



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2..... GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **Génie des procédés**

Spécialité : **Génie chimique**

ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

Elaboré et présenté par

✚ SADOUKI Fatiha

✚ TOUIL Batoul

Soutenu le 06 / 07 / 2022 devant le jury composé de :

✚ Président : Mr. BESTANI .B

Pr

U. Mostaganem

✚ Examineur : Mr. BENZEKRI BENALLOU.M

MCA

U. Mostaganem

✚ Encadrante : Mme. MEKIBES .Z

MCB

U. Mostaganem

Dédicaces

Louange à DIEU le tout puissant qui nous a permis de voir ce jour tant attendu

Nous dédions ce modeste travail aux personnes qui sont les plus chères :

- *Nos mères et nos pères pour leur patience et leur soutien moral dans les moments de doutes et de découragement ;*
- *Nos sœurs et frères que DIEU les protège ;*
- *Tous ceux qui sont proches et chers.*

Remerciements

Le mémoire ci-présent est le résultat d'un travail effectué au sein du laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEAMM) de l'Université Abdelhamid IBN BADIS de Mostaganem.

Nous remercions d'abord notre DIEU le tout puissant de nous avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail.

Nous tiendrons à remercier sincèrement notre encadreur Dr. MEKIBES ZOHRA pour son excellent encadrement délivré au cours de notre travail de fin d'étude, pour sa gentillesse, sa patience, et surtout pour la bonne humeur qu'elle communique avec le monde.

Nous tiendrons également à exprimer notre gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de discuter et d'évaluer ce travail. Encore merci à :

Pr. BESTANI d'avoir accepté de présider le jury ;

Dr. BENZEKRI BENALLOU.M de bien vouloir examiner ce travail.

Nous remercions encore et de tout cœur tous les chercheurs, amis et collègues, qui nous ont aidé dans ce travail.

Résumé :

Dans notre étude, nous avons procédé à l'élimination de colorant du bleu de méthylène en solution par l'adsorption sur charbon actif préparé au laboratoire à partir de l'écorce d'amandes.

Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que, l'effet de temps d'agitation, la masse, le pH, la température, la capacité d'adsorption calculés et le taux d'élimination sont influencé par ces paramètres qui contrôlent adsorption.

Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation suivant les modèles Langmuir, Freundlich, et Temkin et les modèles cinétique du 1^{er} et 2^{ème} ordre

Les résultats ont montré que le charbon actif préparé a un pouvoir d'adsorption très élevé il peut concurrencer les charbons actifs commerciaux.

Mots clés : adsorption, charbon actif, polluant.

Summary :

In our study, we proceeded to the elimination of dye from methylene blue in solution by adsorption on activated carbon prepared in the laboratory from the bark of almonds .

Several parameters have been studied,such as the effect of stirring time,mass,pH,temperature calculated adsorption capacity and elimination rate are influenced by these parameters which control adsorption .

The results obtained are subjected to modeling according to the Langmuir, Freundlich and Temkin models and the 1st and 2nd order kinetic models.

The results showed that the activated carbon prepared has a very high adsorption power, it can compete with commercial activated carbons.

Key Words : adsorption, activated carbon, pollutant

ملخص:

في دراستنا شرعنا في إزالة الصبغة من الميثيلين الأزرق في المحلول عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط المحضر في المختبر من لحاء اللوز.

تمت دراسة العديد من المعلمات مثل تأثير وقت التحريك والكتلة ودرجة الحرارة وقدرة الامتزاز المحسوبة ومعدل التخلص من هذه العوامل التي تتحكم في الامتزاز. تخضع النتائج التي تم الحصول عليها للنمذجة وفقا لنماذج لانغمير, فراندليش, تمكين والنماذج الحركية من الدرجة الأولى والثانية .

أظهرت النتائج ان الكربون المنشط المحضر له قوة امتصاص عالية جذاب و يمكنه منافسة الكربون المنشط التجاري.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز/ الكربون المنشط التجاري/ الملوث .

Introduction :	1
----------------	---

CHAPITRE I : L'ADSORPTION

1	Introduction.....	4
2	Généralité.....	4
3	Définition de l'adsorption.....	5
4	Différents types d'adsorption.....	5
4.1	Adsorption chimique	5
4.2	Adsorption physique.....	6
4.3	Différence entre chimisorption et physisorption	6
5	Mécanismes d'adsorption	7
5.1	Diffusion externe	7
5.2	Diffusion interne.....	7
6	Adsorbants	8
6.1	Définition.....	8
6.2	Différents types d'adsorbants	8
6.2.1	Adsorbant a faible Capacité	8
6.2.2	Adsorbants à haute Capacités.....	8
7	Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	9
7.1	Nature de l'adsorbant.....	9
7.2	L'influence de l'adsorbat	9
7.3	Effet de la température	9
7.4	Effet de la surface spécifique.....	9
7.5	Effet de l'agitation.....	9
7.6	L'effet du pH	9
7.7	Effet de la concentration.....	9
8	Isothermes d'adsorption	10
8.1	Définition de l'isotherme	10
8.2	Classification des isothermes d'adsorption	10
8.3	Modélisation des isothermes d'adsorption	11
8.3.1	Isotherme de Langmuir	11
8.3.2	Isotherme de Freundlich.....	12
8.3.3	Isotherme d'adsorption de Temkin	12
8.3.4	Cinétique d'adsorption.....	13

SOMMAIRE

8.3.5	Modèle de pseudo premier ordre.....	13
8.3.6	Modèle de pseudo deuxième ordre.....	13
8.4	Paramètres thermodynamique d'adsorption.....	14

CHAPITRE II : LE CHARBON ACTIF

1	Introduction.....	16
2	Définitions.....	16
3	Différentes formes de charbon actif.....	16
3.1	Charbon actif en poudre (CAP).....	16
3.2	Charbon actif en grain (CAG).....	17
4	Le charbon actif comme adsorbant.....	18
5	Fabrication de charbon actif.....	18
5.1	Etape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse).....	19
5.2	Etape d'activation.....	19
5.3	L'activation physique.....	20
5.4	L'activation chimique.....	20
6	Propriétés.....	20
6.1	Structure poreuse.....	20
6.2	La surface spécifique.....	21
6.3	La dureté.....	22
6.4	Le taux de cendre.....	22
6.5	Le taux d'humidité.....	22
6.6	L'indice d'iode.....	22
6.7	L'indice de bleu de méthylène.....	22

CHAPITRE III : LA PARTIE EXPERIMENTALE

1	Introduction.....	24
2	Caractéristiques de la molécule à tester.....	24
3	Adsorption du bleu de méthylène.....	25
3.1	Dosage par spectrophotométrie.....	25
4	Courbe d'étalonnage du colorant BM :.....	26
4.1	Préparation des solutions étalons du bleu de Méthylène.....	26
4.2	Effet du temps d'agitation :.....	27

SOMMAIRE

4.3	Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption :	28
4.4	Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption :	29
4.5	L'effet de la température	30
4.6	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène	31
4.7	Isothermes d'adsorption	31
4.7.1	Modèle de Langmuir	33
4.7.2	Modèle de Freundlich.....	34
4.7.3	Modèle de Temkin	34
5	Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.....	35
6	La diffusion intra-particulaire	37
	Conclusion	38
	Références bibliographiques	39

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	5
Figure I.2 : Schéma de l'adsorption physique	6
Figure I.3 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	9
Figure I.4 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	10
Figure II.1 : Charbon actif en poudre	15
Figure II.2 : charbon actif en grain	16
Figure. II 3 : Les étapes de fabrication du charbon actif	19
Figure II.4 : Représentation schématique des microstructures du CA	21
Figure II.5 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	21
Figure III.1: Structures de bleu de méthylène	24
Figure III.2 : Spectrophotomètre UV visible.....	26
Figure III.3 : Cuve UV	26
Figure III.4 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène	27
Figure III.5 : Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps d'agitation	28
Figure III.6 : Taux d'élimination en fonction de la dose.....	29
Figure III.7 : Taux d'élimination en fonction de pH.....	30
Figure III.8: Taux d'élimination du bleu de méthylène à différente température	31
Figure III.9 : Isotherme d'Adsorption du bleu de Méthylène sur le charbon actif.....	33
Figure III.10 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène sur Le charbon actif...33	
Figure III.11 : Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène	34
Figure III.12 : Isothermes de Temkin pour l'adsorption du bleu de méthylène.	34
Figure III.13 : Représentation graphique de modèle de Lagergren d'ordre1 pour l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif	36

LISTE DES FIGURES

Figure III.14 : Représentation graphique de modèle de Lagergren d'ordre 2 pour l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif	36
Figure III.15 : Représentation graphique de la diffusion intra particulaire pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par le charbon actif	37

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.I : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. 6

Tableau II.1 : Avantages et inconvénients de CAP et CA. 17

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène. 25

Tableau III.2 : Les absorbances obtenus par l'analyse spectrophotométrique de la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène $\lambda_{\text{max}}=665$ nm. 26

Tableau III.3 : Effet du temps du BM sur le CAP..... 27

Tableau III.4 : Effet de la dose sur l'adsorption. 29

Tableau III.5 : Effet du pH sur l'adsorption du BM..... 30

Tableau III.6 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption..... 30

Tableau III.7 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène (150 mg/L)..... 31

Tableau III.8 : Isotherme d'Adsorption du bleu de Méthylène sur le charbon actif. 32

Tableau III.9 : Résultats des isothermes d'adsorption du bleu de Méthylène..... 35

Tableau III.10 : Cinétique d'Adsorption du bleu de Méthylène sur le charbon actif. 35

Tableau III.11 : Comparaison des capacités d'adsorption pour la réaction du 1^{er} ordre et 2^{ème} ordre pour l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif. 37

INTRODUCTION

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société pour cela le développement de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution ne cesse de croître.

