



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



N° d'ordre : M2 /GPM/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés des matériaux

Thème

Étude cinétique et thermodynamique du piégeage d'un polluant organique sur un adsorbant commercial

Présenté par

- 1- M^{elle} BENKHELIFA Anissa
- 2- M^{elle} BOUCHAMA Ahlem

Soutenu le 11 / 07/ 2022 devant le jury composé de :

President :	Mr TERMOUL Mourad	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Mme MEKIBES Zohra	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Mr BESTANI Benaouda	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail : à mes chers parents : ma mère, mon père qui ont éclairé mon chemin et qui m'ont encouragé et soutenu tout au long de mes études, que ce travail soit l'accomplissement de leurs vœux tant allégués, et le fruit de leur soutien infailible, merci d'être toujours là pour moi.

Aux deux prunelles de mes yeux : mes deux sœurs Meriem et Wissam, à mes très chères frères Abdelghaffour, Hadj Ahmed et Abderrahim qui ont toujours été présents à mes côtés, à mes grands-parents et à toute ma famille et mes amis.

Anissa

Dédicaces

Je dédie mon travail à celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que

dieu te garde dans son vaste paradis, à toi mon père.

À la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

À mes sœurs et mon frère pour leurs appuis et leurs encouragements.

À qui m'a été le soutien moral pendant ce projet ; mon mari Yacine.

À tous mes amis et toute ma promotion, et en particulier mon binôme Anissa

BENKHELIFA.

À tous ce qui de loin et de près n'ont pas cessé de m'apporter leur soutien,

pendant mes années d'études.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux, et le fruit de votre soutien

infaillible.

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce modeste travail.

Nos vifs remerciements et notre profonde gratitude s'adressent notamment à notre encadrant Monsieur BESTANI Benaouda, Professeur à l'Université de Mostaganem pour avoir bien voulu diriger ce travail par ses précieux conseils et sa disponibilité tout au long de l'expérimentation.

Nous sommes heureuses de lui exprimer ici notre profonde reconnaissance.

Nous adressons également nos remerciements les plus sincères à Monsieur TERMOUL Mourad, Maitre de Conférence A à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury de ce mémoire.

Nous sommes très reconnaissantes à Madame MEKIBES Zohra, Maitre de Conférence B à l'Université de Mostaganem, d'avoir bien voulu examiner ce mémoire.

Un grand merci est adressé à notre Co-encadrant, Madame ZERHOUNI Anissa, Maitre de Conférence A à l'Université de Mostaganem, pour sa disponibilité et son aide à la réalisation de ce travail.

Nous ne pouvons oublier de remercier infiniment l'ensemble des personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont apporté une précieuse aide à la réalisation de notre travail de recherche : M^{me} MEKIBES Zohra, M^r THARMOUL Mourad, M^r BENZEKRI Mokhtar et M^{me} DOUARA.

Nous profitons de cette occasion pour remercier nos très chers parents qui ont toujours été là pour nous, nos sœurs, nos frères et tous nos proches.

Enfin, nous voudrions exprimer toute notre sympathie envers nos amis et collègues qui n'ont cessé de nous encourager : Nesrine et Yasmine.

Résumé

Les travaux réalisés dans le cadre de la préparation de ce mémoire de master, concernent l'étude de l'adsorption d'un colorant organique « Eosine B » sur le charbon actif commercial Merck. Les paramètres, tel que le temps de contact, la dose l'effet de Ph et la température ont été pris en considération au cours de cette étude. Les modèles cinétiques de pseudo premier ordre et pseudo-second ordre ont été utilisés pour analyser les données cinétiques obtenues.

Les résultats ont montré que l'adsorption suit une cinétique de pseudo-second ordre. La modélisation de l'isotherme expérimentale d'adsorption est en bon accord avec les modèles d'adsorption de Langmuir qui montre que la capacité maximale d'adsorption de notre charbon est de 178.571 mg/g.

Mots clés : Adsorption ; colorant; charbon actif ; piégeage.

Abstract

The work carried out in the framework of the preparation of this master thesis, concerns the study of the adsorption of an organic dye "Eosin B" on commercial activated carbon Merck. Such a parameters as contact time, dose, pH effect and temperature were considered during this study. Pseudo first order and pseudo second order kinetic models were used to analyse the obtained kinetic data. The results showed that the adsorption follows pseudo-second order kinetics. The modelling of the experimental adsorption isotherm is in good agreement with the Langmuir adsorption models which shows that the maximum adsorption capacity of our carbon is 178.571 mg/g.

Keywords: Adsorption; dye; activated charcoal; trapping.

ملخص

يتعلق العمل المنفذ في إطار إعداد أطروحة الماجستير هذه بدراسة امتزاز الصبغة العضوية "ايوزين ب" على الكربون تم النظر في مثل هذه المعلمات مثل وقت التلامس والجرعة وتأثير الأس الهيدروجيني ودرجة . المنشط التجاري >> ميرك الحرارة خلال هذه الدراسة. تم استخدام النماذج الحركية من الدرجة الأولى الزائفة والنماذج الحركية من الدرجة الثانية الزائفة لتحليل البيانات الحركية التي تم الحصول عليها. أظهرت النتائج أن الامتزاز يتبع حركية الرتبة الثانية الزائفة. تتوافق نمذجة متساوي الامتزاز التجريبي مع نماذج الامتزاز التي توضح أن الحد الأقصى لسعة امتصاص الكربون لدينا هي 178.571 مغ/غ.

الكلمات الرئيسية: امتزاز ؛ صبغ؛ الفحم المنشط؛ محاصرة

Sommaire

Résumé, Abstract, ملخص	1
Introduction générale	6
	8
Chapitre I : Phénomène d'adsorption	
I.1 Généralités sur l'adsorption	9
I.2 Définition	9
I.3 Les différents types d'adsorption	9
I.3.1 adsorption chimique (chimisorption)	9
I.3.2 adsorption physique (physisorption)	10
I.4 Description du mécanisme d'adsorption	10
I.5 Facteur influencent sur l'équilibre d'adsorption	11
I.5.1 Concentration	11
I.5.2 Vitesse d'adsorption	11
I.5.3 Nature de l'adsorbant	12
I.5.4 Nature du solvant	12
I.5.5 Nature d'adsorbat	12
I.6 les isothermes d'adsorption	13
I.6.1 Isotherme de Langmuir	13
I.6.2 Isotherme de Freundlich	14
I.7 La cinétique d'adsorption	14
I.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre	15
I.7.2 Modèle du pseudo-deuxième ordre	15
I.8 Conclusion	15
Chapitre II : Les adsorbants	17
II.1 Introduction	18
II.2 Types d'adsorbants	18
II.2.1 Argiles activées	18
II.2.2 Zéolithes	19
II.2.3 Alumine activée	19
II.2.4 Gels de silice	19
II.2.5 Charbons actifs	19
II.2.5.1 Origines des charbons actifs	20

