



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



N° d'ordre : M2...../GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un bioadsorbant à base
d'un déchet de bois**

Présentées par :

1- CHEMIRIK Douâa

2-BOUMEDINE Hanane

Soutenu le 04/06/ 2022 devant le jury composé de :

Présidente :	BENHOURIA Assia	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice :	DOUARA Nadia	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	DRIOUCH Aouatef	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

Nous louons Dieu de nous avoir donné la vie, la santé et d'avoir fait de nous ce que nous sommes aujourd'hui c'est grâce à lui que ce présent travail a vu le jour.

Nous tenons à remercier également le directeur de laboratoire de la valorisation des matériaux de l'université de Mostaganem Pr A.Bentouami de nous avoir accueilli dans son laboratoire.

Nos remerciements à Mme Benhouria Assia d'avoir accepter de présider le jury.

Nos remerciements à Mme Douara Nadia qui a pris la peine d'examiner ce modeste travail.

Nous tenons à remercier notre encadrante Dr.Driouch Aouatef, qui nous a guidé avec ses orientations, ses conseils et ses critiques tout au long de ce travail de recherche.

Nous adressons nos remerciements à toutes les personnes qui nous ont aidé dans la réalisation de ce mémoire. Nous tenons, à exprimer notre gratitude et nos remerciements à notre Co-encadrante Mme Benmerzouka Yamina pour tous ces précieux conseils, pour son écoute active, et sa disponibilité.

Enfin nous associons nos remerciements à tous les ingénieurs et les techniciens des laboratoires de l'université de Mostaganem en particulier laboratoire de la valorisation des matériaux.

DEDICACES

 *Je dédie ce modeste travail*

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

À mon cher père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé

À mes chers frères

À Tata Khadidja, pour son encouragement permanent, et son soutien moral

À tous mes amies

À tous ceux qui m'aiment

Douâa

DEDICACES

*Je tien à dédie ce modeste travail qui est un mémoire de fin
d'étude*

*Surtout à mes chers parents ma mère et mon père qui ont eu
confiance en moi et qui par leur présence et leur soutien, m'ont
aidé à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis
de
faire face aux obstacles de la vie.*

À mes sœurs adorées Faiza, Nebia, Nessrine

Pour Leur soutien et leur amour

À mes nièces : Nour el imen, Amira.

À mes amies : Nadia et Kḥadija

Hanane

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène BM sur les déchets de bois activés afin de mettre en évidence leur potentiel comme adsorbant à faible coût pour le traitement des eaux colorées. L'analyse des déchets de bois montre que ces dernières sont riches en matière organiques, avec un pH_{pzc} égale à 3,03. Les essais d'adsorption, sur les deux matériaux MH350 et MH400 calciné respectivement à 350°C et 400°C, ont montré que le temps d'équilibre est fonction de la concentration initiale du colorant. L'équilibre s'établit au bout 4 et 7 h respectivement pour des solutions de BM à 300 et 500 $mg.L^{-1}$. L'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le déchet de bois activé est décrite parfaitement par une cinétique du pseudo-second-ordre. La capacité maximale d'adsorption déterminée par le modèle mathématique de Langmuir est d'environ 694,44 $mg.g^{-1}$ pour le MH350 et 330,03 $mg.g^{-1}$ pour le MH400. Les paramètres thermodynamiques relatifs au système adsorbant/adsorbât étudié indiquent que le processus d'adsorption est spontané et exothermique.

Mot-clé : Adsorption, charbon actif, déchet de bois, pollution, colorant cationique Bleu.Méthylène.

Abstract

The objective of this work is the study of the adsorption of methylene blue dye BM on activated wood waste in order to highlight their potential as a low cost adsorbent for the treatment of colored water. The analysis of the wood wastes shows that the latter are rich in organic matter, with a pH_{pzc} equal to 3,03. The adsorption tests, on the two materials MH350 and MH400 calcined respectively at 350°C and 400°C, showed that the equilibrium time is a function of the initial dye concentration. The equilibrium is established after 4 and 7 h respectively for BM solutions at 300 and 500 $mg.L^{-1}$. The adsorption of methylene blue dye on activated wood waste is perfectly described by pseudo-second order kinetics. The maximum adsorption capacity determined by the Langmuir mathematical model is about 694,44 $mg.g^{-1}$ for MH350 and 330,03 $mg.g^{-1}$ for MH400. The thermodynamic parameters for the studied adsorbent/adsorbate system indicate that the adsorption process is spontaneous and exothermic.

Keywords : Adsorption, charcoal, wood waste, pollution, cationic dye blue methylene.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة امتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء BM على نفايات الخشب المنشط من أجل إبراز إمكاناتها كمنشئ منخفض التكلفة لمعالجة المياه الملونة. يظهر تحليل نفايات الخشب أن هذا الأخيرة غنية بالمواد العضوية ، مع pH يساوي 3.03. اختبارات الامتزاز على المادتين MH350 و MH400 المكلس على التوالي عند 350 درجة مئوية و 400 درجة مئوية ، أظهرت أن وقت التوازن هو بدلالة التركيز الاساسي للصبغة. يتم إنشاء التوازن بعد 4 و 7 ساعات على التوالي لمحلول BM عند 300 و 500 ملجم / لتر. امتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء على نفايات الخشب المنشط موصوف بشكل مثالي بواسطة حركية الدرجة الثانية. السعة القصوى للامتزاز الذي حدده نموذج Langmuir هو ما يقرب من 694,44 مغم/غرام لـ MH350 و 330,03 لـ MH400. قوانين الديناميكا الحرارية المدروسة تشير إلى أن عملية الامتزاز تلقائية وطاردة للحرارة.

كلمات مفتاحية: امتزاز ، فحم منشط ، بقايا الخشب ، تلوث ، صبغة كاتيونيك أزرق الميثيلان .

Sommaire

La liste des figures	
La liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I	
I.Introduction.....	4
II. L'adsorption.....	4
II.1. Définition de l'adsorption.....	4
II.2. Différents types d'adsorption	5
Adsorption physique	5
Adsorption chimique.....	5
II.3. Mécanisme d'adsorption.....	6
II.4. Facteurs affectant l'équilibre d'adsorption.....	7
Surface spécifique	7
Porosité.....	7
Température	8
pH.....	8
II.5. Isotherme d'adsorption	8
II.5.1. La classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	8
II.5.2. Modèles d'isothermes	10
Modèle de Langmuir	10
Modèle de Freundlich.....	11
II.5.3. Cinétique d'adsorption	11
II.5.3.a. Modèles cinétiques	11
Modèle cinétique du premier ordre	11
Modèle cinétique du deuxième ordre	12
II.6. Les adsorbants industriels.....	12
II.6.1. Charbon actif	12
II.6.1.a. Caractéristiques du charbon actif.....	12
Surface spécifique	13
Porosité.....	13
II.6.1.b. Différents formes de charbon actif	13
Charbon actif en poudre	13
Charbon actif en grain	14
Charbon actif extrudé	14
II.6.1.c. Activation.....	14
Activation physique.....	15
Activation chimique	15

II.7. Généralités sur les colorants	15
II.7.1. Les colorants	15
II.7.1.a. Classification des colorants.....	15
II.7.1.b. Classification des colorants selon leurs natures.....	15
Colorants naturels.....	15
Colorants synthétiques	16
Classification chimique	16
Classification tinctoriale.....	16
Chapitre II	
II.1 Introduction	18
II.2. Bleu de méthylène	18
II.2.1.Détermination de la longueur maximum (λ_{\max}) du BM.....	19
II.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	19
II.2.3 Détermination du point isobéistique.....	20
II.3. Préparation du matériau.....	21
II.3.1. Caractérisation chimique	21
Teneur en eau et matières sèches	21
Teneur en matières minérales organiques	21
II.3.2. pH de point de charge nulle (pHpzc).....	22
II.3.3. L'activation du matériau.....	23
II.4. Etude d'adsorption du colorant BM	23
II.4.1. Effet du pH de la solution.....	24
II.4.2. Effet du rapport Solide / Solution.....	25
II.4.3. Effet concentration.....	26
II.4.4. Isothermes d'adsorption	27
L'isotherme de Langmuir.....	27
L'isotherme de Freundlich	28
II.4.5. Cinétique d'adsorption	29
Modèle de la cinétique de pseudo-premier ordre.....	30
Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	31
II.4.6. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption.....	32
Conclusion Générale.....	35
Références bibliographiques.....	36

La liste des figures

[Toc107145362](#)