Les rejets de nombreuses industries (plastiques, cosmétique, papier et particulièrement le textile) sont lourdement chargés en colorants qui posent un problème esthétique mais aussi des impacts toxicologiques dangereux pour l'environnement. En outre, certains colorants se dégradent en composés toxiques, mutagènes et cancérigènes qui influencent sur les organismes vivants.

Aujourd'hui il existe plus de 10 000 colorants ayant des structures chimiques diverses, classés comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant. Le bleu de méthylène est un colorant largement utilisé dans la teinture du coton, du bois, de la soie et du papier, etc. Donc c'est un colorant qui peut affecter négativement la faune et la flore ainsi que la vie humaine, c'est dans cet axe que plusieurs méthodes physique, chimique et biologique ont été mise en place pour traiter et décolorer ces effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ...

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques, est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation.

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de dépollution des eaux.

Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressées à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur charbon actif préparé au laboratoire.

Le premier chapitre de ce mémoire présente une étude bibliographique qui explique le phénomène de l'adsorption. Types, mécanismes et modèles.

INTRODUCTION

Le deuxième chapitre, concerne une bibliographie sur les charbons actifs : Origine et fabrication. Types, formes, caractéristiques.

Le troisième chapitre illustre l'application à l'adsorption, l'étude de certains paramètres qui influent sur le phénomène tel que la concentration du bleu de méthylène, le temps de contact, la température, le pH et la cinétique.

CHAPITRE I L'ADSORPTION

1 Introduction

La technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies de séparation les plus importantes [1], elle définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques...) d'une manière plus ou moins réversible [2]. Dans ce chapitre nous discuterons le processus d'adsorption, sa découverte historique à ses nombreux types, et ensuite comment modéliser le travail suivant les modèles cinétiques et isotherme.

2 Généralité

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur[3].

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [6].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption, comme montre la figure (I.1) [7].

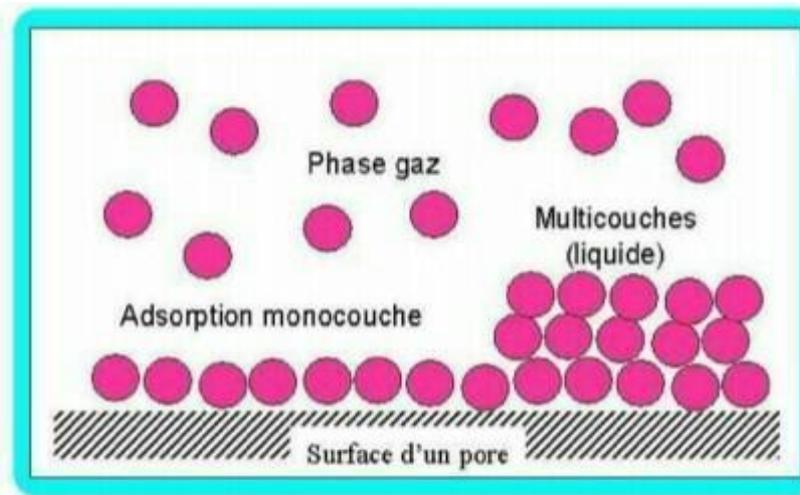


Figure I.1. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [7].

3 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbant, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [8]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [9].

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux

Interactions physiques et/ou chimiques [10].

De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [11].

4 Différents types d'adsorption

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbant est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle alors de physisorption ou de chimisorption.

4.1 Adsorption chimique

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa

chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. Ce phénomène est plus lent, très sensible à la température: elle nécessite pour la désorption des gaz, une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement [12].

4.2 Adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [13]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [14]. La physisorption est rapide et réversible. Généralement limité par les phénomènes de diffusion [15]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court [16, 17].

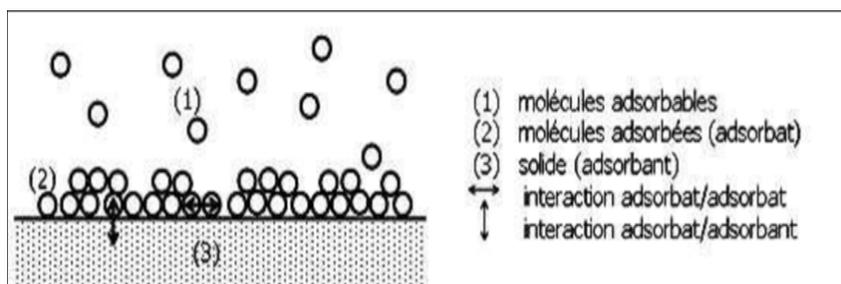


Figure I.2. Schéma de l'adsorption physique [18].

4.3 Différence entre chimisorption et physisorption

La différence entre la chimisorption et la physisorption se ramène à une différence entre les types de forces, donc ses liaisons qui retiennent les molécules de liquide à la surface du solide.

Tableau I.I. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [11].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat

	de l'adsorbat	
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Lente
Les énergies mise en jeu	Faible	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

5 Mécanismes d'adsorption

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

5.1 Diffusion externe

Correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

5.2 Diffusion interne

Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté. Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

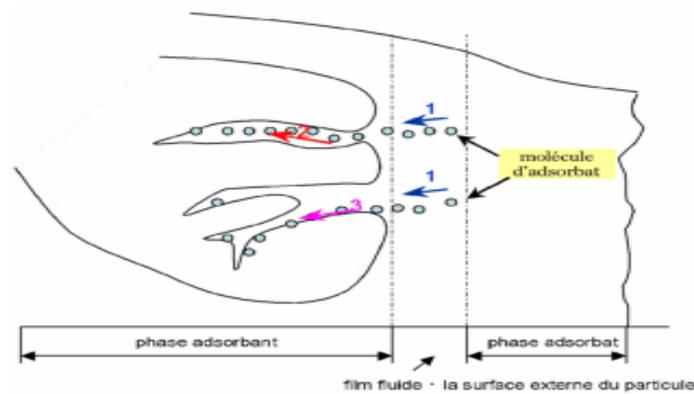


Figure I.3. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [19].

6 Adsorbants

6.1 Définition

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . ces adsorbant sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'UPAC) [20].

6.2 Différents types d'adsorbants

6.2.1 Adsorbant a faible Capacité

On peut citer la scorie, les cendres ainsi que les argiles. Ces solides ne sont pas régénérables [21]. L'adsorbant le plus utilisé dans cette classe est l'argile [22].

6.2.2 Adsorbants à haute Capacités

Dans cette classe, on distingue les différentes marques de charbon actif, les gels de silice, les résines synthétiques macroporeuses. Tous ces adsorbants sont régénérables [21].

7 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

7.1 Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en : adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour substances non polaires. L'adsorbant polaire, 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 [22].

7.2 L'influence de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatique possédant le même nombre de carbone [23].

7.3 Effet de la température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature de molécules adsorbées [22].

7.4 Effet de la surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique [24]. Généralement, la surface spécifique externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption.

7.5 Effet de l'agitation

Les expériences montrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée [25].

7.6 L'effet du pH

Le pH peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du ph [26].

7.7 Effet de la concentration

L'adsorption de substances ou ions accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement [27].

8 Isothermes d'adsorption

8.1 Définition de l'isotherme

L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_t est donnée par l'équation suivante [28] :

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \dots\dots\dots (eq.1)$$

Où :

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbé en (mg/L) ;

C_e : concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg/L) ;

m : masse de l'adsorbant ;

q_e : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) ;

V : volume de la solution (L).

8.2 Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure II.2 présente cette classification [28].

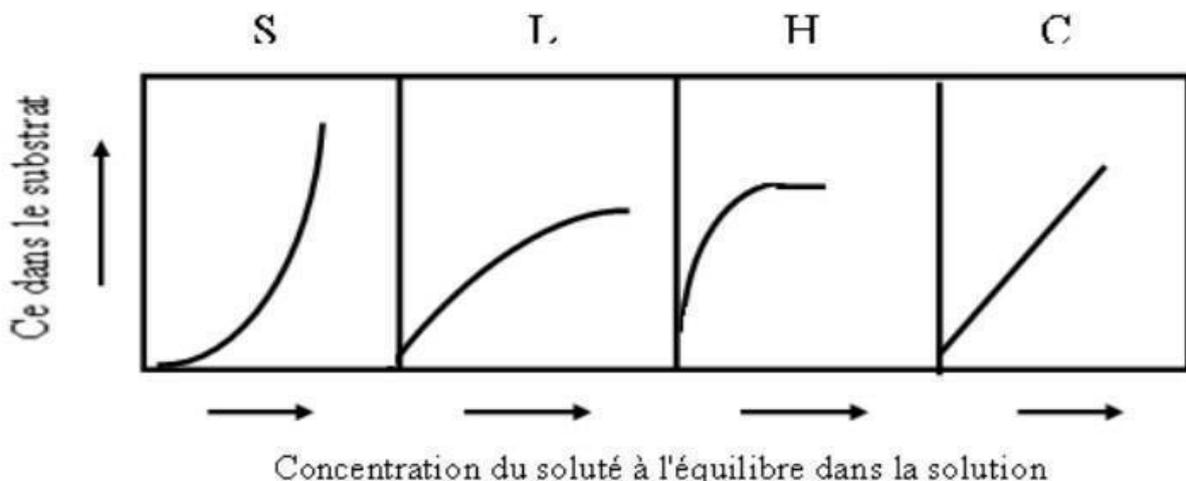


Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles[28].