Sommaire

II.2.5.2 Différentes formes du charbon actif	20
II.2.5.3 Application des charbons actifs	22
II.2.6 Conclusion	22
Chapitre III : les colorants	23
III.1 Description générale	24
III.2 Origines	24
III.3 Propriétés	24
III.4 utilisations	24
III.5 Toxicité	25
Chapitre IV : Partie expérimentale	26
IV.1. Introduction	27
IV.2. L'adsorbant	27
IV.2.1 Charbon actif	27
IV.3 Adsorbat	27
IV.4. Méthodes analytique	28
IV.4.1 Spectrophotométrie UV-Visible	28
IV.4.2 Principe de la spectrophotométrie UV-visible	29
IV.4.3. La loi de Beer-Lambert	29
IV.5. Etablissement de la courbe d'étalonnage	30
IV.6. Détermination du temps d'équilibre	31
IV.7. Effet de la dose de l'adsorbant	32
IV.8. Influence du pH sur l'adsorption d'éosine B	34
IV.9. Influence de la température sur l'adsorption d'éosine B	35
IV.10 Isotherme d'adsorption d'éosine B	36
IV.11 Cinétique de l'adsorption	38
IV.6.1 Cinétique du pseudo premier ordre	39
IV.6.2. Cinétique du pseudo-second ordre	40
Conclusion	42
Bibliographie	43

Liste des figures

Figure I.1 Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain	12
Figure II.1 Structure du charbon actif	21
Figure II.2 Charbons actifs granulés (CAG)	22
Figure II.3 Charbon actif en poudre (CAP)	22
Figure IV.1 Appareil spectrophotométrie UV-Visible	31
Figure IV.2 Schéma de principe d'un spectrophotomètre	33
Figure IV.3 Courbe d'étalonnage d'éosine B	34
Figure IV.4 Taux d'élimination d'éosine B en fonction du temps	35
Figure IV.5 Taux d'élimination d'éosine B en fonction de la dose	36
Figure IV.6. Influence du pH sur l'adsorption d'éosine B	37
Figure IV.7 L'effet de la température sur l'adsorption d'éosine B	38
Figure IV.8 Isotherme d'adsorption d'Eosine B sur le charbon commercial	39
Figure IV.9 Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme d'Eosine B sur le charbon commercial	40
Figure IV.10 modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme d'Eosine B sur le charbon commercial	40
Figure IV.11 Cinétique du pseudo-premier ordre	42
Figure IV.12 Cinétique du pseudo-second ordre	43

Liste des tableaux

Tableau I.1 Les facteurs pratiques qui peuvent définir les deux types d'adsorption	11
Tableau II.1 Principales caractéristiques physiques des adsorbants	19
Tableau II.2 Avantages et inconvénients du CAP par rapport au CAG	23
Tableau IV.1 Les caractères d'Eosine B	30
Tableau IV.2 Les produits chimiques utilisés	30
Tableau IV.3 Matériels et verreries utilisés	30
Tableau IV.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage d'éosine B	33
Tableau IV.5 Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption d'éosine B	34
Tableau IV.6 Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption d'éosine B	35
Tableau IV.7 Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption d'éosine B	37
Tableau IV.8 Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption d'éosine B	38
Tableau IV.9 Isotherme d'adsorption d'Eosine B sur le Merck	39
Tableau IV.10 Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption	40
Tableau IV.11 Cinétique du pseudo-premier ordre	42
Tableau IV.12 Cinétique du pseudo-second ordre	43
Tableau IV.13 Valeurs des constantes cinétiques du pseudo premier et deuxième ordre	43

Introduction

Un milieu aquatique est dit pollué lorsque son équilibre est modifié de façon durable par l'apport en quantité anormalement importantes : soit de substances toxiques, d'origine naturelle ou issues d'activités humaines, soit encore d'eaux trop chaudes. Les pollutions peuvent entraîner divers types de nuisances : augmenter la mortalité de certaines espèces animales ou végétales en altérant leurs capacités physiologiques jusqu'à parfois les faire disparaître et détériorer la qualité de l'eau au point de le rendre impropre à la consommation humaine.

Les polluants ne présentent pas les mêmes risques pour les écosystèmes et peuvent dans certains cas biodégradables. Riche en espèces animales et végétales et en microorganismes, un écosystème est naturellement capable de transformer et d'éliminer, partiellement ou entièrement, les substances biodégradables qu'il reçoit et d'assurer ainsi le maintien de son équilibre et de la qualité de ces eaux. Mais, si l'abondance de ces substances dépasse un certain seuil critique, ses capacités d'autoépuration ne suffisent à éliminer rapidement les qui s'accumulent progressivement en rompant l'équilibre dynamique naturel du milieu qui devient lui-même toxique, on dit alors qu'il y a pollution.

Les agents polluants, comme les plastiques, les colorants et certains pesticides, sont peu ou pas biodégradables. Dans ces conditions, les processus d'autoépuration des écosystèmes sont inopérants et les-polluants s'accumulent dans le milieu, intoxiquant les espèces vivantes par le biais de la chaîne alimentaire. Certains polluants, se concentrent dans les tissus ou organes des espèces naturelles à des concentrations souvent supérieures à celles détectées dans l'eau). Ce phénomène de bioaccumulation, peut prendre des dimensions inquiétantes. il est important de rappeler qu'il n'est pas toujours aisé d'identifier les sources de pollution ni d'en estimer les effets. En effet, un diagnostic de la pollution d'un milieu va dépendre non seulement de la nature du polluant mais aussi de sa concentration et de l'écosystème lui-même. L'une des contraintes importantes rencontrées dans la surveillance environnementale est, la concentration maximale acceptable (norme) d'une substance toxique dans un écosystème donné. Ces concentrations maximales acceptables ou normes sont souvent soumis à des avis contradictoires et demeurent loin de faire l'objet d'un consensus dans les milieux scientifiques et socio-économiques. Les normes adoptées sont-elles-mêmes variables d'un pays à un autre, On peut citer comme exemple le seuil maximum de concentration des nitrates dans l'eau potable qui est de 15 et 50 mg. l⁻¹ respectivement pour les USA et la France (norme triplée).

Introduction

L'objectif du présent travail de recherche s'insère dans la problématique de la protection de l'environnement par l'adsorption (fixation) de polluants issus des rejets industriels en utilisant le charbon actif. En effet, les colorants contenus dans les rejets de l'industrie textile (notamment l'Eosine B) sont toxiques et peuvent affecter l'équilibre écologique des écosystèmes (Yunjiang Yu et *al.*, 2022).

Ce travail est subdivisé en deux parties : une partie théorique contenant trois chapitres consacrés à l'analyse du phénomène d'adsorption, la définition et les utilisations des charbons actifs comme produits valorisés et enfin les colorants comme produits de rejets polluants (Eosine B).