Figure I.1 : Principe du phénomène de l'adsorption.....	4
Figure I.2 : Comparaison entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.....	5
Figure I.3 : Schéma expliquant le phénomène d'adsorption.....	7
Figure I.4 : Classification des types d'isothermes d'adsorption selon (Giles et al. 1960).....	9
Figure I.5 : Modèle d'adsorption de Langmuir.....	10
Figure I.6: Représentation schématique des différents types de pores.	13
Figure II.1: Structure chimique du bleu de méthylène	18
Figure II.2: Spectre UV-Visible du colorant bleu de méthylène étudié (Concentration en colorant 25 mg/L).....	19
Figure II.3: Etalonnage de solutions du colorant Bleu de méthylène par spectrophotométrie à $\lambda_{\text{max}}=664 \text{ nm}$	20
Figure II.4: Spectres des adsorptions du BM à différents pH.....	20
Figure II.5: pH _{Hzc} du matériau brut.	22
Figure II.6: Influence du pH sur la capacité d'adsorption du colorant BM sur MH350, MH400.....	224
Figure II.7: Influence du rapport (g/l) sur la capacité d'adsorption du colorant BM	25
Figure II.8: Isotherme d'adsorption de BM par les deux matériaux.....	26
Figure II.9: Influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant BM.....	29

La liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	6
Tableau II.1: Caractérisation chimique du matériau M.....	22
Tableau II.2: Constantes d'équilibre de Langmuir du BM adsorbée par MH350et MH400 ..	28
TableauII.3: Constantes d'équilibre de Freundlich du BM adsorbée par MH350 et MH400.....	28
Tableau II.4: Modèle de la cinétique de pseudo-premier ordre.....	31
Tableau II.5: Modèle de la cinétique de pseudo- second ordre	31
Tableau II.6 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant BM	32

Introduction générale

Introduction générale

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie, l'agroalimentaire, cosmétique et plus particulièrement le secteur de textile. Ces colorants sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Certains de ces composés se dégradent difficilement, diffusent rapidement dans l'eau et dans les sols, et cause un vrai problème pour l'environnement [1,2].

Le traitement de ces rejets a fait l'objet de très nombreuses études. Diverses techniques physiques, chimiques et biologiques ont été développées et testées pour le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la coagulation- floculation, l'oxydation et l'ozonation [3,4], la filtration sur membranes [5-7], etc. L'adsorption est l'une des technologies faciles à mise en œuvre, elle est largement utilisée pour le traitement des eaux.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des contaminants organiques [8]. Toutefois, son coût élevé limite son utilisation pour le traitement des grands volumes d'eaux polluées. La recherche des adsorbants alternatifs et efficaces à faible coût, de préférence issus des substances naturelles et déchets locaux a été mise à l'étude par plusieurs chercheurs [9-11].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) sur un charbon actif issue d'un déchet de bois. Dans cette optique, nous avons suivi l'adsorption en optimisant l'effet de plusieurs paramètres sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en particulier, la température de calcination de l'adsorbant, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et le pH. Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été appliqués aux résultats expérimentaux pour définir l'ordre de la réaction d'adsorption dans le cas du système adsorbant/adsorbât étudié. Les isothermes d'adsorption ont été ensuite étudiées en utilisant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. L'effet de la température sur l'adsorption du colorant BM a été également étudié et les paramètres thermodynamiques ont été déterminés.

Le mémoire est élaboré en deux chapitres, le premier consiste à une description exhaustive du phénomène de l'adsorption (mode d'adsorption, les adsorbants,...) suivi de quelques descriptions des colorants existants (définition, classe,...). Le deuxième chapitre relate la

préparation du charbon actif, sa caractérisation et les résultats relatifs aux essais d'adsorptions du bleu de méthylène sur le déchet de bois activé.

I. Introduction

L'eau est une ressource naturelle la plus importante sur notre terre. Cependant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée.

Le procédé de l'adsorption est la technique la plus efficace pour l'élimination des colorants en raison de son faible coût, de sa capacité d'adsorption élevée et de son innocuité pour l'environnement . Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, d'autres matériaux solides qui pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. Tels que les charbons actifs , les argiles, les biomasses...etc.

II. L'adsorption

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide (figure I.1). Le principe de ce procédé repose sur un transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques, appelés adsorbat, et une phase solide, appelé adsorbant. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané, qui se produit dès qu'un gaz ou un liquide est mis en contact avec une surface solide et il provient de l'existence, à la surface de ce dernier des forces non compensées qui dépend à la fois de la surface de l'adsorbant et les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [12].

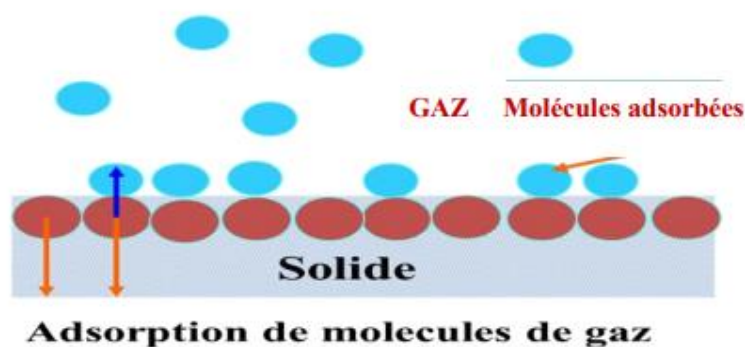


Figure I.1 : Principe du phénomène de l'adsorption

II.2. Différents types d'adsorption

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique (figure I.2), on parle alors de physisorption ou de chimisorption.

➤ Adsorption physique

L'adsorption physique ou la physisorption est la fixation des molécules adsorbat sur la surface d'un solide (adsorbant) grâce à l'attraction mutuelle des molécules de l'adsorbat et l'adsorbant sous l'action des forces de Van Der Waals. La physisorption est favorisée à une faible énergie et à une basse température et se produit sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbat.

➤ Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat, contrairement à la physisorption les énergies d'interaction sont élevées et le processus est favorisé par un accroissement de la température. On peut dire que la chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établis une liaison avec les molécules de l'adsorbant.

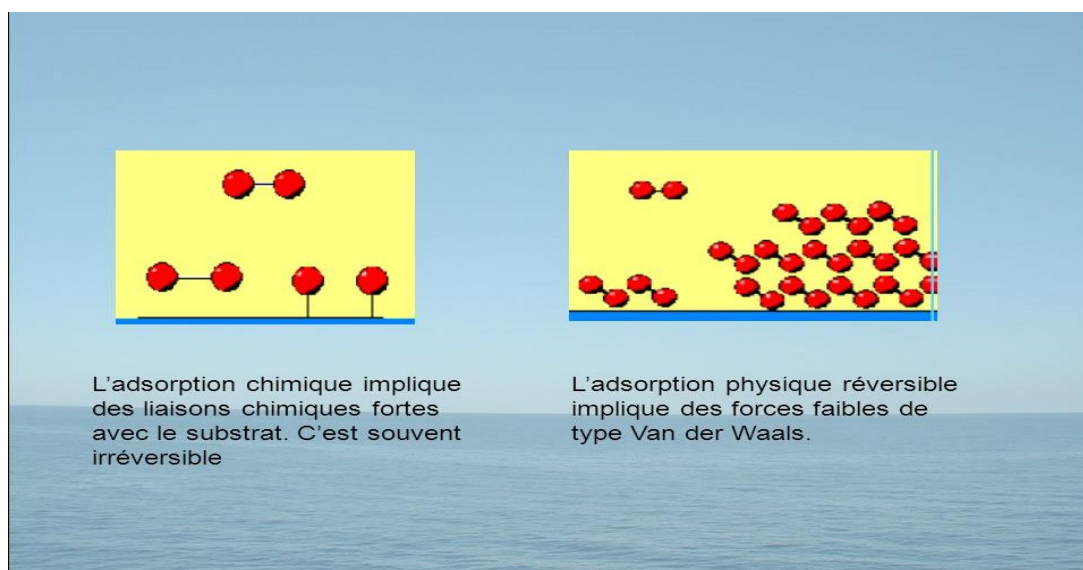


Figure I.2 : Comparaison entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

Tableau I.1 : Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 kcal/mole	20 à 100 kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

II.3. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant C-à-dire ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure I.3) :

1. Diffusion des molécules d'adsorbat vers l'interface.
2. Transfert externe à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Transfert des molécules d'adsorbats à l'intérieur du volume poreux (diffusion interne).
4. Adsorption en surface.
5. Possibilité de diffusion des molécules d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.
6. Dégagement de la chaleur due à l'exothermicité du processus.
7. Transfert d'énergie à travers le film et le liquide.

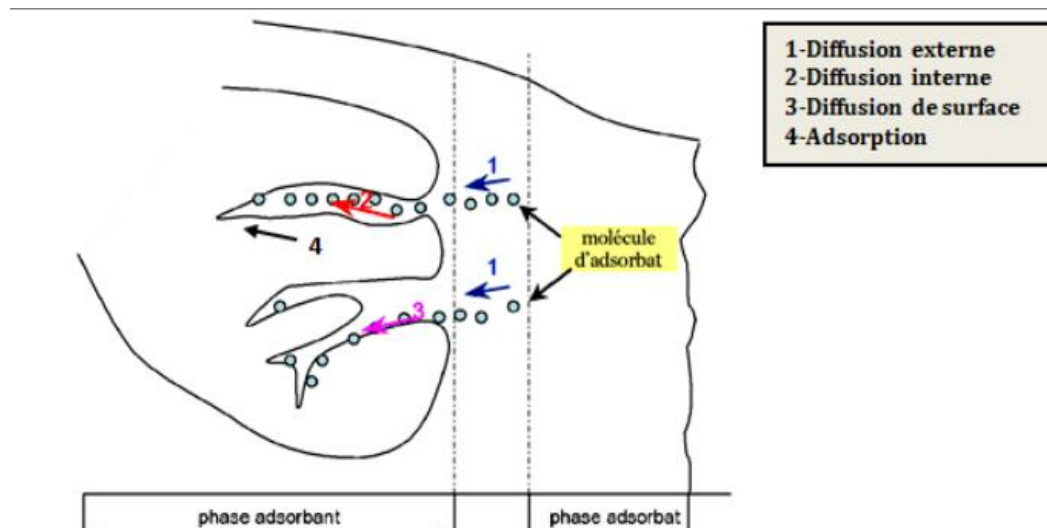


Figure I.3 : Schéma expliquant le phénomène d'adsorption.