- **Type S** : Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.
- **Type L** : Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.
- **Type H** : Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C** : Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

8.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour l'étude du phénomène d'adsorption, de nombreux modèles ont été développés pour la caractérisation des processus impliqués. Parmi les modèles d'isotherme les plus répondus, on cite :

8.3.1 Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques [29] [30]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [31]:

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

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

$$q_e = \frac{b \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \dots \dots \dots \text{(eq.2)}$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

b : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

K_L : Coefficient d'adsorption.

C_e : Concentration du substrat à l'équilibre.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{b} + \frac{1}{b \times K_L} \dots \dots \dots (\text{eq.3})$$

8.3.2 Isotherme de Freundlich

Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (\text{eq.4})$$

Avec :

q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g) ;

K_F : Constante de Freundlich ;

$\frac{1}{n}$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \times \ln(C_e) \dots \dots \dots (\text{eq.5})$$

On note que: pour $\frac{1}{n} > 1$, On a une forte adsorption tandis que pour $\frac{1}{n} < 1$, on a une faible adsorption.

8.3.3 Isotherme d'adsorption de Temkin [32]

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison.

L'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} \times \ln(K_T \times C_e) \dots \dots \dots (\text{eq.6})$$

Avec :

- 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).

8.3.4 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique des opérations fondées sur le phénomène d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise œuvre optimal d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Le processus d'adsorption se produit selon une succession des étapes qui détermine la vitesse globale de processus :

-Le transfert de masse externe : implique le transfert et la diffusion de l'adsorbat à travers un film liquide vers la surface de l'adsorbant.

-Le transfert de masse interne : qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbat.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse de l'adsorption, cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent. C'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption [33] plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme de processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient :

8.3.5 Modèle de pseudo premier ordre

LANGRANGE (1889) a proposé un modèle cinétique du pseudo première ordre exprimée par la relation suivant [34]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots(\text{eq.7})$$

Où :

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre.

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t.

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (eq.8) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \times t \dots\dots\dots(\text{eq.8})$$

8.3.6 Modèle de pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [35]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(\text{eq.9})$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots(\text{eq.10})$$

8.4 Paramètres thermodynamique d'adsorption

D'une façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs. [36]

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \dots\dots\dots(\text{eq.11})$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation thermodynamique (eq.11) associée à la relation de Vant Hoff (eq.12) nous permet d'aboutir à l'équation (eq.13):

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln(K_d) \dots\dots\dots(\text{eq.12})$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \times T} \dots\dots\dots (\text{eq.13})$$

Avec :

K_d : constante de distribution d'adsorption ;

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

T : température (K).

CHAPITRE II

LE CHARBON ACTIF

1 Introduction

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de « control environnemental » [1]. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Il est fréquemment utilisé pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

2 Définitions

Le charbon actif, encore connu comme charbon activé ou charbon végétal activé, est une forme de carbone traité pour le rendre très poreux. Il est trouvé sous forme de poudre ou de granulés de faible volume, criblé de pores pour augmenter et obtenir une très grande surface disponible pour l'adsorption ou assimilation par réactions chimiques.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [2].

3 Différentes formes de charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG)

3.1 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm . Sous cette forme, il s'utilise souvent pour le traitement de l'eau et du gaz. Dans le premier cas, il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau.



Figure II.1. Charbon actif en poudre

3.2 Charbon actif en grain (CAG)

La forme du CAG est irrégulière et sa taille est comprise entre 0,2 – 5 mm. Il est majoritairement utilisé pour l'élimination des micros polluants organiques et de la matière organique des eaux, mais il est également appliqué au traitement des gaz. Les caractéristiques physiques du CAG varient considérablement selon les matériaux constitutifs et le mode de fabrication



Figure II.2. Charbon actif en grain

	Avantages	Inconvénients
CAP	Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif granulé.	Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
	Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre
	L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.
CAG	La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement 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.	Durée de vie limitée
	Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de	Préfiltration : Les carburants dissous et matières en particules peuvent

	presque toutes les vapeurs.	rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
	Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.	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

Tableau I.1. Avantages et inconvénients de CAP et CAG

4 Le charbon actif comme adsorbant

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité ,et Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisés pour enlever seulement les différents types de colorants [3] mais sont également employés pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les ions en métal [4], les phénols , les hydrocarbures chlorés , les substances humiques , les composés organiques qui causent le goût et l'odeur [5]...etc

5 Fabrication de charbon actif

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure II.5). La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie ; fraction en poudre et fraction en granulés ; ensuite elle subit un traitement de calcination (carbonisation) et activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif :

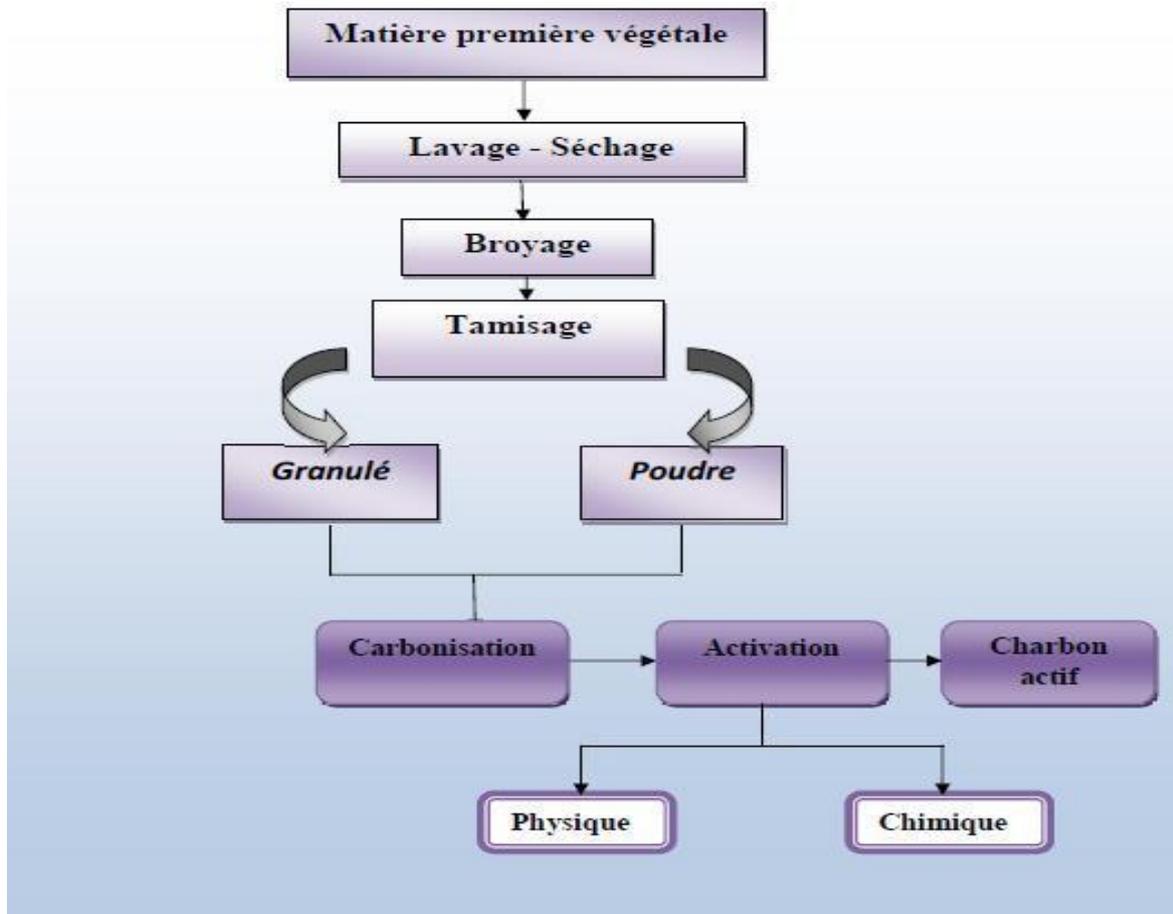


Figure II.3. Les étapes de fabrication du charbon actif [5]

5.1 Etape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse)

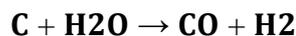
La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [8]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [9].

5.2 Etape d'activation

Consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce selon deux procédés distincts :

5.3 L'activation physique

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par la réaction : [10]



La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels », ce qui développe la microporosité. [11]

5.4 L'activation chimique

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600 °C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc. Précisons que ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires. Ces agents interviennent comme catalyseurs d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores.

6 Propriétés

6.1 Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en cm³ /g, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure II-1). Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm
- mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm
- macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

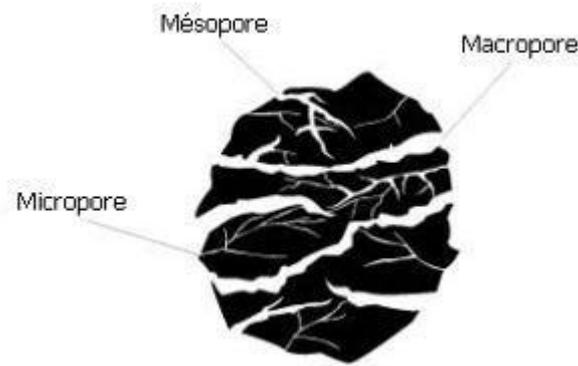


Figure II.4. Représentation schématique des différents types de pores [12].

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [12].