La seconde partie est réservée à l'approche expérimentale est consacré à l'étude de fixation d'Eosine B sur l'adsorbant.

Chapitre I

Phénomène d'adsorption

I.1. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide ou gazeuse vers un solide. En général l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz-liquide, ou gaz-solide, qui sont les plus répandues, elle est liée à la structure du solide à savoir sa porosité. L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement des molécules ou des atomes d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme désorption [1].

I.2. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, ou liquide.

L'adsorbant est caractérisé par une grande surface grâce à l'existence des pores dans le solide. Cette surface, est définie comme l'espace accessible aux particules minérales ou organiques, c'est ainsi que chaque solide possède une capacité d'adsorption vis-à-vis d'une substance [1,2].

I.3. Les différents types d'adsorption

Selon les forces intervenantes entre les molécules d'adsorbât et la surface de l'adsorbant, on distingue, en général les deux types d'adsorption suivants :

I.3.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons chimiques entre l'adsorbât et la surface du matériau adsorbant. L'énergie de chimisorption est supérieure à 50 kJ.mol^{-1}) [4]. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [5].

I.3.2. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules d'adsorbât. Ce type d'adsorption est fondée sur l'attraction mutuelle des molécules d'adsorbât et de l'adsorbant sous l'action des forces de Van Der Waals [6].

Tableau I.1 : Facteurs pratiques qui peuvent définir les deux types d'adsorption [7].

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Chaleur d'adsorption	15 à 25 kcal/mol	1 à 10 kcal/mol
Température du processus	Plus élevée	Relativement basse
Liaisons	Liaison chimique	Forces de Van Der Waals
Cinétique	Lente	Rapide et pratique indépendante de la température
Energie d'activation	Peut être mise en jeu dans la procède	Aucune énergie d'activation appréciable n'est mise en jeu
Formation de couche	Formation d'une monocouche	Formation des multicouche

I.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à des interactions adsorbât – surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

1. Diffusion de la molécule d'adsorbât du fluide vers la couche limite, très rapide ;
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe), rapide ;
3. Diffusion dans le volume poreux, lente ;
4. Adsorption en surface, très rapide ;
5. Diffusion de l'adsorbât en surface ;
- 6 et 7. Conduction thermique dans l'adsorbant, la couche limite puis le fluide [7,8].

La **figure I.1** résume les étapes du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain d'adsorbant.

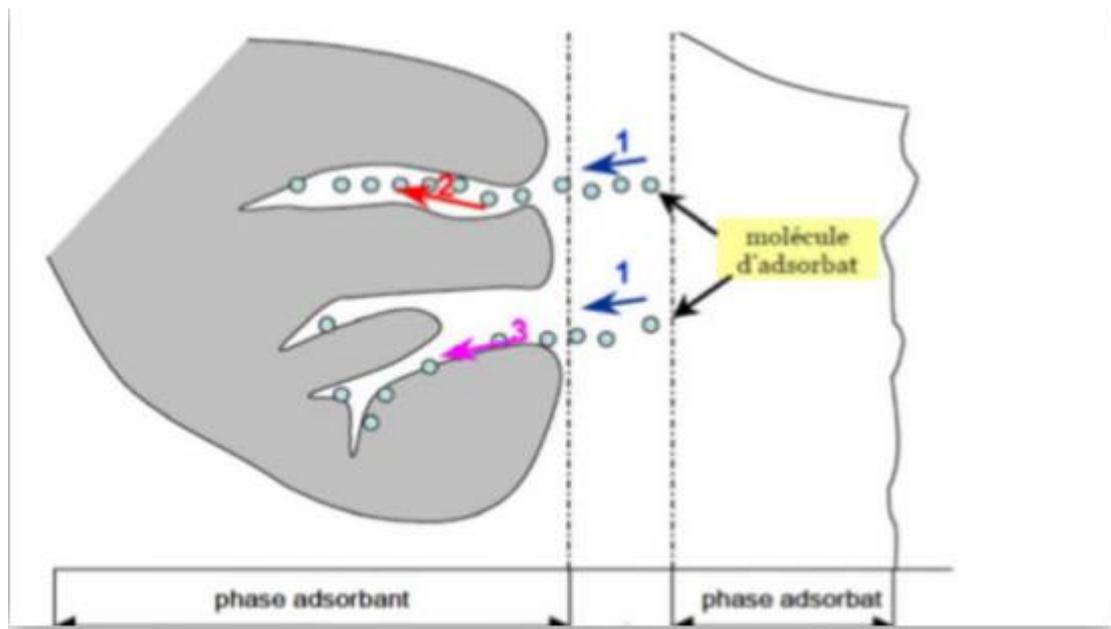


Figure I.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain. [9]

(1-Diffusion externe ; 2-Diffusion interne (dans les pores); 3-Diffusion de surface)

I.5. Facteurs influencent sur l'équilibre d'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides; ceci est, sans aucun doute, dû à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tel phénomène beaucoup plus difficile à interpréter avec certitude que celle en phase gazeuse.

Avec des connaissances acquises, on peut toutefois dégager quelques données qui mettent en évidence l'influence de divers facteurs sur l'évaluation de l'adsorption [1].

I.5.1. Concentration

Pour les faibles concentrations de produit dissous, on observe en général que les taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de **Freundlich**. On observe, fréquemment, qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

I.5.2. Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur l'adsorbant solide est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de

la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vrai semblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage on accroît la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides.

I.5.3. Nature de l'adsorbant

Etant donné que la substance à absorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide. En général, des caractéristiques sont différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, une grande capacité d'adsorption est liée à une surface interne très développée, et le diamètre des capillaires qui engendrent cette surface doit être juste suffisant pour permettre la pénétration des molécules dans ces capillaires.

Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Quant à leur surface interne, elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide du gaz.

La diffusion du corps absorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lente dans les petits capillaires. De ce fait, l'énergie d'adsorption de l'adsorbant est moins importante pour le travail en phase liquide et en phase gazeuse.

I.5.4. Nature du solvant

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature du solvant sur l'adsorption devient très marquée. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieux aqueux qu'en solution organique. La désorption de l'adsorbat sera, au contraire, plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau.

I.5.5. Nature de l'adsorbat

Si le rapport de la concentration de la substance dans un solvant donné à sa solubilité dans le même solvant reste uniforme, le taux d'adsorption d'un adsorbant donné pour les solutions de la substance dans différents solvants restera sensiblement constant d'un solvant à un autre. Plus une substance est polaire, plus elle s'adsorbera sur les surfaces polaires, toutes choses égales par ailleurs. De même, moins une substance est polaire, plus elle s'adsorbera sur des surfaces non polaires.

I.6. Les isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre thermodynamique entre adsorbât et adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases, la pression partielle (ou concentration) de l'adsorbât et la température.