II.4. Facteurs affectant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbate, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrit ci-après :

➤ Surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une minime de la surface disponible d'adsorption [13].

➤ Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [14].

➤ Nature de l'adsorbate

D'après la règle de Lundenius [15] : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

➤ Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbure, dérivés chlorés, phénol, autres dérivés benzénique), est importante avec les

adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [16].

➤ **Température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées, définit la nature de l'adsorption. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature, qui témoignent la variabilité des processus thermodynamiques.

➤ **pH**

Le pH de la solution joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. Généralement les composés acides s'adsorbent à faible pH et les composés basiques à un pH plus élevé.

II.5. Isotherme d'adsorption

La relation entre la masse d'adsorbat (Q_e) fixée à l'équilibre sur la surface de l'adsorbant et sa concentration dans la phase liquide est donnée par l'équation (I-1) :

$$Q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m} \quad \text{Eq.I-1}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g).

V : Volume de solution (L).

m : Masse de l'adsorbat (g).

C_0 : Concentration initiale en adsorbat en phase liquide (mg/L).

C_e : Concentration à l'équilibre en adsorbat en phase liquide (mg/L).

II.5.1. La classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

Différentes formes d'isothermes d'adsorption (Giles et al. 1960) correspondent à différents types d'adsorption (Figure I.4) :

- Le type S correspondant à l'adsorption d'un composé qui s'adsorbe plus facilement lorsque sa concentration augmente.
- La courbe de type L (type de Langmuir) correspond à une adsorption qui devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration et la diminution de sites d'adsorption disponibles.

- Le type H correspond à une isotherme d'adsorption pour laquelle les molécules ont une grande affinité avec l'adsorbant.
- Le type C est caractérisé par une constante de partition de substrat entre le solvant et l'adsorbant, jusqu'à saturation, ce qui est comparable à un échange de soluté entre deux liquides immiscibles. Ainsi, pour observer ce type d'isotherme, un adsorbant poreux qui a une texture flexible et des régions avec différentes cristallinités et un soluté qui a une affinité pour le substrat poreux sont nécessaires. Les sous groupes 1 et 2 correspondent à une adsorption monocouche, 3 et 4, une adsorption multicouche. Le groupe mx présente un maximum d'adsorption dont les interactions soluté-soluté deviennent plus fortes que les interactions substrat soluté à partir d'une certaine concentration. [17]

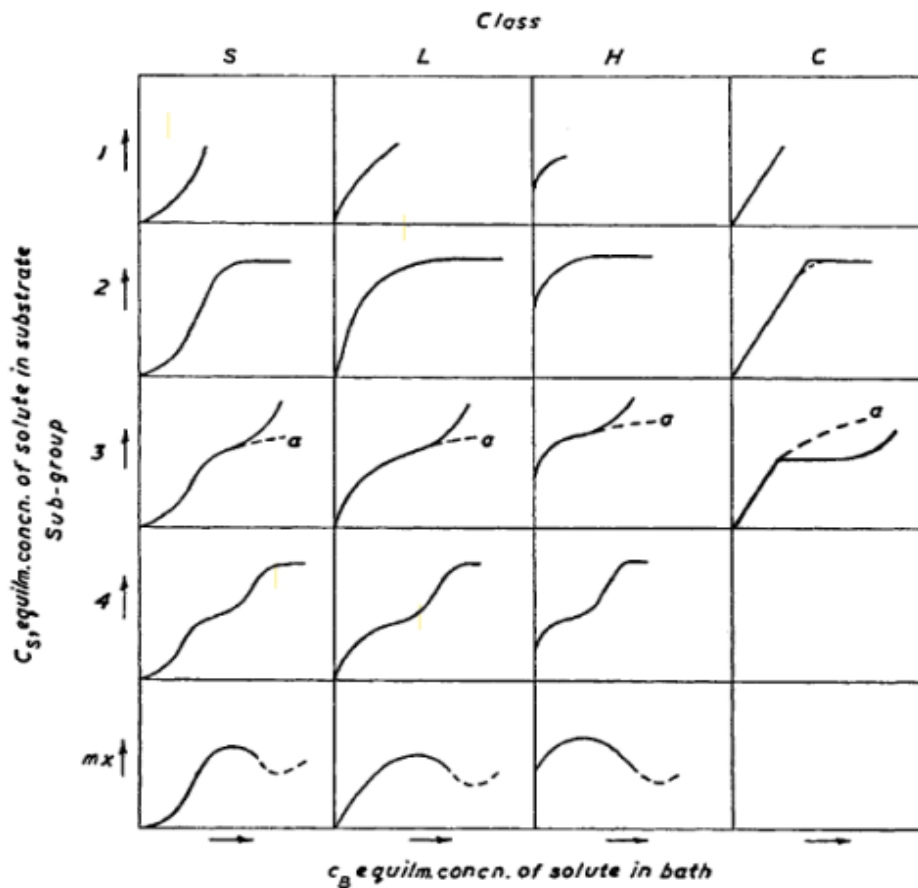


Figure I.4 : Classification des types d'isothermes d'adsorption selon (Giles et al. 1960). [18]

II.5.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

➤ Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse [19], il repose sur les hypothèses suivantes [20] :

- On admet qu'une seule couche mono moléculaire se forme sur le solide (Figure I.5).
- 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 :

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad \text{Eq.I-2}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \times Q_m} \quad \text{Eq.I-3}$$

Où :

Q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbat (mg/g).

Q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire pour couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g).

K_L : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbat, dépend de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

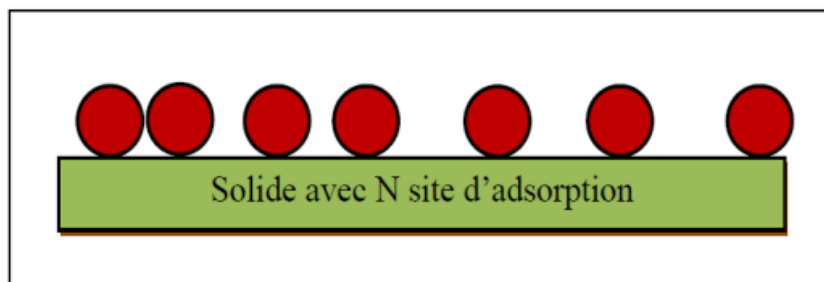


Figure I.5 : Modèle d'adsorption de Langmuir.

➤ Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes [21].

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq.I-4}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

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

K_f et $\frac{1}{n}$: constantes de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

II.5.3. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât.

II.5.3.a. Modèles cinétiques

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse. Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux : Le modèle cinétique du pseudo premier ordre et le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.

➤ Modèle cinétique du premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation de Langergren [I-5] suivante :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq.I-5}$$

Avec :

k_1 : Constante de vitesse du premier ordre (heure⁻¹)

t : Temps de contact (heure).

Q_e : Capacité d'adsorption (mg /g) du matériau en monocouche (équilibre expérimental).

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

➤ **Modèle cinétique du deuxième ordre :**

Le modèle cinétique du second ordre peut être exprimé par l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad \text{Eq.I-6}$$

Avec :

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

Q_e : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g).

k_2 : Constante de vitesse apparente du second ordre.

II.6. Les adsorbants industriels

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 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [22], atteignant même quelques milliers de ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées et les alumines activées [23].

II.6.1. Charbon actif

Les charbons actifs ont une caractéristique essentielle qu'est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquent, ces derniers constituent les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Les charbons actifs sont des adsorbants non spécifiques ou très peu spécifiques avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres. La surface spécifique des charbons actifs est bien développée, elle est en générale supérieure à $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$, ce qui contribue à une grande capacité d'adsorption. Cette surface spécifique dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité [24].