6.2 La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant Figure II-2.

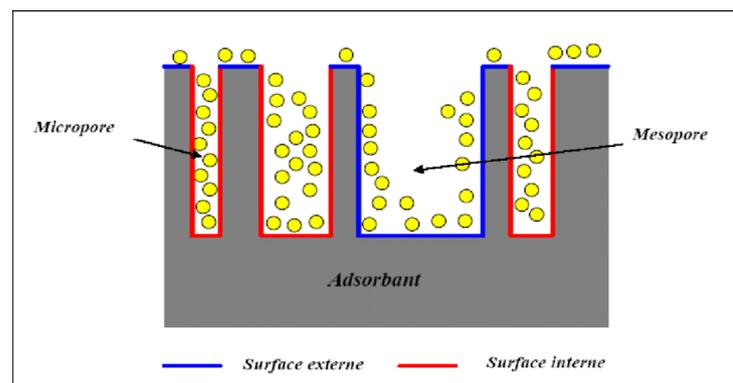


Figure II.5. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [13].

- **La surface interne** est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.

- **La surface externe** est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [13].

6.3 La dureté

La dureté du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines poussières nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation.

6.4 Le taux de cendre

Est aussi à déterminer. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendre est bas, meilleur est le charbon actif. Ce taux augmente généralement avec l'étape de régénération.

6.5 Le taux d'humidité

Rend compte de l'eau physiquement liée au charbon actif. Une valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse.

6.6 L'indice d'iode

(En mg.g^{-1}) permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules.

6.7 L'indice de bleu de méthylène

(En mg.g^{-1}) peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 Introduction

Dans cette partie, on va faire une application à l'adsorption d'un polluant utilisé dans le domaine industriel textile qui est le bleu de méthylène

Nous avons commencé par une étude expérimentale sur les différents paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, effet de température, de concentrations de colorant et pH sur l'élimination de bleu de méthylène à partir de processus d'adsorption. En deuxième lieu on a fait l'application des différents modèles des isothermes et des cinétiques de l'adsorption.

2 Caractéristiques de la molécule à étudiée

Bleu de méthylène est une molécule organique appartenant à la famille des colorants azoïque. Elle est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool [1].

Son nom chimique est : bis-(Diméthylamino) - 3,7 phenazathionium chlorure

Sa structure chimique et ses caractéristiques sont représentée sur la Figure (IV.2) et dans le Tableau (IV.1) respectivement.

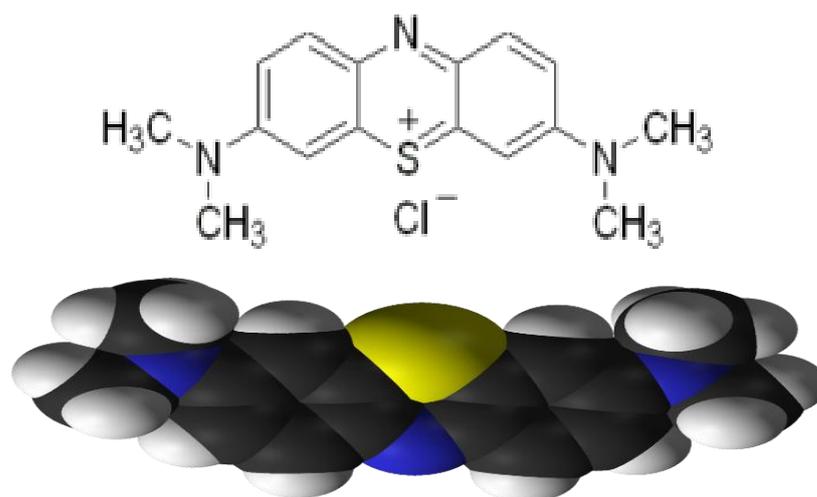


Figure III.1. Structures de bleu de méthylène.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.

Nom Usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	319.86 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Elevée
λ_{max} (nm)	665

3 Adsorption du bleu de méthylène

3.1 Dosage par spectrophotométrie

En adsorption, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché.

Soit I_0 l'intensité de la lumière incidente et I l'intensité de la lumière transmise. Le spectrophotomètre compare I et I_0 à travers épaisseur l de la cuve soit la transmission T :

La loi de Beer Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \times C \times l \dots \dots \dots \text{(eq.15)}$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

ε : coefficient spécifique d'absorbance.

l : épaisseur de la cuve.



Figure III.2. Spectrophotomètre UV visible.

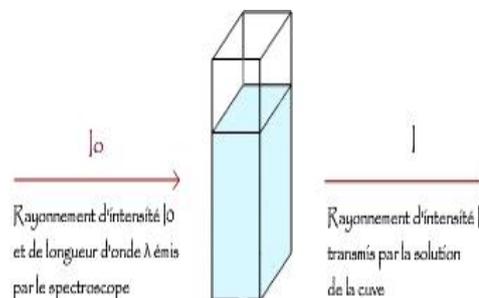


Figure III.3. Cuve UV

4 Courbe d'étalonnage du colorant BM

4.1 Préparation des solutions étalons du bleu de Méthylène

Pour préparer la solution mère de bleu de Méthylène, à l'aide d'une balance analytique et spatule, on pèse 100 mg du bleu de méthylène, on met cette quantité dans une fiole jaugée (1 litre) et on ajoute l'eau distillé avec l'agitation jusqu'à le trait de jauge.

Les solutions filles utilisées sont obtenues par dilution de la solution mère du bleu de méthylène en se basant loi de dilution des solutions.

Les absorbances des solutions de bleu de méthylène précédemment préparées sont mesurées à 665 nm. Le tableau III.2 illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure.

Tableau III.2. Les absorbances obtenus par l'analyse spectrophotométrique de la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène $\lambda_{\max}=665$ nm

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8
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

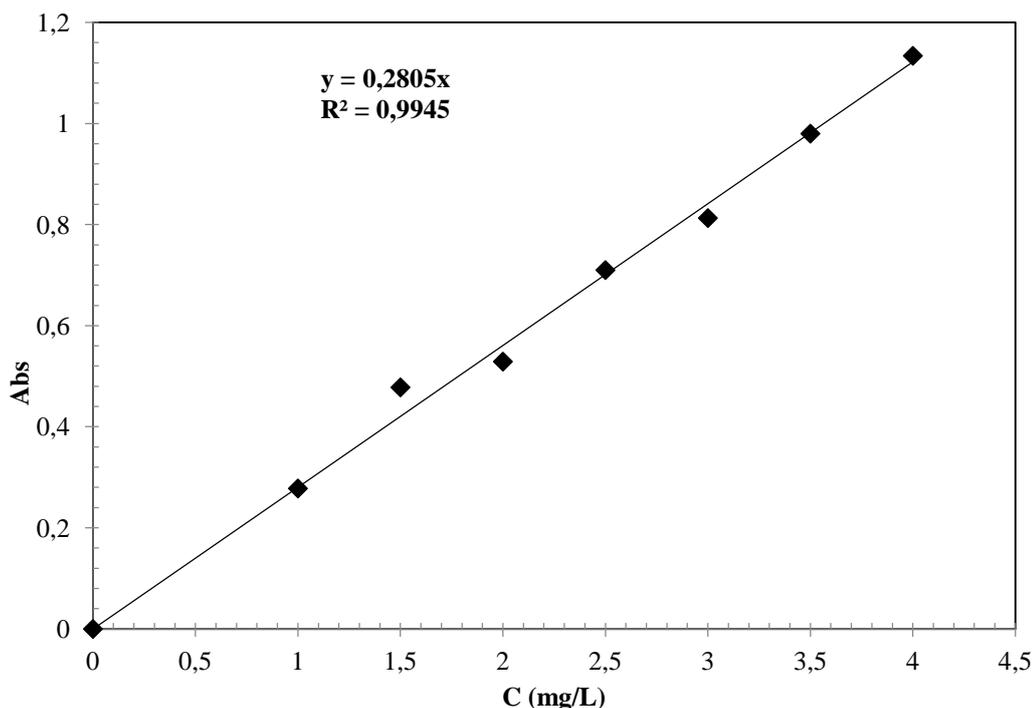


Figure III.4. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

On observe que la courbe donne une équation de la droite : $A = 0,2805 \times C$ qui représente l'absorbance en fonction de la concentration du Bleu de Méthylène, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9945$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

4.2 Effet du temps d'agitation

Pour définir le temps nécessaire d'atteindre l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif, on a préparé deux solutions différentes de concentrations 100 mg/L et 150 mg/L, nous mettons dans une série d'érans une masse de 0,1g de charbon actif et 25 mL de la solution de BM. L'ensemble est agité pendant des différents temps de 10 jusqu'à 300 min. Ensuite la phase liquide est séparée par centrifugation et analysée par spectrophotométrie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau et représentés graphiquement sur la figure III.5

Tableau III.3. Effet du temps de fixation de Bleu de Méthylène sur le charbon actif préparé

Temps (min)		10	20	30	40	60	120	180	240	300
Taux d'élimination (%)	100 mg/L	99,95	99,93	99,90	99,79	99,80	99,71	99,93	99,94	99,55
	150 mg/L	99,87	99,84	99,95	99,74	99,88	99,87	100	100	100

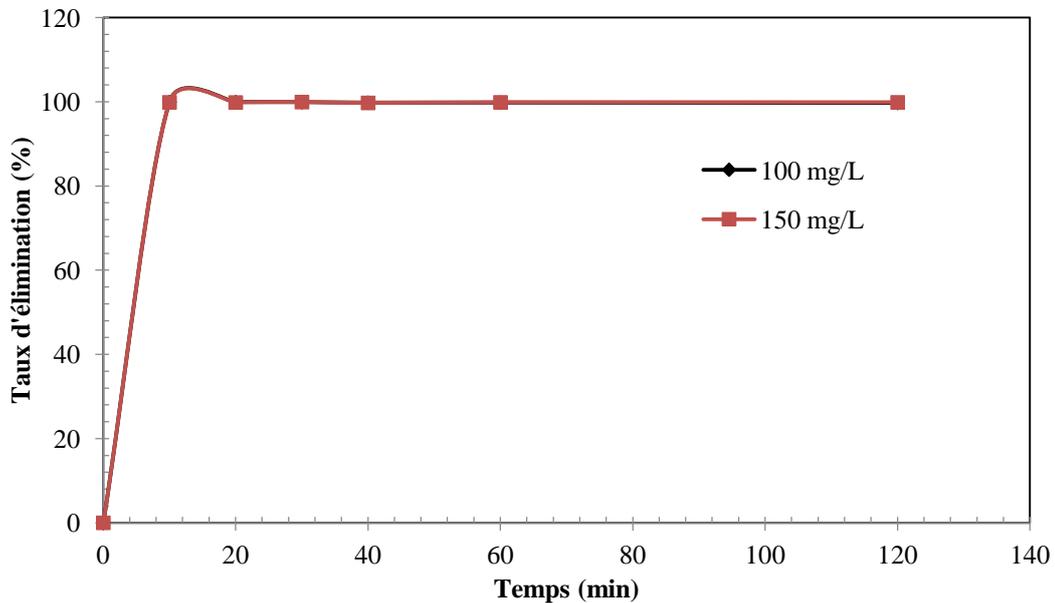


Figure III.5. Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps d'agitation.