Etant plus facile (au point de vue expérimental) de se placer dans des conditions isothermes que des conditions isobares, on présente de préférences les données relatives à l'adsorption par une isotherme dite d'adsorption.

Dans le cas des solutions en contact avec un solide, on s'intéresse à la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant : la capacité d'adsorption est maximale lorsque l'on atteint la saturation c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbât dans la solution reste constante à l'équilibre.

Il existe plusieurs modèles pour décrire les isothermes d'adsorption. Les plus utilisés sont les suivants [1,3].

I.6.1. Isotherme de Langmuir

Dans l'isotherme de Langmuir, la saturation est attribuée à la formation sur l'adsorbant d'un film mono-moléculaire. On admet qu'à l'équilibre le nombre de molécules fixées sur le solide est égal au nombre de molécules désorbées et que, d'autre part, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface libre, et la vitesse de désorption à la surface couverte d'adsorbât. L'isotherme d'adsorption, se basant sur la théorie de Langmuir, peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{KbC_{eq}}{1 + KC_{eq}}$$

La linéarisation de cette équation donnera :

$$\frac{C_{eq}}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{kb} + \frac{1}{b} C_{eq}$$

Avec :

C_{eq} : concentration de l'adsorbant à l'équilibre en (mg/L)

$\frac{x}{m}$: Quantité de substance absorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K : Constante spécifique à l'adsorbant, en rapport avec l'énergie d'adsorption.

b : Capacité maximale d'adsorption correspondant à une monocouche complète (mg/g).

La représentation graphique de $\frac{C_{eq}}{x}$ en fonction de C_{eq} est donc une droite de pente $1/b$ et

D'ordonnée à l'origine $1/k b$.

1.6.2. Isotherme de Freundlich

Ce modèle d'isotherme, le plus général, décrit convenablement les données expérimentales. Il n'a pas pu être établi théoriquement d'une manière rigoureuse. Il est de la forme :

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

La linéarisation de cette équation donnera :

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

Avec :

$\frac{x}{m}$: Quantité de substance absorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K : Constante de l'isotherme à une température T.

n : Valeur empirique > 1 propre au système à étudier.

L'équation de Freundlich n'est qu'un cas particulier de l'équation de Langmuir.

La représentation graphique de $\log \frac{x}{m}$ en fonction de $\log C_{eq}$ est donc une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\log(k)$.

1.7. La cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique d'élimination. Ces facteurs nous permettent de déterminer le temps de contact (temps optimum) pour que l'équilibre soit quasiment atteint au-delà duquel le taux ou le rendement d'élimination n'évolue plus, de déterminer éventuellement l'ordre apparent de la vitesse d'élimination [5].

Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés pour étudier le mécanisme contrôlant le processus d'adsorption tels que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de matière. En

appliquant ces modèles cités dans la littérature scientifique, on peut citer deux modèles d'équations.

I.8.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren :

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t)$$

Dont l'intégration donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 | 2.303) t$$

Avec :

q_t : Quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide (mg/g) au temps t .

q_e : Quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}) [10].

I.8.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre

L'expression du pseudo-deuxième ordre, également très souvent utilisée est la suivante :

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Dont l'intégration donne

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

Avec :

k_2 : constante de la vitesse du pseudo 2^{ème} ordre (min^{-1}) [11].

I.8. Conclusion

La première partie de ce travail prenait place de définir l'adsorption comme étant essentiellement un phénomène de surface qui comporte l'accumulation d'une substance (l'adsorbant) à une interface de la surface, et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isothermes d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour les illustrer.

En raison de sa grande superficie, les charbons actifs sont devenus extensivement utilisés comme adsorbants dans le traitement des eaux en piégeant des polluants tels que des composés organiques et non organiques dissous entre autres.

Chapitre II

LES ADSORBANTS

II.1. Introduction

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange.

Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques. Ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés physico-chimiques de l'absorbant (ex : charbon), et ainsi que l'adsorbat et les conditions extérieures.

II.2. Types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants qui sont plus utilisés à l'échelle industrielle : les argiles activées, les zéolithes, les alumines activées, les gels de silice et les charbons actifs.

Tableau II.1: Principales caractéristiques physiques des adsorbants [12].

Absorbants	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité Interne	Densité Apparente (kg/m ³)
Charbons actifs	400-2000	1- 4	0,4-0,8	300-600
Zéolithes	500-800	0.3 - 0.8	0,3-0,4	600-750
Gels de silice	600-800	2-5	0,4-0,5	700-800
Alumines activées	200-400	1-6	0,3-0,6	800-950

II.2.1 Argiles activées

L'argile activée est produite en mélangeant des argiles d'une certaine qualité (bentonite, kaolinite, terre de Fuller etc....), puis une certaine quantité d'acide hydrochlorique est ajoutée à la pâte ainsi obtenue.

L'opération est suivie d'un lavage et d'un séchage dans des conditions définies. Il apparaît qu'une valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important. Ceci est utilisé à la décoloration et la purification des huiles minérales et végétales entre autres [13].

II.2.2. Zéolithes

Structurellement, les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux résultant d'un enchainement tridimensionnel de tétraèdres reliés par des atomes d'oxygènes. On utilise les zéolithes dans la séparation des gaz et aussi comme agents desséchants (ex : déshydratation du gaz naturel). Plus récemment, la recherche s'est focalisée sur leur rôle catalytique [14].

II.2.3. Alumines activées

L'alumine activée dispose d'une surface spécifique de 200 à 500 m²/g avec des pores de 20 à 140 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est souvent utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [13].

II.2.4. Gels de silice

Les gels de silice se présentent sous forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m²/g, dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Ils s'obtiennent par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium, il se forme un gel qui est ensuite lavé puis séché et grillé.

Les gels de silice sont employés essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbures [3].

II.2.5. Charbons actifs

Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ils sont caractérisés par une surface non polaire. Ces matériaux sont capables d'adsorber une large variété de substances sur leurs surfaces internes, ils sont en conséquence appelés adsorbants d'une grande efficacité.[15]

Ces qualités confèrent aux charbons actifs un grand pouvoir d'adsorption. Ce processus physico-chimique est utilisé dans les filières de traitement des eaux pour fixer les substances difficiles à éliminer par un traitement classique et pour éliminer les substances humiques (responsable de la couleur), les goûts et les odeurs ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables. Les composés retenus sont appelés les adsorbats. [16]

L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour les charbons actifs que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération.

II.2.5.1 Origine des charbons actifs

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux carbonés poreux engendrés à partir de matières premières animales ou végétales de différentes sources contenant du carbone organique. Le précurseur de départ et les différents traitements effectués influencent leurs qualités. Les charbons actifs commerciaux sont activés sous atmosphère de CO_2 , O_2 , vapeur d'eau ou autres gaz à des températures comprises entre $800\text{ }^\circ\text{C}$ et $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ou par activation chimique utilisant des agents oxydants tels les acides forts, les bases fortes ou les sels [17].