II.6.1.a. Caractéristiques du charbon actif [25]

Les caractéristiques du charbon sont définies par deux aspects principaux : la surface spécifique et la porosité :

➤ **Surface spécifique**

La surface spécifique d'un adsorbant est la surface totale par unité de masse, exprimée souvent par m^2/g . Plus la surface spécifique d'un corps est grande, plus sa capacité d'adsorption augmente, cette surface comprend la surface interne et la surface externe d'un adsorbant :

- La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois internes des micropores.
- La surface externe est la surface non microporeuse, comprise entre les parois des micropores et macropores. Ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

➤ **Porosité**

La porosité est l'ensemble des vides du charbon (solide), qui sont remplis par le fluide, c'est une grandeur physique qui joue un rôle très important pour la détermination de la capacité d'écoulement et la rétention du substrat. La taille et la distribution des pores affectent les propriétés d'adsorption du matériau. D'après L'IUPAC (l'union internationale de chimie pure et appliquée) les pores peuvent être classés en trois catégories :

- Macropores : largeur supérieure à 50 nm.
- Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- Mésopores : largeur comprise entre 2 nm et 50 nm

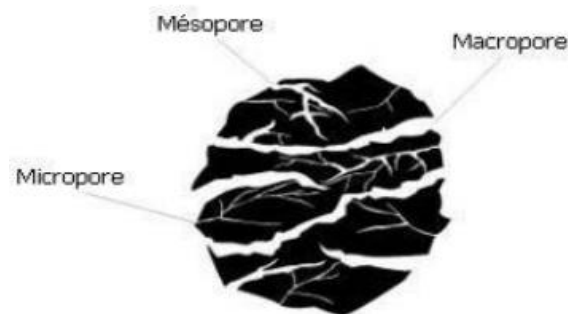


Figure I.6: Représentation schématique des différents types de pores.

II.6.1.b. Différentes formes de charbon actif [26]

Le charbon actif peut être utilisé sous plusieurs formes :

➤ **Charbon actif en poudre**

Le charbon actif en poudre (CAP) présente une granulométrie intérieure égale à 100

micromètres avec un diamètre moyen compris entre 15 et 25 μm . Il a une large surface externe et une faible profondeur des pores, ce qui résulte une vitesse d'adsorption très rapide.



➤ **Charbon actif en grain**

Le charbon actif en grain présente une taille des particules supérieures à 1 mm, il est caractérisé par un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible.



➤ **Charbon actif extrudé**

Le charbon actif extrudé présente une forme cylindrique avec un diamètre allant de 0,8 à 5 mm, il est utilisé généralement pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussière.



II.6.1.c. Activation

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température. L'activation permet de chasser les impuretés et gaz indésirables en lui conférant une porosité maximale. La nature du matériau de départ ainsi que

les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. On distingue deux types d'activation [27].

➤ **Activation physique**

Elle consiste à une oxydation à haute température (750-1000°C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydants sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. A basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore dans tout le volume du matériau. Avec l'augmentation de la température, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant [28].

➤ **Activation chimique**

C'est un procédé qui met en jeu un agent chimique (oxydant fort) tel que l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique etc., qui favorise la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le matériau est imprégné par exemple avec l'agent acide qui est H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse suivi d'un traitement thermique [28].

II.7. Généralités sur les colorants

II.7.1. Les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [29]. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur, appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation, les auxochromes.

II.7.1.a. Classification des colorants

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou synthétique.

La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [29].

II.7.1.b. Classification des colorants selon leurs natures [29].

➤ **Colorants naturels**

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procédés simples comme le chauffage ou le broyage.

➤ **Colorants synthétiques**

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimique, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final.

➤ **Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement Chromophore, qui consiste le squelette nécessaire à coloration de la molécule [30,31].

➤ **Classification tinctoriale**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [31].

Partie pratique

II.1. Introduction

La présente étude consiste à utiliser un nouvel adsorbant naturel biodégradable à base de déchet de bois dans un procédé physico-chimique d'adsorption, pour traiter des rejets colorés d'origine industrielle. Les principales raisons du choix de cette biomasse pour les processus de bio sorption sont la disponibilité et le faible coût. Ce chapitre décrit le protocole expérimental de la préparation des charbons actifs, leurs caractérisations et leur application à l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM). Tout au long de l'étude différents paramètres expérimentaux ont été analysés : pH, masse d'adsorbant, concentration initiale du colorant, temps de contact, température sur le processus d'adsorption

II.2. Matériaux et Méthodes

II.2.1. Bleu de méthylène

Dans cette étude, le choix de polluant modèle est le colorant le bleu de méthylène qui est un colorant cationique d'indice CI.52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$. C'est une molécule organique appartenant à la famille de Xanthines de structure chimique représenté dans la figure (II.1).

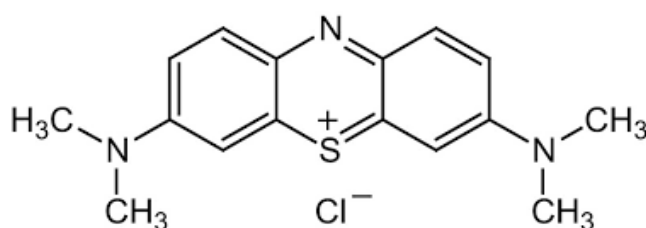


Figure II.1: Structure chimique du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

II.2.2. Détermination de la longueur maximum (λ_{\max}) du BM

A l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Jasco V-730), nous avons effectué un balayage sur un spectre allant de 400 jusqu'à 800 nm (figure II.2) des solutions en colorant BM ; cela nous a permis de déterminer λ_{\max} du colorant qui est de 664 nm.

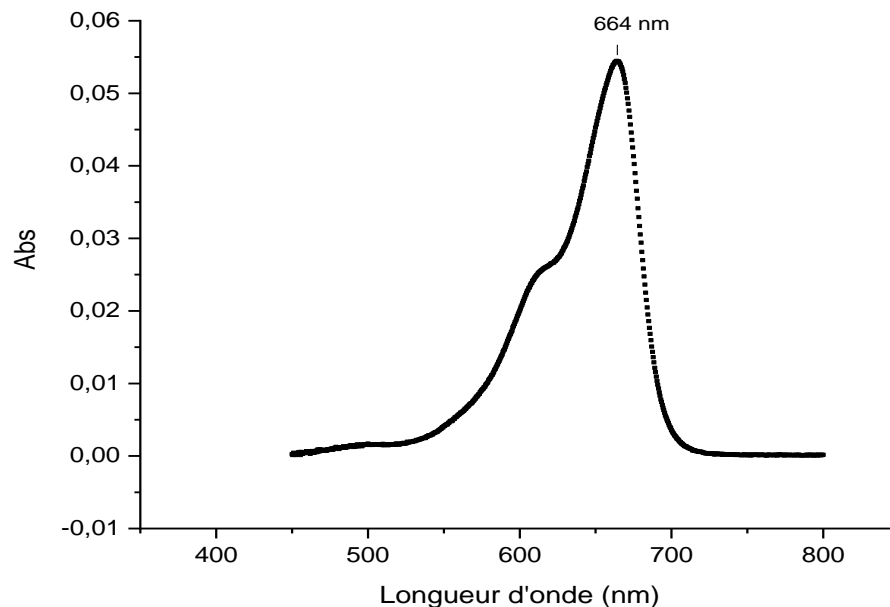


Figure II.2: Spectre UV-Visible du colorant bleu de méthylène étudié (Concentration en colorant 25 mg/L).

II.2.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La droite d'étalonnage doit obéir à la loi de Beer –Lambert :

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot C \cdot l \quad \text{Eq.II-1}$$

Avec:

Abs : Absorbance de la solution ;

C : Concentration molaire de l'absorbante (mol/L) ;

l : L'épaisseur de la cuve (cm) ;

ϵ : Coefficient d'adsorption molaire (L/mol.cm).

La courbe d'étalonnage pour la Bleu de méthylène à $\lambda_{\max}=664$ nm est présentée sur la figure II.3

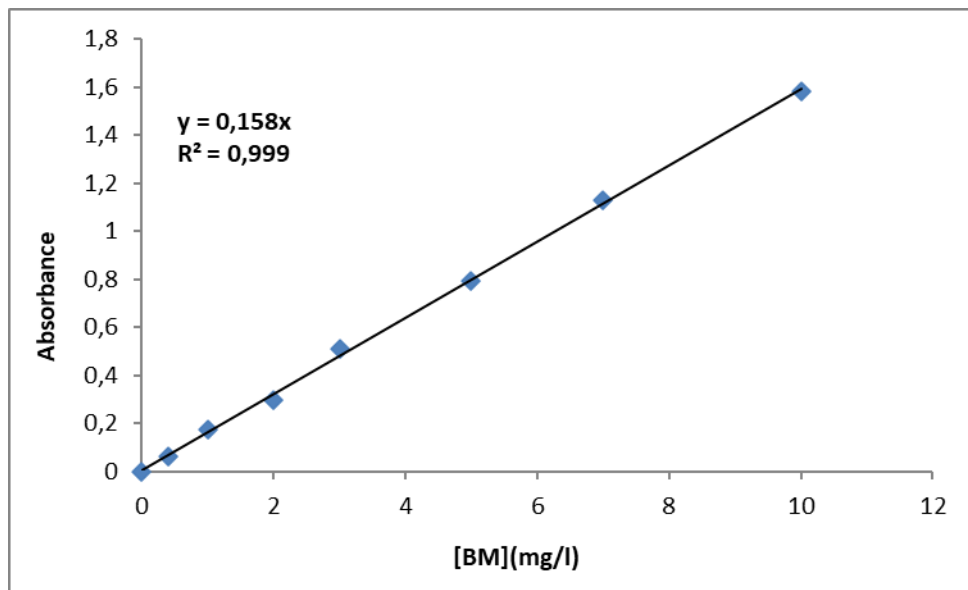


Figure II.3 : Etalonnage des solutions du colorant Bleu de méthylène par spectrophotométrie à $\lambda_{\text{max}}=664 \text{ nm}$

II.2.4. Détermination du point isobésitique :

Par définition un point isobésitique est une longueur d'onde (λ), à laquelle l'absorbance totale d'un échantillon reste constante durant une réaction chimique ou un changement d'état de cet échantillon. Pour notre étude, nous avons vérifié que le colorant BM ne change pas de formes en fonction du pH de la solution, pour cela nous avons effectué des balayages des spectres de différentes solutions aqueuses du BM préparées à différents pH (Figure II.4).