La figure montre les résultats du taux d'élimination du bleu de méthylène par le charbon actif préparé en poudre. Nous remarquons que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène présente deux étapes distinctes :

Première étape : est rapide et correspond à un transfert de l'adsorbat de la phase liquide à la surface de l'adsorbant pendant les 20 premières minutes

Deuxième étape : plus lente, liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

Nous considérons que l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre de charbon actif est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre avoisinant de 30 min. Au-delà la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 300 min de la réaction. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec un temps de contact égal à 30 min, temps supposé suffisant pour ce système.

4.3 Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption

Dans cette partie du travail, nous allons voir l'influence de la masse du charbon actif en poudre sur l'adsorption de notre colorant. Les expériences des réactions sont suivies à une concentration constante du bleu de méthylène et pour des masses variables des adsorbants compris entre 0,025 et 0,2 g sont ajoutées à 25 mL de la solution de colorant de concentration 200 mg/L. L'ensemble est agité, le temps d'agitation a été fixé à 30 min puis centrifuger et analyser

PARTIE EXPERIMENTALE

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau III.4 et représentés graphiquement sur la figure III.6

Tableau III.4. Effet de la dose sur l'adsorption

Dose (g/L)	1	2	3	4	5	6	7	8
Taux d'élimination (%)	41,80	71,30	93,87	99,55	99,91	99,98	99,98	99,94

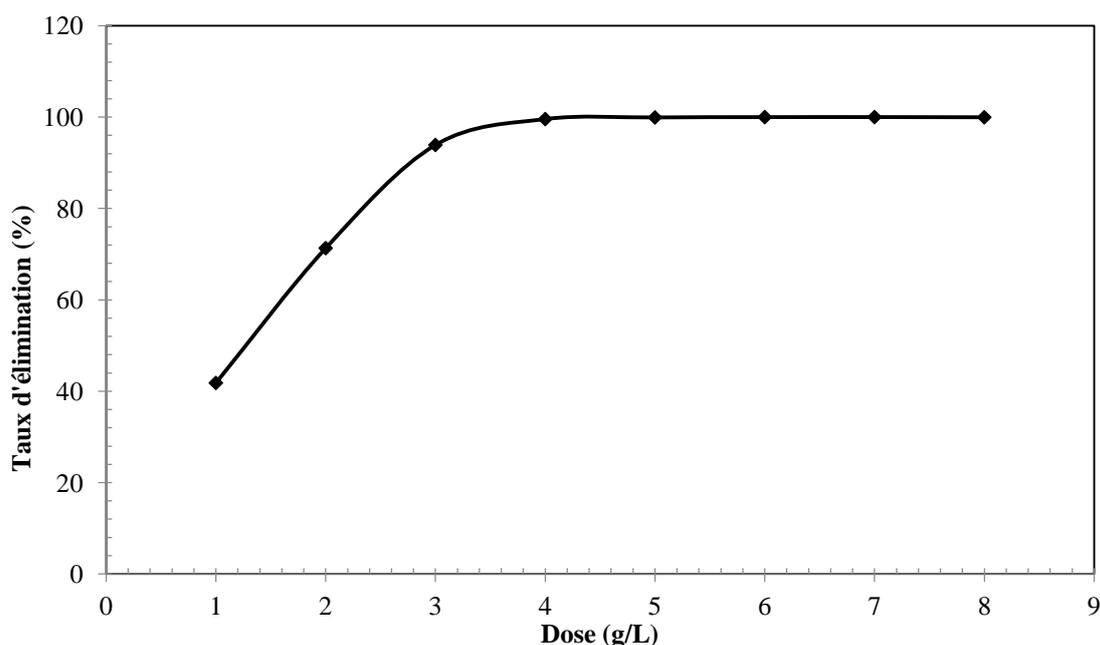


Figure III.6. Taux d'élimination en fonction de la dose.

D'après le graphe (figure), on constate que le taux d'élimination de bleu de Méthylène augmente en fonction de la dose d'adsorbant jusqu'à un palier de saturation où l'adsorption maximale qui correspond à un dose de 4g/L c'est-à-dire une masse de l'adsorbant de 0.1g qui sera prise en considération pour la suite des expériences.

4.4 Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption

Beaucoup d'études ont montré que le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, pour étudier l'effet de pH sur le phénomène d'adsorption.

Les étapes des expériences dictent que dans une série d'errals on introduit 25 mL de solution du bleu de Méthylène (200 mg/L) de pH différents 2, 4, 6, 8, 10 ($\text{pH} \pm 0,1$) ce dernier est ajusté par l'ajout de HCl et NaOH (0,1N), on y ajoute 0,1 g d'adsorbant. L'ensemble est agité pendant 30

PARTIE EXPERIMENTALE

min, filtré puis analysé par le spectrophotomètre pour déterminer la concentration d'équilibre de chaque échantillon.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption en fonction du pH sont rassemblés dans le tableau III.5 et représenté graphiquement dans la figure III.7

Tableau III.5. Effet du pH sur l'adsorption du BM

pH	2	4,1	6,12	8,25	10,28
Taux d'éliminations (%)	99,89	99,93	99,97	99,92	99,71

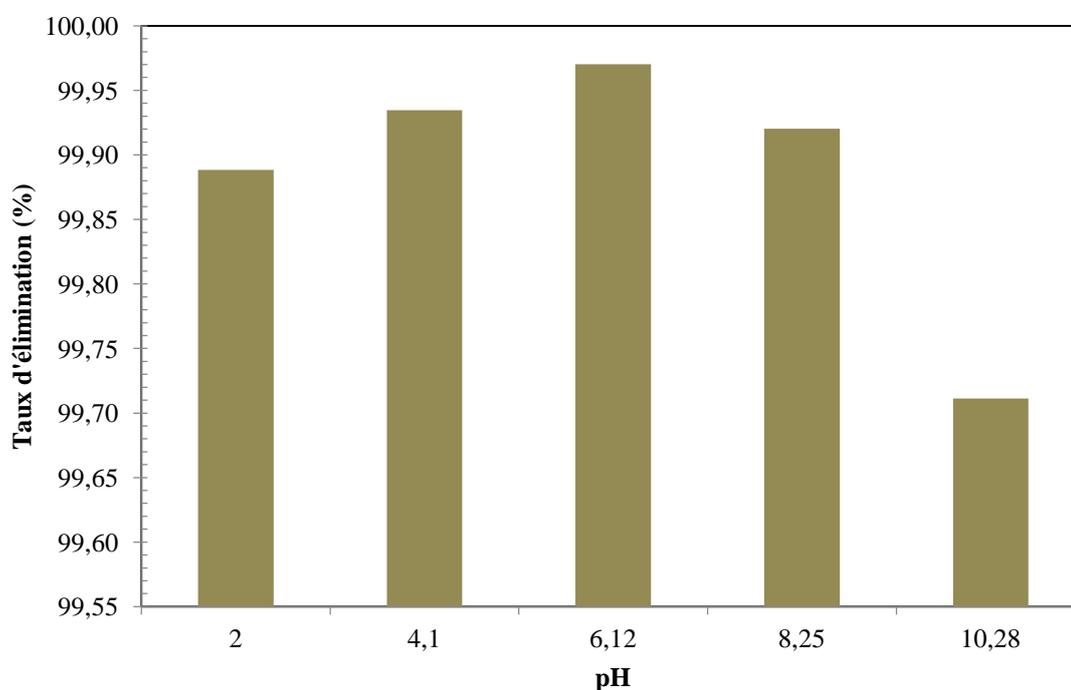


Figure III.7. Taux d'élimination en fonction de pH

D'après la figure on constate que le taux d'élimination de colorant est plus élevé pour un pH de la solution de 6,12 (pH optimal) ; ce pH que va être établie lors de la réalisation de l'isotherme d'adsorption.

4.5 L'effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption, on a préparé 3 échantillons de 25 mL de solution bleu de méthylène de concentration 150 mg/L qu'on a mis dans des erlens avec une masse de 0,1 g de l'adsorbant préparé pour des températures (30 °C ; 35 °C; 45 °C) , chaque échantillons est porté à une température déterminée sous une agitation magnétique pendant 30 min. Les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible.