Le principe est de créer une structure rigide et poreuse comme le montre la figure ci-dessus :

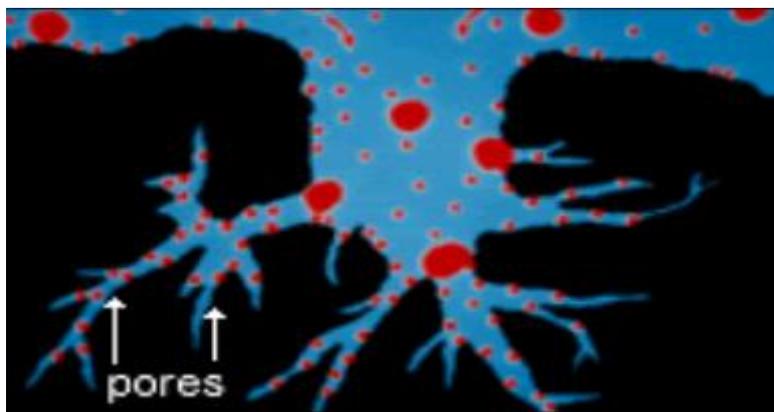


Figure II.1 : Structure du charbon actif.

Cela en fait que le charbon actif est une poudre noire et légère constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse et aussi sa très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir absorbant [15].

II.2.5.2 Différentes formes du charbon actif

Il existe deux types majeurs de charbons actifs :

- * Charbons actifs granulés (CAG)
- * Charbons actifs en poudre (CAP)

a) Le charbon actif en grains (CAG)

Il s'agit d'un type de particules de forme irrégulière dont la taille varie de $0,2$ à 5 mm . Il est utilisé principalement pour éliminer les micropolluants et les matières organiques dans

l'eau polluée. Il est aussi très efficace dans les procédés d'élimination des goûts et des odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est également utilisé dans la pollution atmosphérique.

Les caractéristiques physiques du CAG varient considérablement en fonction de la matière première choisie et des et des procédés de fabrication [17].



Figure II.2 Charbons actifs granulés (CAG) [18].

b) Le charbon actifs en poudre (CAP)

Il s'agit d'un charbon pulvérisé dont la taille est principalement comprise entre 10 et 50 μm . Il est couramment utilisé dans le traitement des eaux usées et des gaz de combustion. Lorsqu'il est utilisé dans le traitement de l'eau, il est toujours associé à un clarificateur afin d'augmenter son temps de contact [19].



Figure II.3. Charbon actif en poudre (CAP)

Tableau II.2 Avantages et inconvénients du CAP par rapport au CAG [20]

Avantages	Inconvénients
Le CAP est moins cher que le CAG	Le CAP ne peut pas être régénéré
L'utilisation du CAP est flexible, des quantités supplémentaires peuvent être ajoutées si nécessaire	Une grande quantité de CAP est nécessaire pour éliminer toute trace d'impureté
L'adsorption par le CAP est rapide lorsque la surface de contact est disponible	La concentration applicable de PAC est limitée à 80 mg/L.

II.2.5.3. Applications des charbons actifs

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines tels que :

- **Absorbant :**

De nos jours, les réglementations environnementales sont de plus en plus strictes avec les industries, notamment en ce qui concerne leurs émissions de polluants dans l'atmosphère. Ces dernières utilisent donc le charbon actif pour récupérer les solvants et les hydrocarbures volatils présents dans l'air.

Le charbon actif est également utilisé pour la décoloration. Le charbon à base de noix de coco qui est largement utilisé dans la purification de l'air.

Le charbon actif en poudre est souvent utilisé comme moyen très efficace de lutter contre les épisodes de pollutions accidentelles et saisonnières (algues toxiques, pesticides, couleur).

- **Catalyseur :**

Le support de catalyseur est une autre application du charbon actif dont l'utilisation est de plus en plus répandue. Pour cette application, il faut du charbon actif de très haute dureté, dans ce domaine le CA est utilisé comme support pour métaux catalytiques ultra divisés, il est aussi capable de purifier de nombreux produits pharmaceutiques tels que les antibiotiques et les vitamines etc....

Médicalement, le charbon actif est un bon épurateur digestif et un anti-diarrhéique [16].

II.3. Conclusion

La principale application du charbon actif est la purification. C'est la vaste structure poreuse de la matrice carboneuse qui assure le phénomène de l'adsorption des produits contaminants indésirables des liquides et des flux gazeux, de manière économique. En revanche la surface spécifique et la structure poreuse de charbon actif dépendent beaucoup des matières de départ et du mode de traitement [15].

CHAPITRE III

Les colorants

Les rejets de certaines industries, entre autres, l'industrie textile, les tanneries ou encore l'industrie de pulpe et papier sont parfois très chargées de colorants. La plupart de ces colorants sont peu biodégradables et résistent aux traitements chimiques et biologiques.

III.1. Description générale

L'éosine B est un colorant de couleur rouge, aux propriétés asséchantes et antiseptiques qui fait partie des acides [21].

III.2. Origines

L'éosine est obtenue à partir d'anhydride phtalique et de résorcinol qui peuvent être fait à partir de goudron obtenu par la distillation de la houille au cours de la fabrication du coke.

III.3. Propriétés

Formule brute	:	$C_{20}H_6Br_2N_2Na_2O_9$
Masse molaire	:	624,00 g.mol ⁻¹
Aspect	:	poudre cristalline rouge
Point d'ébullition	:	101°C
Solubilité	:	soluble dans l'eau et l'éthanol [22].

III.4. Utilisation

L'éosine est un acide, qui est reconnue pour avoir une affinité sélective pour le cytoplasme cellulaire (végétal ou animal), elle se fixe plutôt aux molécules basiques et peut remplacer le colorant carmin pour les préparations en zoologie. On l'utilise fréquemment avec l'hématoxyline qui colore bien les noyaux cellulaires

L'éosine est pour cette raison particulièrement utilisée comme colorant pour la microscopie en laboratoire, pour teindre le cytoplasme des cellules, le collagène, les fibres musculaires, les lymphocytes et les bactéries.

Une catégorie de granulocytes, les éosinophiles, dont le nombre augmente au cours des allergies et de certaines parasitoses, tirent leur nom de ce colorant. Elle peut aussi être utilisée pour colorer le bois brut d'un rouge bordeaux avant application de vernis.

En préparation pharmaceutique, l'éosine est utilisée comme désinfectant, sa solution aqueuse ne doit pas être utilisée comme antiseptique local mais uniquement comme traitement d'appoint pour ses propriétés desséchantes des muqueuses [23].