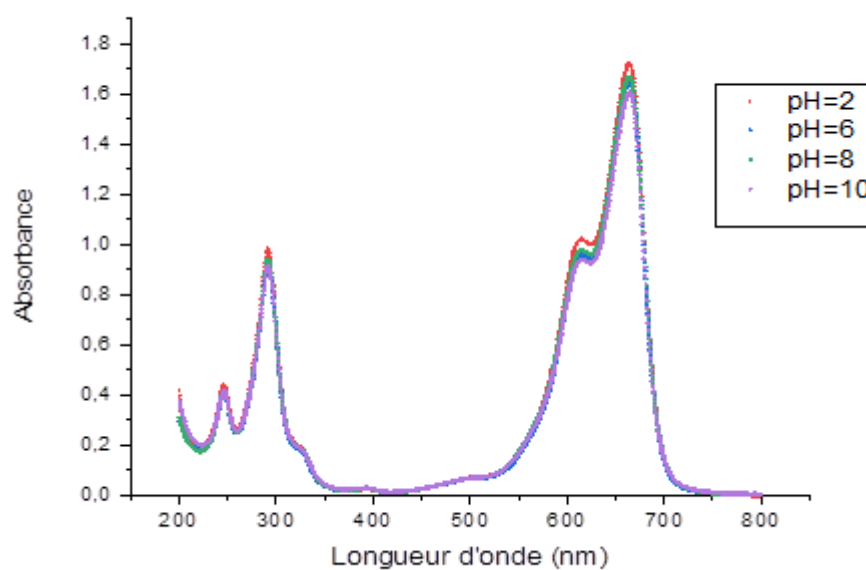


Figure II.4: spectres des adsorptions du BM à différents pH.

Les spectres montrent des allures similaires avec une absorbance maximale à la longueur d'onde de 664 nm, les spectres ne présentent aucun point isobestique.

II.3. Préparation du matériau

Les déchets du bois précurseur du charbon activé ont été collectés auprès de menuiseries locaux. Lavés à l'eau chaude pour les débarrassés de toutes poussières et matières résineuses. Après séchages pendant 24h à l'étuve à une température de 60°C, les déchets sont broyés et tamisés. Le matériau brut a subi un traitement chimique adapté et noté **M** pour la suite du travail.

II.3.1. Caractérisation chimique

➤ Teneur en eau et matières séchés

Teneur en eau et en matières séchés sont déterminées par la norme française NFV03903, cette dernière correspond à une perte de masse subie par l'échantillon après séchage dans une étuve à 100 C° jusqu'à un poids constant (pendant 4h). La teneur en eau et matière volatile (notée H) et exprimée par :

- teneur en eau :

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \quad \text{Eq. II-2}$$

$m_0(g)$ = tare du creuset.

$m_1(g)$ = masse de creuset + masse **M** non séchée.

$m_2(g)$ = masse (creuset+**M**) après séchage jusqu'à poids constant.

- Matière sèche : $M_s = 100 - H$ Eq. II-3

➤ Teneur en matières minérales organique

Le matériau **M** subit une calcination à 550 C° pendant 6h. Le résidu calciné est pesé et exprimé par :

$$M_M = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad \text{Eq. II-4}$$

$m_0(g)$ = masse de creuset vide en porcelaine.

$m_1(g)$ = masse de creuset + **M**.

$m_2(g)$ = masse de creuset + **M** après calcination pendant 6h.

La matière organique est exprimée par :

$$M_{\text{organique}} = \text{Matière sèche} - M_{\text{minérale}}$$

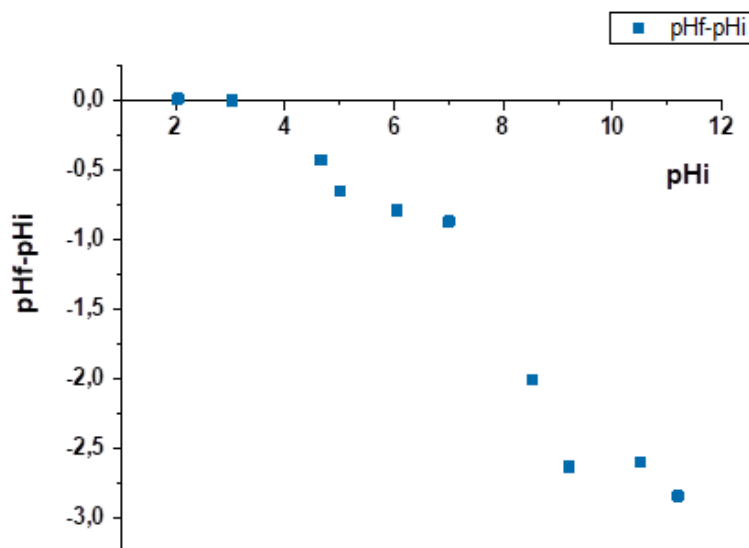
Eq. II-5

Tableau II.1: Caractérisation chimique du matériau M

Matières	H %	M minérale %	M sèche %	M organique %
Valeurs	0,146±0,12	7,73±0,20	99,85±0,17	91,89± 0,30

II.3.2. pH de point de charge nulle (pHpzc)

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Pour le déterminer, nous avons procédé comme suit : 0,50 g du matériau M est ajouté à 50 ml d'une solution de NaCl (0,01 M) et placé dans des béchers, le pH est ajusté de 2 à 11 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique. Les suspensions sont maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48h, Après ce temps, le pH final est mesuré. On trace le pH_{final}- pH_i en fonction du pH_{initial}. Les résultats illustrés dans la Figure II.5.

**Figure II.5:** pH_{pzc} du matériau brut.

Pour notre matériau M avant imprégnation et activation, nous avons trouvé que le $pH_{pzc} = 3,03$.

II.2.3. L'activation du matériau

Le matériau M a été mélangé à une quantité de H_3PO_4 dans un rapport pondéral solide/liquide (S/L) de 1. La suspension a été laissée pour des temps d'imprégnation variant de 1 à 48 heures à température ambiante dans l'air, puis transférée dans un four modèle CARBOLITE où la carbonisation a été effectuée sous atmosphère d'air. Le four a été chauffé à $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, jusqu'à 150°C qui a été maintenue pendant 1h pour permettre la libre évolution de l'eau. Ensuite, le four a été chauffé à $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ jusqu'à la température finale de carbonisation, de 350 et $400\text{ }^\circ\text{C}$, qui a été maintenue pendant 2h. Pour éliminer l'excès de H_3PO_4 après la carbonisation, le charbon actif a été abondamment lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'un pH soit entre 5 et 6. Ensuite, les échantillons ont été séchés pendant une nuit dans un four à $105\text{ }^\circ\text{C}$. Les échantillons sont notés MH350 et MH400.

II.4. Etude d'adsorption du colorant BM

L'étude de l'adsorption du colorant BM sur les matériaux MH350 et MH400 a été réalisée en mode batch. Cette méthode consiste à mettre en contact, une certaine quantité du matériau (m) avec un volume (V) d'une solution de colorant à concentration initial connue (C_0). La suspension sera ensuite suffisamment agitée à 350 rpm. Après agitation, la suspension est centrifugée à 4000 tr/min pendant 10 min. A la fin la concentration résiduelle (C_e) du surnageant est déterminée par un spectrophotomètre UV/Visible à 664 nm. Les différents résultats obtenus sont présentés sous forme de quantités adsorbées

$$Q_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Eq. II-6}$$

Où les rendements d'élimination R (%) :

$$\text{Rendement \%} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. II-7}$$

II.4.1. Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est un paramètre de contrôle important dans les procédés d'adsorption des colorants. Dans cette étude l'effet de ce paramètre a été étudié sur une gamme de pH allant de 2 jusqu'à 12, en gardant les autres conditions constants (Temps : 24h, C_0 : 500 mg/L, Vitesse d'agitation : 350 rpm, Rapport S/L : 1 g/L et température ambiante).