Tableau III.6. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption

Température (k)	303	308	318
Taux d'élimination %	51,75	59,12	68,15
Ln (K_d)	-1,3162	-1,0173	-0,6255

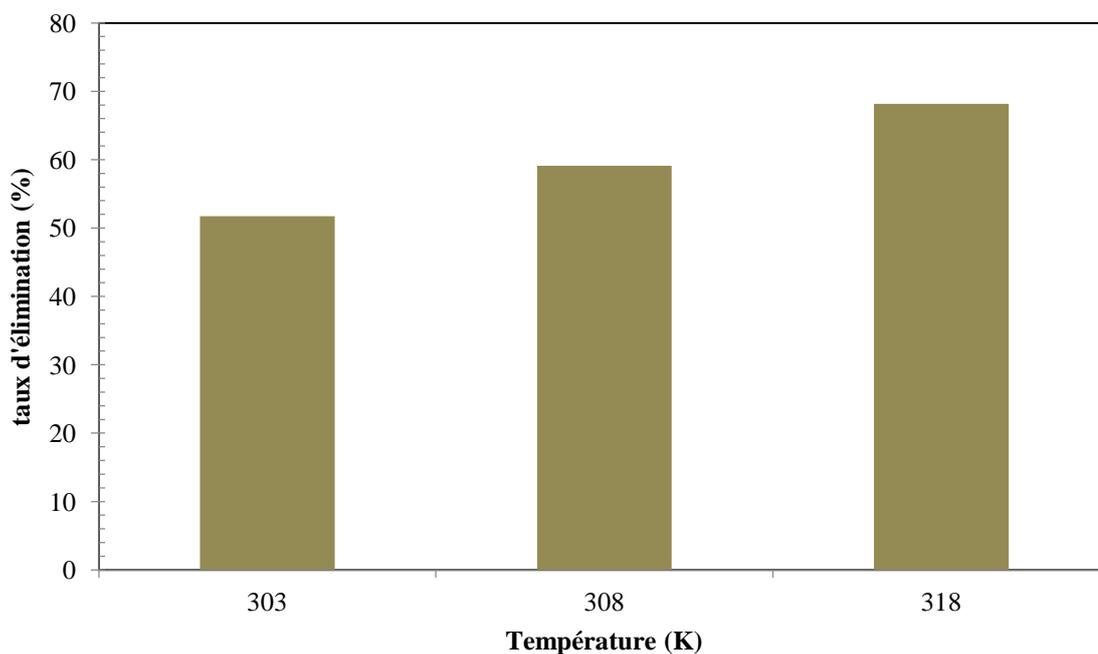


Figure III.8. Taux d'élimination du bleu de méthylène à différente température.

4.6 Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène

Tableau III.7. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du bleu de méthylène (150 mg/L)

Equation	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
	303 K	308 K	318 K		
$y = -4,3573x + 13,09$	3,32	2,61	1,65	36,23	0,11

Suivant les résultats de l'enthalpie et l'entropie ΔH et ΔS on peut dire que l'adsorption est endothermique avec une certaine stabilité à l'interface adsorbant-adsorbat lors de la fixation des molécules de bleu de méthylène.

4.7 Isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption

L'intérêt principal de la modélisation mathématique des isothermes d'adsorption réside dans la possibilité d'obtenir du coefficient de référence, indicateur, et caractéristique du processus d'adsorption, qui est généralement comparés aux valeurs obtenues pour différents systèmes colorant/adsorbant.

Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant et 25 mL des solutions de concentration connue qui varient entre 200 à 2000 mg/L. Le mélange est agité pendant 30 min, puis filtré et analysé.

La quantité adsorbée (q_e) est déterminée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m * 1000}$$

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/L) ; C_e : concentration à l'équilibre de la solution (mg/L) ; V : volume d'adsorbat (mL) ; m : masse de l'adsorbant (g).

Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau **III.8** et représentés graphiquement dans la figure **III.9**

Tableau III.8. Isotherme d'Adsorption du bleu de Méthylène sur le charbon actif

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
200	0,09	49,98
400	56,42	85,90
500	83,78	104,06
600	102,32	124,42
800	152,58	161,85
1000	210,70	197,33
1200	285,56	228,61
1400	369,70	257,58
1500	431,37	267,16
2000	812,83	296,79

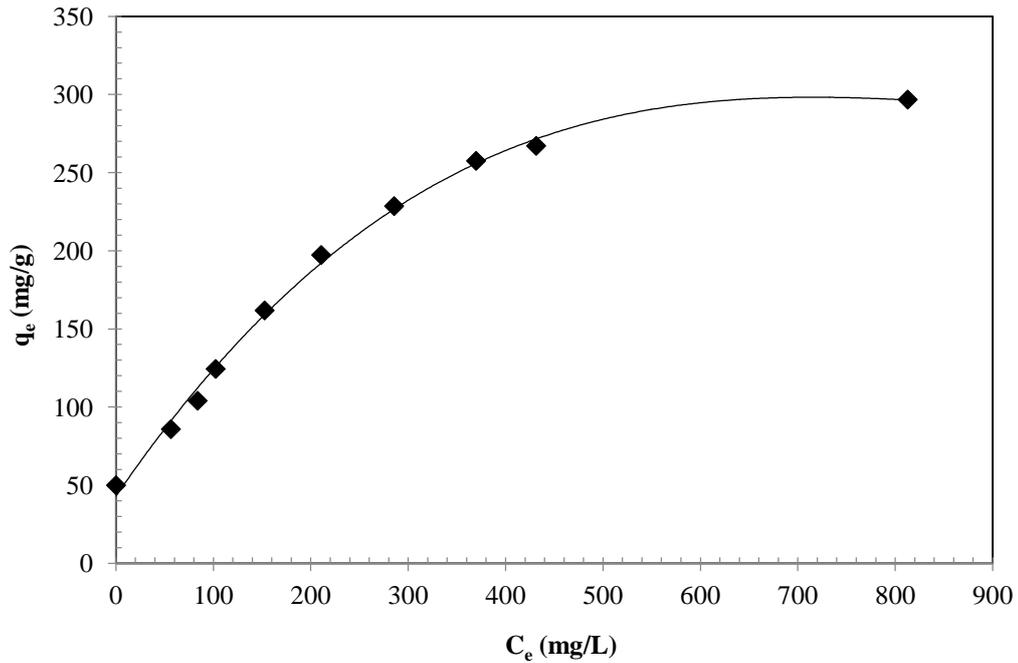


Figure III.9. Isotherme d'Adsorption du bleu de Méthylène sur le charbon actif

D'après la figure **III.9**, on remarque que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration d'équilibre jusqu'à un palier de saturation ou la capacité d'adsorption atteint son équilibre

L'allure de l'isotherme suit le type L suivant la norme de Giles.

4.7.1 Modèle de Langmuir

Le trace de la courbe $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ permet de déterminer les valeurs de q_e et K_L .

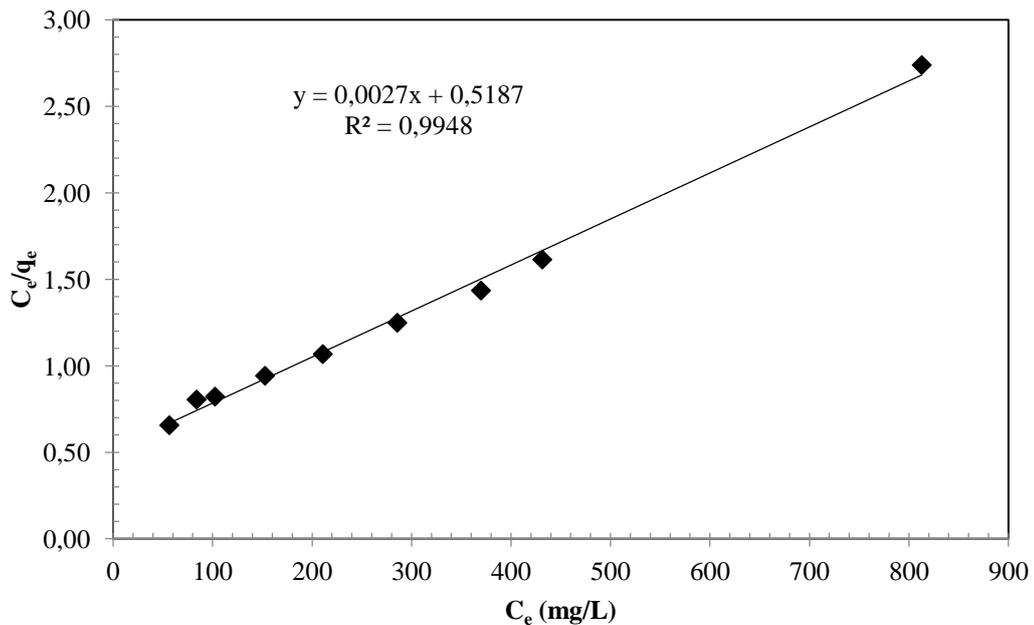


Figure III.10. Modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène sur Le charbon actif

PARTIE EXPERIMENTALE

4.7.2 Modèle de Freundlich

Le tracé de la courbe $\ln q_e = f(\ln C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K_F et n de Freundlich.