III.5. Toxicité

Cette substance est cancérogène pour les animaux. Chez l'homme, l'éosine est un irritant pour la peau, les yeux et les muqueuses. Une exposition subtile de la peau peut provoquer une irritation, une chéilite et une stomatite. Un contact prolongé avec la peau peut provoquer une dermatite. Une exposition aigue des yeux peut provoquer des rougeurs, des douleurs localisées et une irritation.

L'exposition à long terme à de fortes concentrations de poussière d'éosine peut provoquer des changements dans la fonction pulmonaire, c'est-à-dire une pneumoconiose, causée par des particules fines inférieures à 0,5 micron qui pénètrent et restent dans les poumons. Le principal symptôme est l'essoufflement ; des ombres pulmonaires apparaissent sur les radiographies [24].

La pénétration dans la circulation sanguine, par exemple par des coupures, des abrasions ou des lésions, peut provoquer des lésions systémiques ayant des effets nocifs.

Les personnes souffrant d'une fonction respiratoire altérée, de maladies des voies respiratoires et d'affections telles que l'emphysème ou la bronchite chronique, peuvent subir un handicap supplémentaire.

Néanmoins, les bonnes pratiques d'hygiène exigent que l'exposition soit maintenue à un minimum et que des mesures de contrôle appropriées soient utilisées en milieu professionnel.

CHAPITRE IV
PARTIE
EXPERIMENTALE

Partie expérimentale

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la capacité d'adsorption d'un colorant (éosine B) par charbon actif de Merck. Ce travail est réalisé au laboratoire de recherche « SEA2M » de la faculté des sciences et de la technologie de l'université ABDELHAMID IBN BADIS à MOSTAGANEM.

Au cours de notre étude, toutes les expériences sont réalisées dans diverses conditions en utilisant les produits et les réactifs suivants :

IV.2. Adsorbants

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction des espèces chimiques en phase aqueuse. Les charbons actifs à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la fixation de colorants et le traitement des gaz [3,4].

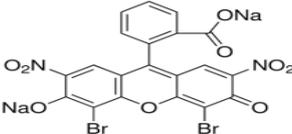
IV.2.1 Charbon actif

Le charbon actif commercial en poudre (CAP) de granulométrie très fine a été utilisé dans cette étude. Avant son utilisation, le CAP a été déshydraté pendant 24 heures dans une étuve puis refroidi dans un dessiccateur [25].

IV.3. Adsorbat

L'adsorbat ou le polluant à être fixé sur le CAP est un colorant dont les propriétés sont mentionnées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.1. Les caractères d'Eosine B

NOM	Eosine B
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	624.00
Formule chimique	C ₂₀ H ₆ Br ₂ N ₂ Na ₂ O ₉
Structure	
Aspect	Poudre cristalline rouge

Partie expérimentale

Tableau IV.2. Les produits chimiques utilisés

Produits chimiques
Eau distillé, CA Merck, Eosine B, hydroxyde de sodium, chlorure de sodium.

Tableau IV.3. Matériels et verreries utilisés

Matériels et Verreries
<p>-Matériels : Balance analytique de marque OHAUS, pH-mètre, étuve et dessiccateur, agitateur_magnétique, centrifugeuse, spectrophotomètre, thermostat.</p> <p>-Verreries : Béchers, Erlenmeyer, entonnoir, fioles jaugées, aimant, pipette/pro pipette, spatule, verre de montre, barreaux magnétique, dessiccateur et eau distillée.</p>

IV.4. Méthodes analytiques

Nombreuse techniques physico-chimiques sont utilisées dans la détermination des concentrations des solutions après chaque tes d'adsorption sur CAP. Dans travail, nous avons utilisé la spectrophotométrie dans le domaine visible.

IV.4.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 00 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [1].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption, qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorbé les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (λ_{\max}).

Partie expérimentale



Figure IV.1 : Appareil spectrophotométrie UV-Visible

IV.4.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance (A) d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure de spectre). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde.

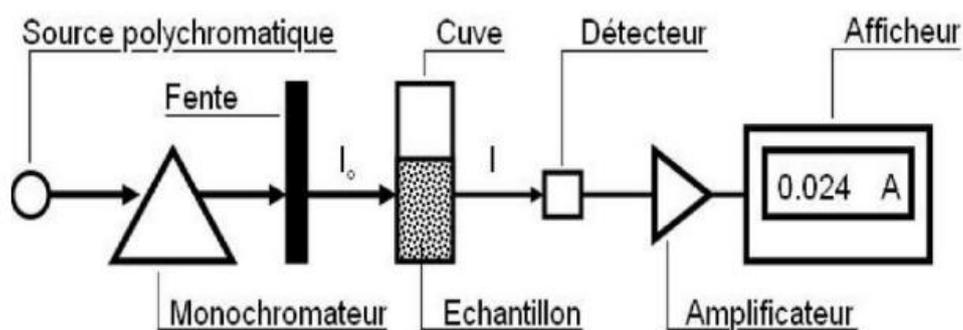


Figure IV.2. Schéma de principe d'un spectrophotomètre

IV.4.3. La loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre

Partie expérimentale

[1]. La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit :

$$A : \varepsilon.C.l \quad (IV.2)$$

Avec :

A : absorbance

ε : Coefficient d'extinction

C : Concentration (mol/L)

NB : La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.) [26].

IV.5. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage d'éosine B par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption $\lambda_{\max} = 523 \text{ nm}$.

Préparation de la solution mère : Une solution mère d'Eosine B de concentration de 1000 mg/L a été préparée par la dissolution de 0,2 g de colorant dans un volume de 200 ml d'eau distillée. La solution a été transvasée dans un flacon teinté et stockée à l'abri de la lumière. Des concentrations filles de concentrations moindres ont été obtenues par la dilution. A partir de la solution mère (SM), on prépare des solutions étalon 1 à 9 mg/L. On effectue la mesure de leurs absorbances par rapport à l'essai blanc à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 523 nm.

Tableau IV.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage d'éosine B

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentration (mg/L)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Absorbance	0,23	0,45	0,68	0,85	1,13	1,37	1,57	1,79	2,02

La courbe d'étalonnage d'éosine B est obtenue en traçant l'absorbance en fonction des concentrations des solutions étalons.

