorat en sciences, Université de Mostaganem, Janvier 2009.
- [29] F.A. BATZIAS, D.K. SIDIRAS, Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007)
- .
- [30] S. ELBARIJI, M. ELAMINE, H. ELJAZOULI, H. KABLI, A. LACHERAI, A. ALBOURINE, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9 (2006)

[31] P. PENGTHAMKEERATI, T. SATAPANAJARU, O. SINGCHAN, Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008).