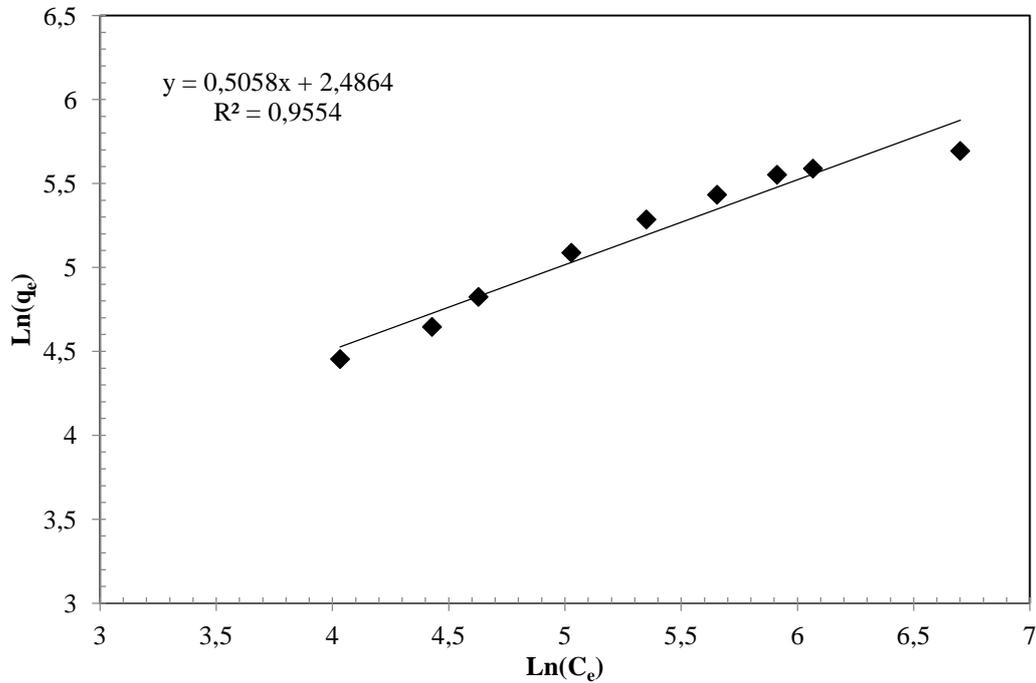


Figure III.11. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène.

4.7.3 Modèle de Temkin

Le tracé de la courbe $q_e = f(\ln C_e)$ permet de déterminer les valeurs des constantes K_T et B_T de Temkin.

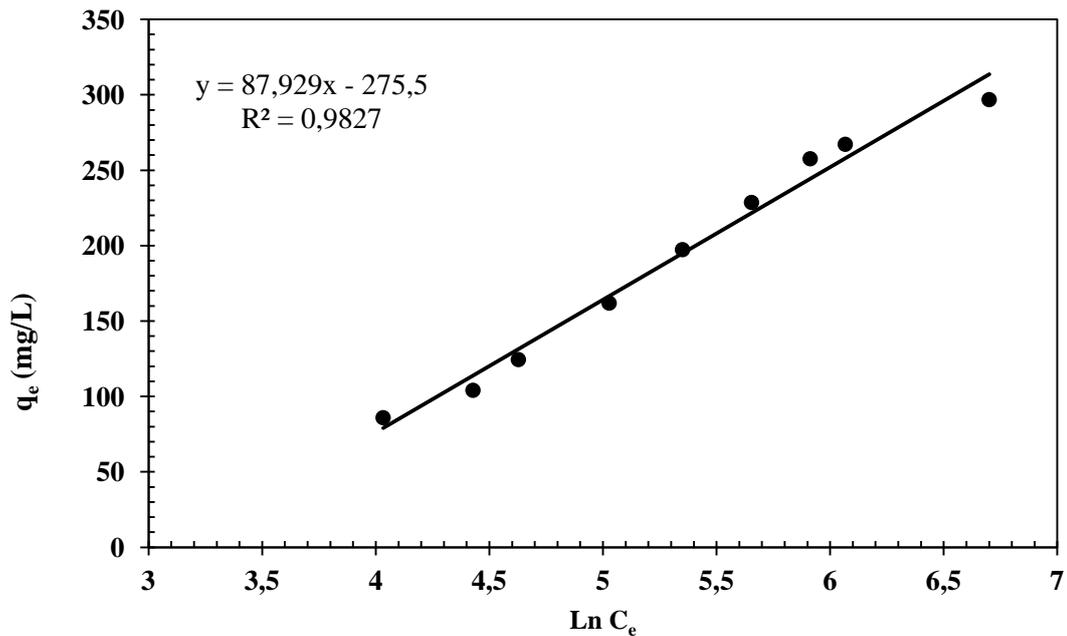


Figure III.12. Isothermes de Temkin pour l'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau III.9. Résultats des isothermes d'adsorption du bleu de Méthylène

Modèle	Equation	Coefficient de corrélation	Paramètres	
Equation de Langmuir	$y = 0,0027x + 0,5187$	$R^2 = 0,9948$	$q_e = 370,4$	$K_L = 0,0052$
Equation de Freundlich	$y = 0,5058x + 2,4865$	$R^2 = 0,9554$	$n = 1,9771$	$K_F = 12,018$
Equation de Temkin	$y = 87,929x - 275,5$	$R^2 = 0,9827$	$B_T = 87,929$	$K_T = 0,0436$

On observe que l'isotherme d'adsorption est simulée correctement par le modèle linéaire de Langmuir avec un coefficient de corrélation de 0.9948. Puisque c'est le modèle le plus proche et le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux et représente bien le processus d'adsorption de Bleu de méthylène.

5 Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

La cinétique d'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif en poudre a été suivie en appliquant les modèles de Lagergren (premier ordre et deuxième ordre).

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à un intervalle de temps optimisé, avec la dose et le pH optimum trouvés au paravent.

0,1 g du charbon actif est mis en suspension dans une série d'erlens et on y ajoute 25ml de solution du bleu de Méthylène de deux concentrations différents 150 mg/L et 300 mg/L. L'ensemble est agité pendant 5, 10, 15, 20, 25 et 30 minutes puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

Tableau III.10. Cinétique d'Adsorption du bleu de Méthylène sur le charbon actif

Temps (min)	150 mg/L	300 mg/L
	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
5	20,477	28,743
10	20,655	30,882
15	21,101	31,863
20	21,457	32,754
25	22,438	33,734
30	23,061	34,982

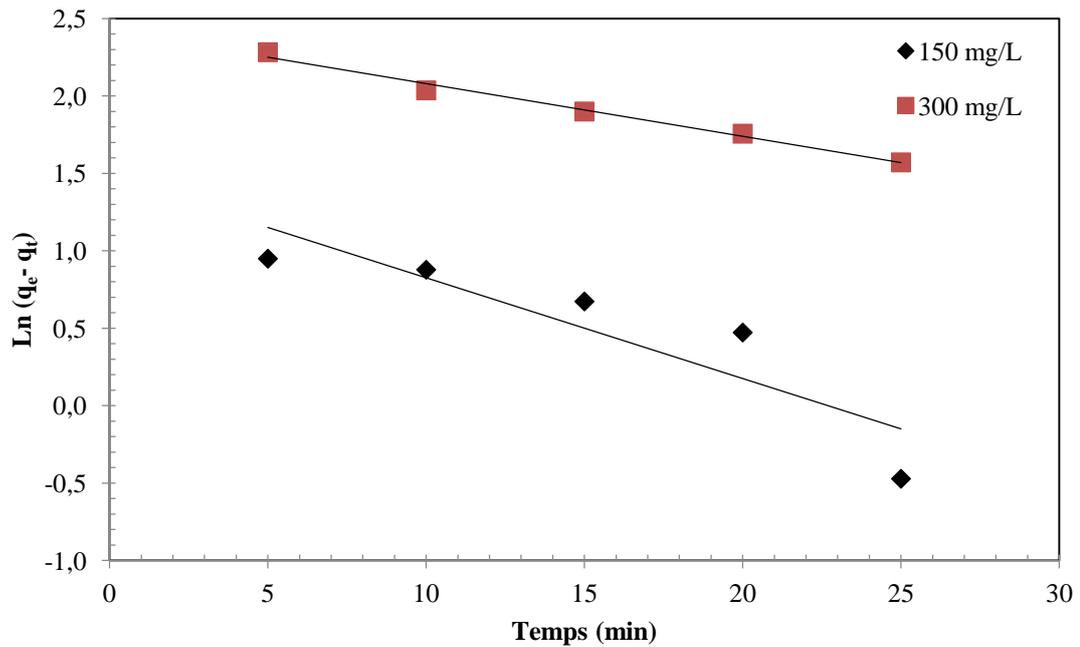


Figure III.13. Représentation graphique de modèle de Lagergren d'ordre 1 pour l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif

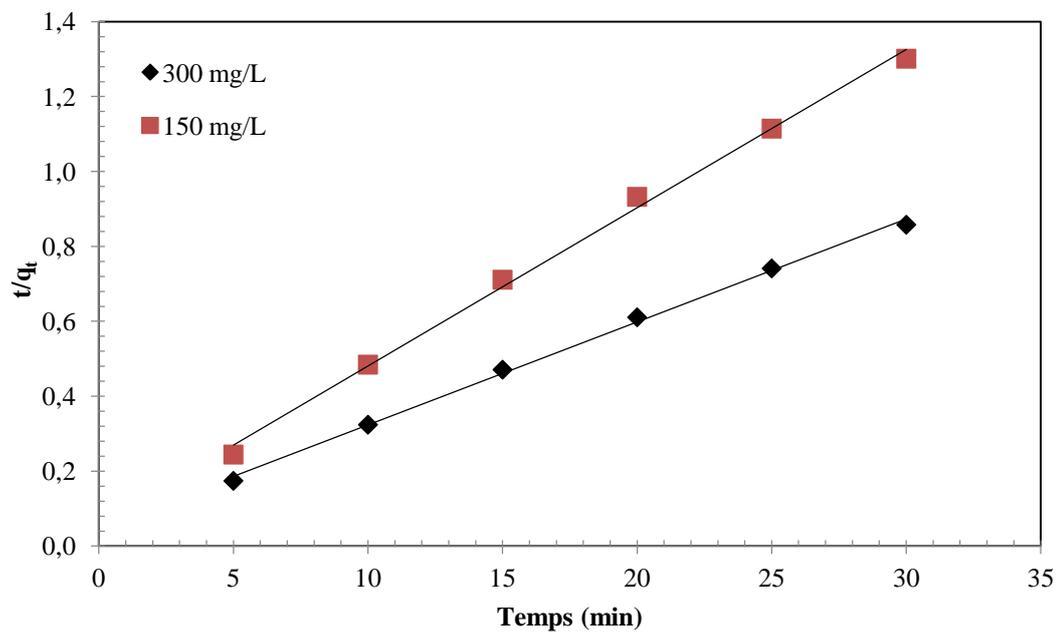


Figure III.14. Représentation graphique de modèle de Lagergren d'ordre 2 pour l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif

D'après les figures **III.13** et **III.14** nous remarquerons que, l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif en poudre obéit à la cinétique d'adsorption pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation ≈ 1 .