Partie expérimentale

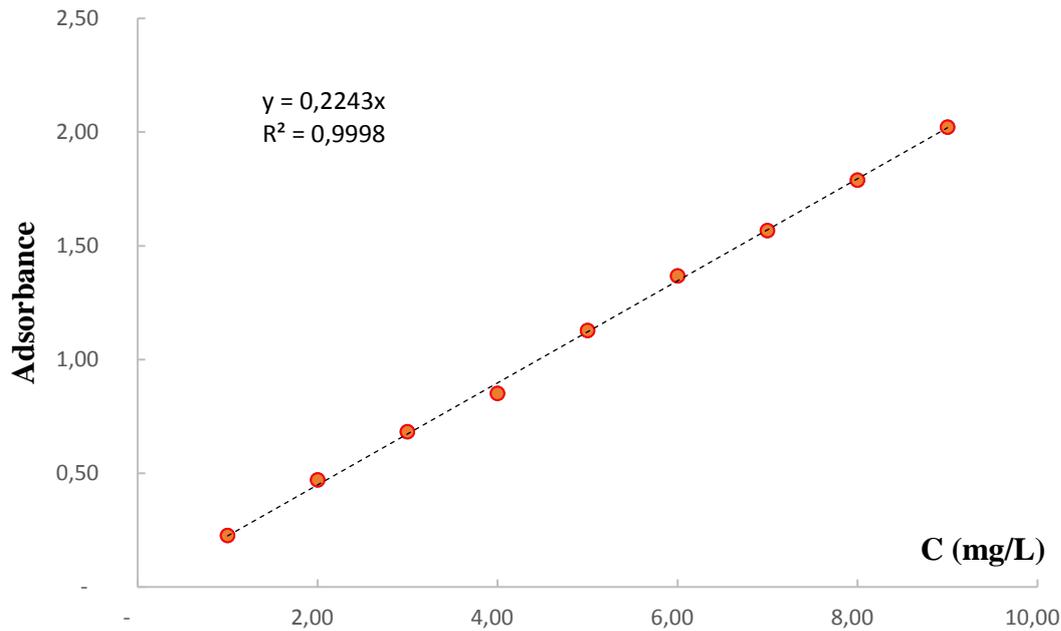


Figure IV.3. Courbe d'étalonnage d'éosine B.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration d'éosine B est $A = 0,2243 C$, avec un coefficient $R^2 = 0,9989$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

IV.2 Détermination du temps d'équilibre

Mode opératoire

Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide-solide étudié. Pour cela, des volumes de 25 ml prélevés de la solution concernée de concentration de 400mg/L choisie arbitrairement pour l'éosine B mélangée avec 0,1 g de charbon actif commercial (Merck) à température ambiante. L'ensemble est agité à des temps d'agitation allant de 10 à 150 minutes. La séparation est effectuée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse de type Tuttlingen d-78532, pendant 45 minutes. Les concentrations résiduelles ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV mini (Shimizu 1240). Dont les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 2.

Partie expérimentale

Tableau IV.5 Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption d'éosine B

Temps (min)	C_{eq} (mg/L)	Taux d'élimination (%)
5	2,064	99,484
10	1,743	99,564
30	1,773	99,557
90	2,568	99,358
150	4,2920	98,927

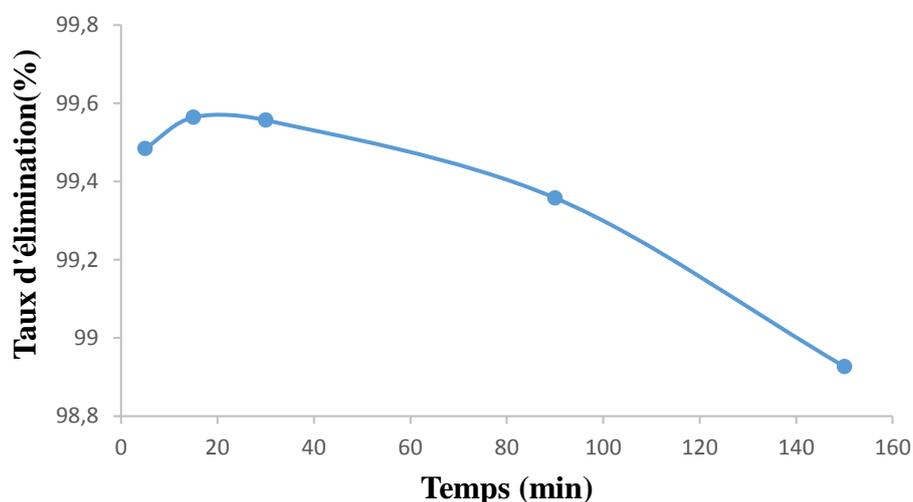


Figure IV.4. Taux d'élimination d'éosine B en fonction du temps.

Le pourcentage de cette substance augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur maximale puis diminue ce qui caractérise l'état qui suit l'équilibre entre le charbon actif et le colorant. Cela est appelé phénomène de désorption. Ces résultats montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre est de **30 min.**

IV.3. Effet de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif commercial parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire

Partie expérimentale

le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25mL de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité avec des doses d'adsorbant comprises entre 0.4 à 12 (g/L) pendant un temps déterminé préalablement (30 min). Après centrifugation, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination d'éosine B.

Tableau IV.6. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption d'éosine B

Dose (g/L)	Céq(mg/L)	Taux d'élimination%
0,4	4,895	48,776
2	1,257	49,686
4	0,7089	49,822
8	1,2131	49,697
12	2,162	49,659

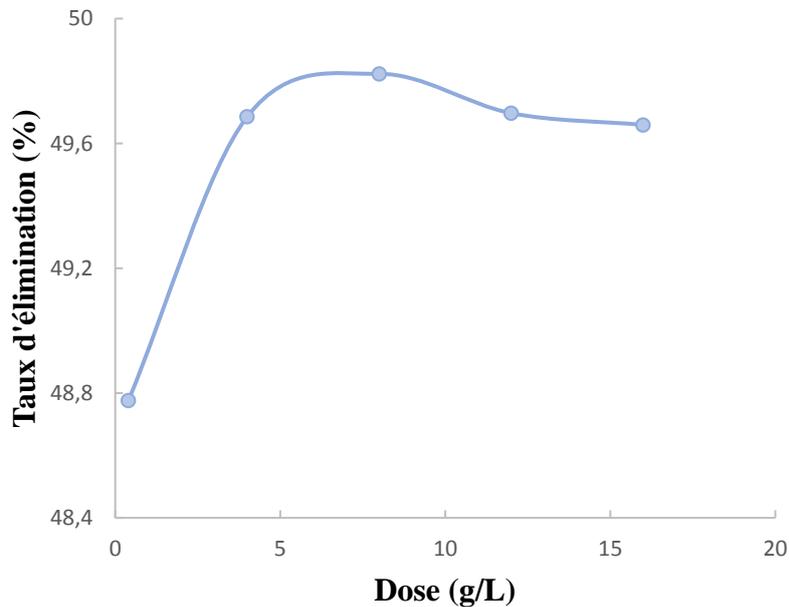


Figure IV.5. Taux d'élimination d'éosine B en fonction de la dose.

La représentation graphique (Figure IV.5) montre que la dose de l'adsorbant influence le taux d'élimination de l'éosine B jusqu'à une certaine dose ou le taux d'élimination reste presque constant. Le taux d'élimination le plus élevé atteint est de **8g/L**. Par conséquent, nous avons pris cette dose pour toutes les expériences d'adsorption ultérieures.