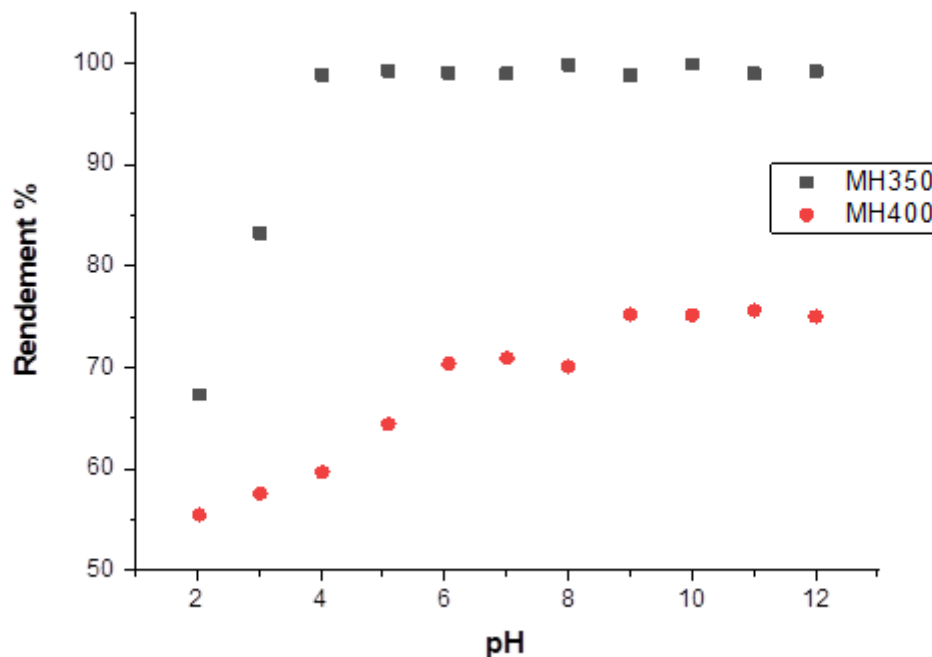


Figure II.6: Influence du pH sur la capacité d'adsorption du colorant BM sur MH350, MH400.

Comme c'est montré sur la figure II.6, le pH de la solution affecte d'une manière significative l'élimination du colorant BM. Nous avons remarqué une augmentation du rendement avec l'augmentation du pH de solution pour les deux matériaux. Pour le MH350, le rendement passe de 67 % à 83% quand le pH passe de 2 à 3, et on note une stabilité du rendement autour de 99 % pour les pH de 4 à 12. Pour le matériau MH400 l'évolution du rendement en fonction du pH suit celle de MH350 avec des rendements plus faibles.

Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface. Cependant, cela n'explique pas l'adsorption constante par les particules de MH350 et

MH400 à toutes les valeurs de pH étudiées. Il pourrait y avoir un autre mode d'adsorption, par exemple l'échange d'ions. Une tendance similaire a été observée pour l'adsorption du vert malachite sur de la sciure traitée [32] et pour adsorption du bleu de méthylène sur les coquilles de blé [33].

II.4.2. Effet du rapport Solide / Solution

Le dosage de l'adsorbant est un paramètre important car ce facteur détermine la capacité d'un adsorbant pour une concentration initiale donnée de l'adsorbat. L'effet du dosage de l'adsorbant a été étudié sur l'élimination du bleu de méthylène en maintenant toutes les autres conditions expérimentales constantes (Temps: 24h, C_0 : 300 et 500 mg/L, Vitesse d'agitation : 350 rpm, pH =6,47 et une température ambiante).

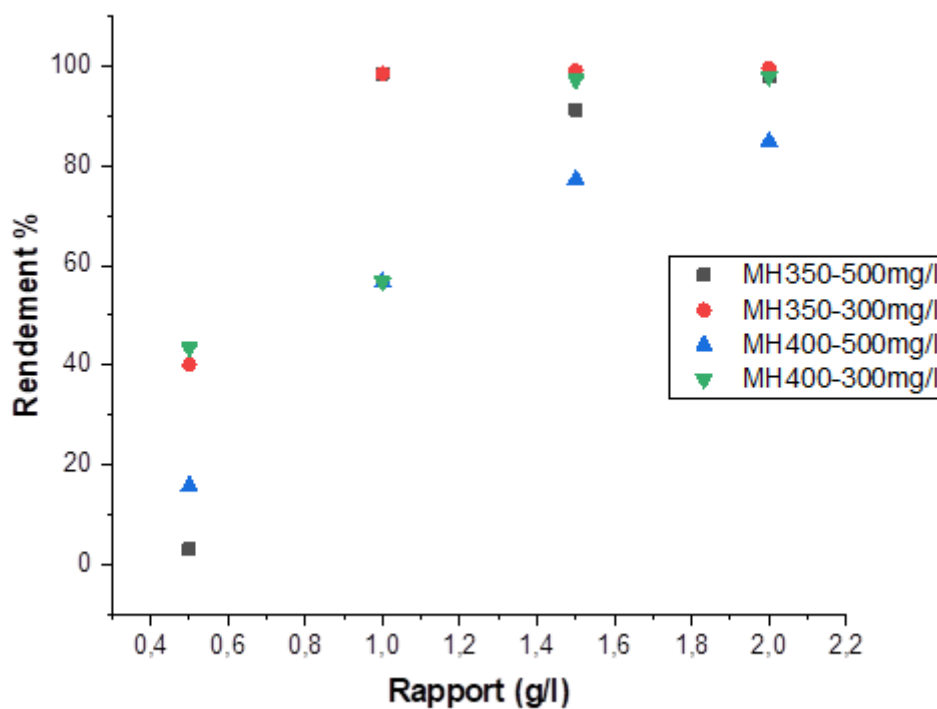


Figure II.7 : Influence du rapport (g/l) sur la capacité d'adsorption du colorant BM sur MH350, MH400

Les résultats sont illustrés dans la figure II.7 qui montre que lorsque la concentration en adsorbant augmente, le pourcentage d'adsorption augmente également. Le maximum d'adsorption est obtenu à un rapport de 1g/L pour les matériaux MH350 pour les deux concentrations du BM de 300mg/L et 500 mg/L, ce résultat a été également reporté par Bulut

et coll [34] sur l'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles de Blé. Cela est principalement dû à une augmentation substantielle du nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant testé. Par ailleurs l'augmentation du rapport S/L au-delà de 1 g/L ne conduit pas à une amélioration apparente.

II.4.3.Effet concentration

Des expériences ont été entreprises pour étudier l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant BM (C_0 : 10-1000 mg/L) à température ambiante sur MH350 et MH400, Les autres paramètres sont restés constantes ; une vitesse d'agitation : 350 rpm, un rapport S/L : 1 g/L et pH normal de la solution 6,47. La Figure II.8 illustre les résultats obtenus. Il a été observé que la capacité d'adsorption des matériaux MH350 et MH400 augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Au-delà d'une concentration de 100 mg/L on observe un palier dû à la saturation des sites actifs des deux adsorbants en présence d'une teneur élevée en colorant.

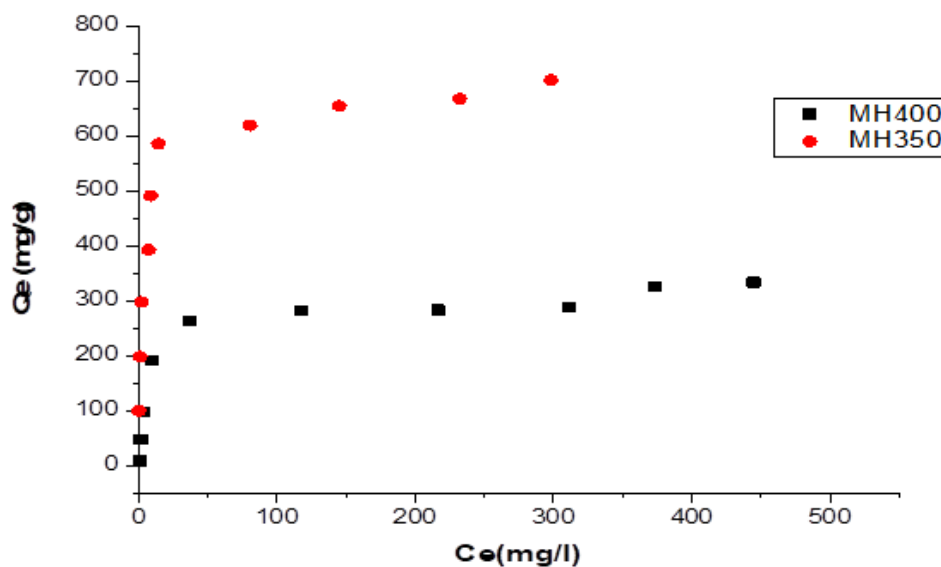


Figure II.8: Isotherme d'adsorption de BM par les deux matériaux

En utilisant la classification de Giles et al. [35], l'isotherme expérimentale obtenue suite à l'adsorption de notre polluant sur le matériau MH350 est un sous-groupe (I) de type (L). Ce type d'isotherme suggère une saturation progressive du solide jusqu'à la formation complète d'une seule couche d'adsorbat, tandis que la rétention des molécules du BM sur l'adsorbant MH400 présente une allure d'isotherme suivant le sous-groupe (II) de type (L) expliquant que

la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire (monocouche), ensuite il se forme une couche multimoléculaire (multicouches) d'épaisseur indéfini.