Tableau III.11. Comparaison des capacités d'adsorption pour la réaction du 1er ordre 2ème ordre pour l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif

C_0 (mg/L)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	<i>Pseudo 1^{er} ordre</i>			<i>Pseudo 2^{ème} ordre</i>		
		k_1	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	R^2	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	k_2	R^2
300	34,98	0,0341	11,25	0,9886	36,36	0,0155	0,9980
150	23,06	0,065	4,37	0,7991	23,64	0,0307	0,9969

D'après le tableau on constate que les capacités d'adsorption expérimentales et graphiques sont totalement différentes donc la réaction n'est pas d'ordre 1 et que les cinétiques d'élimination du bleu de Méthylène s'accordent mieux avec le modèle du pseudo-second ordre avec une capacité d'adsorption expérimentale presque égale à la capacité calculée.

6 La diffusion intra-particulaire

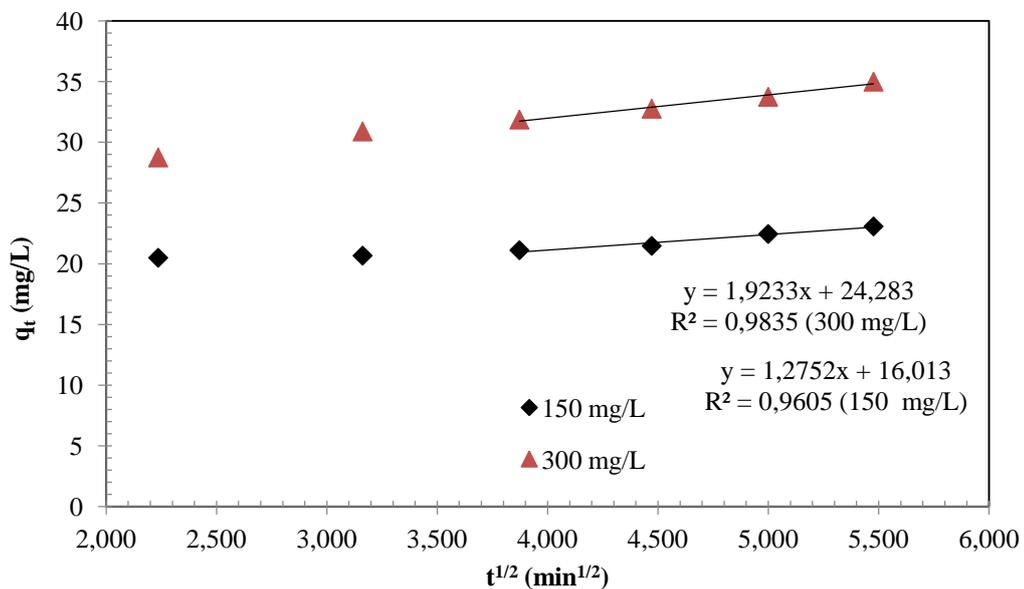


Figure III.15. Représentation graphique de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par le charbon actif

On remarque aussi que les droites du modèle intra-particule ne passent pas par l'origine donc la diffusion intra-particule n'est pas l'étape limitante de cette réaction.

CONCLUSION

L'étude appliquée dans le laboratoire est qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux nous avons jugé la réactivité et l'efficacité du charbon actif préparé dans le processus d'adsorption

Cette étude pratique a inclus plusieurs effets variables tels que la masse du charbon actif, le temps de contact, la concentration, la température et le pH du milieu sur l'affinité entre l'adsorbant et la molécule adsorbée afin de déterminer les meilleurs résultats et les plus idéaux pour cette adsorption.

Ce travail se résume comme suit :

- Une bonne rétention du bleu de méthylène après 30 min de contact entre adsorbant et adsorbat.
- La masse optimale du charbon actif est 0.1g.
- La capacité d'adsorption et le taux d'élimination du bleu de méthylène donne un meilleur rendement à pH= 6.17
- Le modèle cinétique pseudo-second ordre représente mieux cette adsorption avec une capacité d'adsorption calculée presque égale à celle expérimentale.
- Le modèle de Langmuir représente convenablement le processus de l'adsorption de bleu de méthylène avec une capacité d'adsorption 370,4 mg/g et un coefficient $R^2 > 0,9$.
- La constante de Freundlich $n > 1$ prononce qu'il ya une affinité entre l'adsorbant / adsorbat

A la fin on peut conclure que le charbon actif préparé est un matériau efficace dans l'adsorption de bleu de méthylène dissout dans les solutions aqueuses et qu'il peut être utiliser dans le domaine des traitement des eaux et la lutte contre la pollution.

CHAPITRE I :

- [1] « Adsorption », Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/archive-1/adsorption-j2730/> (consulté le 20 avril 2022).
- [2] BeCloud.com, « Traitement de l'eau - Adsorption Mécanisme ». <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/adsorption/mecanisme-adsorption> (consulté le 20 avril 2022).
- [3] H. Id, « Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes », p. 192.
- [4] ROBERT L. Opérations unitaires: Adsorption. Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés, n°J2730 a, pp. 1-14, 1989.
- [5] A. Tahar, J.MarcChoubert, M.Pascal, M.Coquery, Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires Caractéristiques et éléments de Choix, Rapport bibliographique, Université de France, 2010.
- [6] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [7] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [8] L.NAIDJA, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, 2010, p 23.
- [9] 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, école nationale supérieure polytechnique, 2009, p 3.
- [10] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université KasdiMerbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [11] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.
- [12] EMILLAN. KCOLLER, génie chimique pages 340-341. (2001).
- [13] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 (2009) 387-395.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.
- [15] M.Djabbar, Argile de Maghnia : Purification et adsorption des polluants, Thèse de Doctorat, Université d'Oran-Algérie, 2014.
- [16] El Azzouzi M., Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. (1999).
- [17] El Madani M., Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état (2004).
- [18] D. R. Browing, *Methodes Spectroscopique*, Edition Masson cie. (1974).
- [19] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 16/06/2012
- [20] LIANG-MING SUN et FRANCIS MEUNIER, technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, adsorption aspects théoriques, centre FRANÇIAS, P J2730-3.
- [21] M. S.OULI, cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux, office des publications universitaire, 2008
- [22] S. E. CHITOUR, chimie de surfaces, introduction à la catalyse, Edition OPU Alger (1981).
- [23] AFNOR. La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tomme 1. Editor AFNOR, 1996, Paris, p 299-310.
- [24] S. CHITOUR, chimie physique des phénomènes de surface, OPU, Alger, 1976.
- [21] F. EDELIN, l'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux ED, CEBEDOC SPRL Liège, 1998.
- [25] R. CALVET, le sol, propriété et fonctions, tome 1 constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Editions France Agricole, 2003, P318.
- [26] : Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars 1999.
- [27] J. Jimmy, L. HUMPHRY, E. George, Procédé de séparation, Technique sélection, Dimensionnement, DUNOD 2001.
- [28] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement – *Applied Geochemistry*, 22, (2007), 249-275.
- [29] Bellir, Karima. Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges. Université mentouri-Constantine. 2002. Thèse magistère
- [30] Langmuir, I. 40, 1918, *J. Am. Chem. Soc.*, p. 1361.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [31] Weber, W.J. Jr, Mc Ginley, P.M et Katz, L.E. Water Res. 1991. pp. 499-528.
- [32] M.I.Temkin., V.Pyzhev; Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts; Acta Physicochim, URSS:12 (1940), 327–356.
- [33] Louis Robert, opération unitaire << adsorption >> technique de l'ingénieur (2000), J.2730 a-9
- [34] CASSAN PH, BAGLIN A, FRIT D(1976) Les hyperoxaluries. Revue de médecine 17, p 803-808. (cinétique bendada)
- [35] JUNGERS P, DAUDON M, Le Duc A (1989) lithiases calcique secondaires. Ln « lithiase urinaire ».
- [36] J. Romero-González, J.R. Peralta-Videa, E. Rodríguez, M. Delgado, J.L. Gardea-Torresdey ; Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. Bioresour. Technol: 97 (2006) , 178–182.

CHAPITRE II :

- [1] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007
- [2] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne2010.
- [3] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44 (2013) 646-653.
- [4] R.W. Kuennen, R.M. Taylor, K. Van Dyke, K. Groenevelt. Removing lead from drinking water with a point-of-use GAC fixed-bed adsorber. J. Am. Water Works Assoc. 84 (1992) 91–101
- [5] M.E. Flentje, D.G. Hager. Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. J. Am. Water Works Assoc. 56 (1964) 191.
- [6] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.
- [7] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988)
- [8] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37 (1998) 335-356.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [9] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [10] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté Des Science. (2002)
- [11] G. Grévillet, « traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux », Laboratoire des sciences du génie chimique, Paris, 2004
- [12] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [20] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1 (2007)
- [13] S. Hazourli, « adsorption et electrosorption de composés organiques sur charbon actif m grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.