II.4.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption [36].

- **L'isotherme de Langmuir**

Langmuir suppose que l'adsorbant présente un nombre constant de sites et que l'adsorption est réversible. Une supposition fondamentale de la théorie de Langmuir est que l'adsorption a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant. Il est alors supposé qu'une fois qu'une molécule de colorant occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu dans ce site, une valeur de saturation est donc atteinte au-delà de laquelle aucun autre type d'adsorption ne peut avoir lieu. La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation II-8 suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \times Q_m} \quad \text{Eq. II-8}$$

Avec :

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

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre. (mg/g)

Q_m : la quantité maximale adsorbée : (mg/g)

K_L : la constante de Langmuir. (L/mg)

R_L : coefficient de séparation adimensionnelle définit par l'équation :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq. II-9}$$

En traçant la droite C_e/Q_e en fonction de C_e , Les capacités d'adsorption maximales et les constantes d'équilibre de Langmuir peuvent être calculées à partir de l'interception et de la pente, respectivement. Les valeurs sont indiquées dans le tableau II.2.

Le tracé linéaire de C_e/Q_e par rapport à C_e avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.998$, $R^2 = 0.991$ pour les deux matériaux montre que le processus étudié obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Tableau II.2: Constantes d'équilibre de Langmuir du BM adsorbée par MH350 et MH400

Matériaux	Isotherme de Langmuir			
	Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
MH350	690	0,235	0,0039	0,998
MH400	334,03	0,057	0,020	0,991

Le fait que l'isotherme de Langmuir s'adapte très bien aux données expérimentales peut être dû à la distribution homogène des sites actifs sur la surface du MH350 et MH400, puisque l'équation de Langmuir suppose que la surface est homogène [36]. Le calcul de R_L donne des valeurs comprises entre 0 et 1, ce qui indique que la biosorption est favorable.

- **Isotherme de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich [37], est une équation empirique basée sur l'hypothèse de la formation de plusieurs couches d'adsorbat sur une surface hétérogène d'adsorbant. Elle suppose que les sites de liaison les plus forts sont occupés en premier et que la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation des sites. L'isotherme de Freundlich est donnée sous forme logarithmique.

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq. II-10}$$

Avec:

K_f et n sont des constantes de Freundlich liées respectivement à la capacité d'adsorption d'un adsorbant et à l'intensité d'adsorption. La magnitude de n donne une indication de la favorabilité du processus, les valeurs de $n > 1$ représentant une adsorption favorable [38].

Le tracé linéaire de $\ln Q_{eq}$ en fonction de $\ln C_{eq}$. Donne ces constantes, les valeurs sont résumées dans le tableau II.3

Tableau II.3: Constantes d'équilibre de Freundlich du BM adsorbée par MH350 et MH400

Matériaux	Isotherme de Freundlich		
	K_F (L/mg)	n	R^2
MH350	127,92	4,422	0,676
MH400	36,603	2,524	0,755

La valeur K_F du MH350 et MH400 pour le bleu de méthylène sont de l'ordre de 127,92 et 36,60 respectivement. Il est généralement admis que les valeurs de n dans la gamme de 1 à 10 représentent une bonne adsorption. Dans le présent travail, les valeurs de n indiquant une adsorption favorable, néanmoins les valeurs des coefficients de détermination R^2 indiquent que les valeurs expérimentales ne sont pas décrites par l'équation de Freundlich.

II.4.5. Cinétique d'adsorption

Pour déterminer les temps d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène les charbons actifs MH350 et MH400, des volumes de 20 mL du colorant de concentration 300 et 500 mg/L ont été préparés. Les solutions ont été successivement mises en contact (agitation 350 tr/min) avec 20 mg de chacun de nos adsorbants utilisés. Au bout du temps nécessaire, Les solutions ont été centrifugées à 4000 rpm pendant 10 min.

Les manipulations ont été réalisées à température ambiante et à pH normale de la solution 6,47. Les résultats obtenus de la quantité adsorbée en fonction du temps sont tracés graphiquement dans les figures II.9.

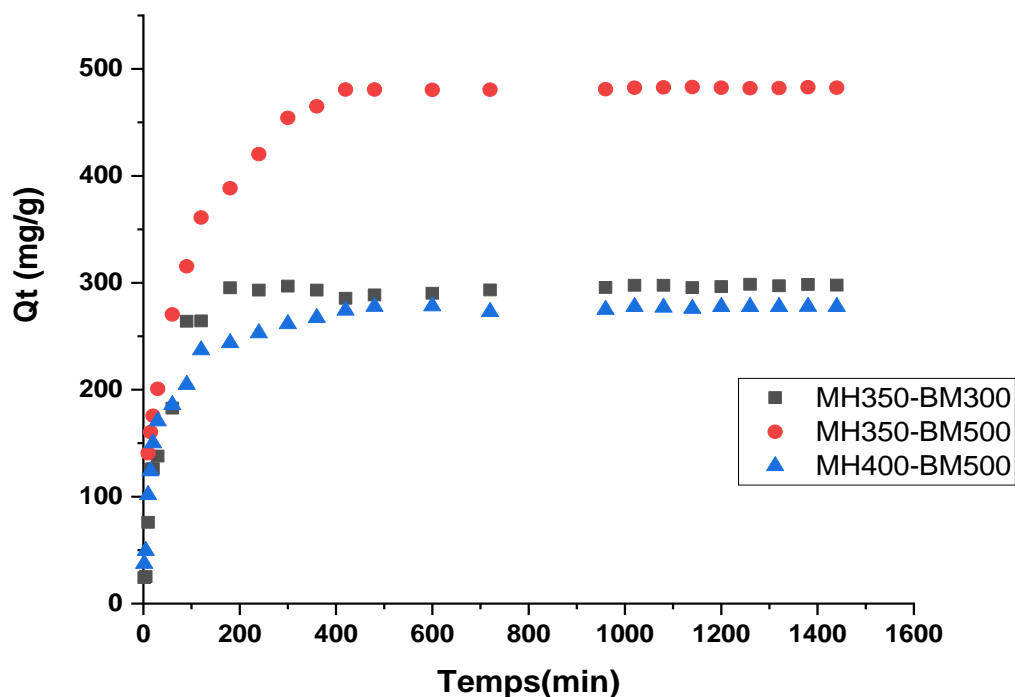


Figure II.9 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant BM sur MH350, MH400

Les résultats illustrés dans la Figure II.9, montrent une augmentation très rapide des capacités d'adsorption durant 400 minutes, où des quantités d'adsorption augmente avec la concentration pour le MH350 qui est dû au nombre accru de sites vacants disponibles au stade initial.

Dans le processus d'adsorption du colorant, les molécules de colorant doivent d'abord rencontrer l'effet de couche limite, puis s'adsorber à partir de la surface et, enfin, elles doivent diffuser dans la structure poreuse de l'adsorbant. Ce phénomène nécessite un temps de contact relativement plus long [39]. L'équilibre a été atteint en 4 heures pour des concentrations de colorant de 300 mg/L et en 7 pour des concentrations de 500 mg/L. Des temps de contact plus long ont été reporté par une étude sur l'élimination d'un colorant sur un charbon actif à base de graines de Durian. En effet, l'équilibre a été atteint en 6 et 22 heures pour des concentrations de colorant de 25-200 mg/L et 400-500 mg/L respectivement.

- **Modèle de la cinétique de pseudo-premier ordre**

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Eq.II-11}$$

Avec :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

Q_t et Q_e : Les capacités d'adsorption à l'instant t (mg/g) et à l'équilibre.

La constante du pseudo-premier ordre a été déterminée par extrapolation du tracé de Log ($Q_e - Q_t$) en fonction du temps. Les valeurs de quantité adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 pour la concentration utilisée sont données sur le tableau II.4.

Tableau II.4: Modèle de la cinétique de pseudo-premier ordre

Matériaux	[BM] (mg/l)	Pseudo premier ordre			
		Q _{exp} (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
MH350	500	491,46	148,53	0,005	0,75
	300	298,141	86,187	0,005	0,70
MH400	500	283,67	84,00	0,005	0,73

Les valeurs de R² trouvés sont relativement faibles, de l'ordre de 0,75 et 0,70 pour les matériaux MH350 avec des concentrations de BM de 500 mg/L et 300 mg/L respectivement. Et de 0,73 pour le MH400 avec la concentration de BM de 500 mg/l. Cette régression nous mène à dire que l'adsorption BM sur nos adsorbants n'exprime pas un processus de diffusion contrôlé puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donné par Lagergren.

- **Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre**

Une équation également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre, elle est représentée par la formule suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad \text{Eq.II-12}$$

Avec :

k₂ : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-deuxième ordre [g./mg.min].

Les valeurs de la quantité adsorbée Q_e, les constantes de pseudo-second ordre k₂ et les coefficients de régression R² sont données sur le tableau II.5.

Tableau II.5: Modèle de la cinétique de pseudo- second ordre

Matériaux	[BM] (mg/L)	Q _{exp} (mg/g)	Pseudo second ordre		
			k ₂ (g/mg.min ⁻¹)	Q _{cal} (mg/g)	R ²
MH350	500	490,46	5,5576E-05	496,51	0,99
	300	296,141	0,041	302,95	0,99
MH400	500	282,67	0,00015	280,69	0,99

Au vu de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e augmente par rapport à celle obtenue avec le modèle du pseudo-premier ordre, et que les valeurs théoriques de la quantité adsorbée sont proches de celles de l'expérimentale. Par ailleurs, les valeurs de R^2 sont très élevées, ils sont de l'ordre de 0,99. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

II.4.6. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Pour étudier l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption, des solutions de 20 mL BM ont été préparé. Dans chaque solution, 20 mg de MH350 ou MH400 ont été ajoutés. Le tout est maintenu sous agitation à des températures de 40°C; 45°C et 55°C, les autres paramètres sont maintenus constants.

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés à l'aide des deux relations suivantes :

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq.II-13}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq.II-14}$$

Avec:

ΔH° : Enthalpie standard d'adsorption (kJ/mole).

ΔS° : Entropie standard d'adsorption (kJ/mole).

ΔG° : Energie libre standard de Gibbs (kJ/mole).

R : Constante des gaz parfaits (8,314 kJ/mole).

T : Température (K) ; K_d : Constante de distribution définit par l'équation :

$$K_d \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{Eq.II-15}$$

Tableau II.6 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant BM

Matériaux	Concentrations colorants (mg/L)	ΔS° (J/mol.k)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)			
				298 K	313K	318 K	328 K
MH350	500	-113,31	-54,86	-19,60	-18,04	-17,52	-17,35
	300	-8,00	-27,68	-20,71	-23,77	-23,24	-23,67
MH400	500	-43,68	-3,56	-16,77	-17,03	-17,22	-17,67
	300	-32,079	-31,63	-23,003	-22,238	-21,43	-21,20

Les paramètres thermodynamiques, énergie libre standard (ΔG°) enthalpie standard (ΔH°) et entropie standard (ΔS°) ont été déterminés pour expliquer le processus d'adsorption. D'après les résultats regroupés dans le Tableau II.5, nous pouvons dire que les valeurs négatives de l'énergie libre standard (ΔG°) obtenues indiquent un processus d'adsorption favorable et spontané. Les valeurs négatives de l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ < 0$) viennent de confirmer la nature exothermique du processus de rétention du colorant BM sur les deux matériaux testés. Les valeurs négatives de l'entropie standard (ΔS°) montrent la diminution de l'aspect aléatoire du système à l'interface solide / liquide durant le processus de fixation des molécules du colorant BM sur les sites actifs des adsorbants.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation d'un déchet végétale pour l'adsorption d'un colorant cationique, le bleu de méthylène. L'application du processus d'adsorption dans le domaine de traitement des eaux de rejets constitue une technologie intéressante et fait l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années.

Il est largement reconnu que l'adsorption de polluants sur charbon actif synthétisé à partir des déchets végétaux est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Les déchets de bois ont été utilisés comme précurseur pour la fabrication du charbon actif en utilisant l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour l'activation chimique suivi une carbonisation sous atmosphère à $350^\circ C$ et $400^\circ C$. La détermination du pH au point de charge nulle (pHpzc) a confirmé le caractère acide du matériau. Le charbon actif obtenu MH350 et MH400, ont fait l'objet d'une application en milieu aqueux pour des tests d'élimination d'un colorant cationique utilisé dans l'industrie de textile. Plusieurs paramètres ont été étudiés afin d'optimiser les conditions idéales pour une bonne adsorption du polluant étudié ; notamment, la cinétique d'adsorption, l'effet de la concentration initiale et l'effet du pH de la solution examinée. Les résultats ont été adaptés aux modèles cinétiques et aux isothermes d'adsorption. La cinétique d'adsorption a été bien décrite par le modèle du pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption simulées sont très correctement décrites par les modèles de Langmuir. La capacité ultime d'adsorption atteinte est de : 694 mg/g pour l'adsorption du bleu de méthylène par MH350. Donc, on peut conclure que cette étude a démontré que déchets de bois activés peuvent être utilisés comme nouvel adsorbant pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles.

References bibliographiques:

- [1].Ahmad A., Rafatullah M., Sulaiman O., Ibrahim M.H., Hashim R., J. Hazard. Mater.170 (2009).
- [2].Zhang W., Yan H., Li H., Jiang Z., Dong L., Kan X., Yang H., Li A., Cheng R., Chem. Eng. J. 168 (2011).
- [3].Hameed B.H., Ahmad A.A., J. Hazard. Mater. 164 (2009).
- [4].Malik P.K., Saha S.K., Sep. Purif. Technol. 31 (2003).
- [5]. Koch M., Yediler A., Lienert D., Insel G., Kettrup A., Chemosphere. 46 (2002).
- [6].Majouli A., Tahiri S., Alami Younssi S., Loukili H., Albizane A., Ceram. Int. 38 (2012).
- [7].Loukili H., Alami Younssi S., Albizane A., Bennazha J., Persin. M., Larbot A., Tahiri S., Physical and Chemical News (2008).
- [8].Ciardelli G., Corsi L., Marucci M., Resour. Conserv. Recycl. 31 (2000).
- [9].Thinakaran N., Baskaralingam P., Pulikesi M., Panneerselvam P., Sivanesan S., J. Hazard. Mater.151 (2008).
- [10].Fayoud N., Tahiri S., Alami Younssi S., Albizane A., Gallart-Mateu D., Cervera M.L., de la Guardia M. Desalination and Water Treatment (2015).
- [11]. Zhanga W., Yana H., Li H., Jianga Z., Donga L., Kana X., Yanga H., Li A., Cheng R., Chem. Eng. J. 168 (2011).
- [12].Liao, P.; Ismael, Z.M.; Zhang, W.; Yuan, S.; Tong, M.; Wang, K.; Bao, J. Adsorption of dyes from aqueous solutions by micro wave modified bamboo charcoal. Chemical Engineering Journal 195-196 (2012).
- [13].Zhenwang L.,Zhenlu C.,Jianyan L.,The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. 15th world Conference on Non-Destructives Testing, 15-21 October 2000.
- [14].M. Hedaytullah , « Les colorants synthétiques », Presses Universitaires de France, Paris, pp : 166.
- [15].La règle de Lundenius .

- [16]. Xiaoning. W, Nanwen. Z, Bingkui. Y. Preparation Of Sludge-Based Activated Carbon And Its Application In Dye Waste water Treatment Journal Of Hazardous Materials (2008).
- [17]. Giles, C.H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids. Journal of the Chemical Society, 14, 3973-3993 (1960).
- [18]. Charles H Giles; David Smith; Alan Huitson. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm (1974).
- [19]. Chao. A, Shyu. S, Lin. Y, Mi .F. Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan—to confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent. Bio resource Technology. 91, p157–162 (2004).
- [20]. Chiou. M, Li. H,. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. Journal of Hazardous Materials. B93, p233–248 (2002).
- [21]. Hameed. B. H, Mahmoud. D. K, Ahmad A.L. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system. Colloids and Surfaces A. 316, p78–84 (2008).
- [22]. S. Langergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. Kungligasvenska, vetenskapsakademiens Handlingar, 24 (1898).
- [23]. Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra (2013).
- [24]. Madani Med amine; Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite)
- [25]. Aakkouche. S , Amouchas. K . Etude comparative de la cinétique d'adsorption de BM sur le charbon actif entre un lit fluidisé et un réacteur batch, Mémoire fin d'étude Université A. Mira – Bejaia.
- [26]. Henri, Nozet, Textiles chimiques Fibres modernes éditions eyrolles.
- [27]. Elena Fernandez Ibañez. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous Thèse présentée à la faculté des sciences université de Neuchâtel (2002).
- [28]. F. Benamraoui, «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs Synthétisés à partir des résidus de l'agriculture » (2009).
- [29]. D. Chebli, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie (2012).

- [30]. F.Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas –Sétif-Algérie (2014).
- [31].V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav and R. Kumar, Bioresource Technol.,89 (2003).
- [32].Yasemin Bulut; Haluk Aydın.A kinetics and thermodynamics study of méthylene blue adsorption on wheat shells. (2006).
- [33].Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific. Surface Area Solids. Journal of the Chemical Society, 14, 3973-3993 (1960).
- [34].Charles H Giles; David Smith; Alan Huitson .A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. , 47(3), 755–765 (1974).
- [35].Shaobin Wang; Y. Boyjoo; A. Choueib A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods (2005).
- [36].Freundlich HMF Over the adsorption in solution. J Phys Chem 57:385–471(1906).
- [37].Basu, Sankhadeep; Ghosh, Gourab; Saha, Sudeshna. Adsorption characteristics of phosphoric acid induced activation of bio-carbon: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and batch adsorber design (2018).