Partie expérimentale

IV.4. Influence du pH sur l'adsorption d'éosine B

La charge de la surface des adsorbants peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption. Le pH de la solution d'éosine B sans aucun ajout du charbon actif est de 7,25.

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 ml de solution de concentration connue d'éosine B, la gamme de pH allant de 2 à 10 a été choisi afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant. Le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique 0,1 N. Le mélange est agité pendant un temps de 30 minutes, puis centrifugé et analysé par spectrophotomètre afin de déterminer la concentration. Les résultats de la variation du taux d'adsorption d'éosine B en fonction du pH sont rassemblés dans le tableau IV.6 et représentés graphiquement dans la **figure IV.6**

Tableau IV.7. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption d'éosine B.

PH	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%
2	0,75791351	74,8105216
6	0,70887205	74,822782
8	0,78020508	74,8049487
10	2,13999108	74,4650022

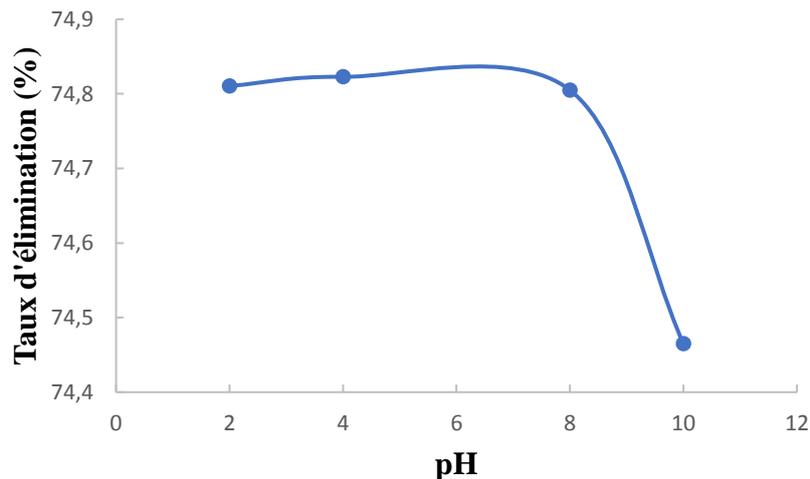


Figure IV.6. Influence du pH sur l'adsorption d'éosine B.

Partie expérimentale

Les résultats montrent clairement une diminution de la décoloration de l'éosine en milieu basique, en parallèle une augmentation de décoloration du colorant en milieu acide pour le charbon activé, la capacité d'adsorption d'éosine B par le CAP commercial est la plus élevée pour le pH de solution.

IV.5. Influence de la température sur l'adsorption d'éosine B

Dans le but d'étudier l'influence des différentes températures sur l'adsorption du colorant, une masse déterminée (0,2g) de l'adsorbant a été mise en suspension dans une solution de 25 ml d'éosine B. Le bécher contenant le mélange est placé dans un bain thermostaté. L'agitation magnétique de la suspension assure d'une part la bonne dispersion du charbon dans la solution et l'homogénéité thermique dans la suspension. Le contact (charbon-colorant) dure pour un temps déterminé pour chaque système sous des températures de 30, 35, et 40°C. A l'équilibre, une centrifugation puis une analyse par spectrophotométrie donnent les résultats mentionnés dans le tableau IV.7 et représentés sur la figure IV.7.

Tableau IV.8. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption d'éosine B.

Température °C	Ceq	Taux d'élimination
30	1,569	74,608
35	0,963	74,759
40	1,329	74,6679

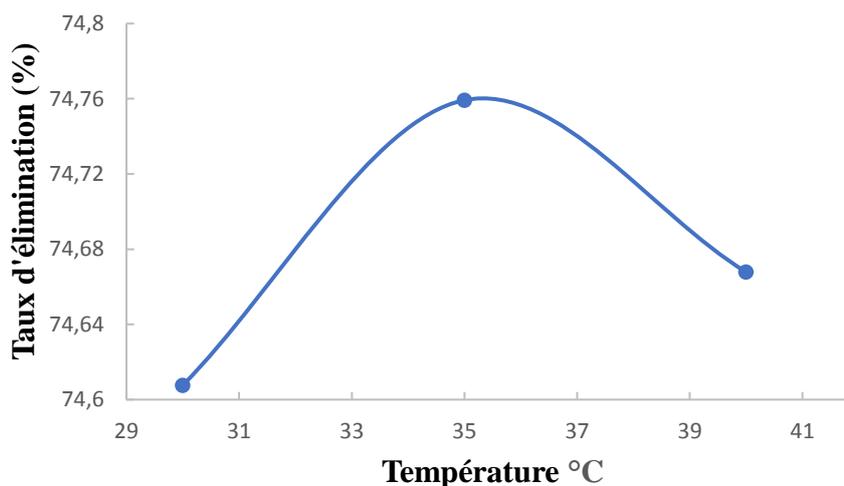


Figure IV.7. L'effet de la température sur l'adsorption d'éosine B

Partie expérimentale

La représentation (Figure IV.7) montre que le taux d'élimination de l'éosine B le plus élevé correspond à la température de 35°C

IV.4.5. Isotherme d'adsorption d'éosine B

Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants organiques et pour l'identification du type d'adsorption ainsi que les informations importantes sur son mécanisme. Les résultats dénommés selon les modèles mathématiques de Langmuir et de Freundlich. Le modèle le plus adapté parmi ceux que nous avons appliqué sera évalué selon le coefficient de corrélation R^2 et la valeur de la quantité maximal est obtenue à partir des différents modèles obtenue expérimentalement.

Les modèles linéaires de Langmuir et Freundlich sont représentés sur la Figure (IV.8) et (IV.9) et les valeurs obtenues des différentes constantes sont calculées à partir de modélisation linéaire des modèles utilisés et y sont données dans le Tableau (IV.9).

Tableau IV.9. Isotherme d'adsorption d'Eosine B sur le Merck

C_0	Abs	C_{eq}	$x/m(mg/g)$	$C_{eq}/(x/m)$	$\log C_{eq}$	$\text{Log}(x/m)$
300	0,336	1,498	49,813	0,030	0,175	1,697
400	0,384	1,712	62,2860	0,027	0,233	1,794
500	0,695	3,098	74,612	0,041	0,491	1,872
600	0,948	4,226	86,972	0,048	0,626	1,9393
700	0,923	4,115	99,485	0,041	0,614	1,997
500	0,209	9,3178	111,335	0,083	0,969	2,046
900	0,123	13,709	123,286	0,111	1,137	2,091
1000	0,337	37,561	132,805	0,283	1,574	2,123
1200	0,526	58,627	142,672	0,411	1,768	2,154
1300	0,691	77,017	152,873	0,504	1,886	2,184
1400	0,836	93,1789	163,353	0,570	1,969	2,213
1600	1,093	121,823	184,772	0,659	2,085	2,266

Partie expérimentale

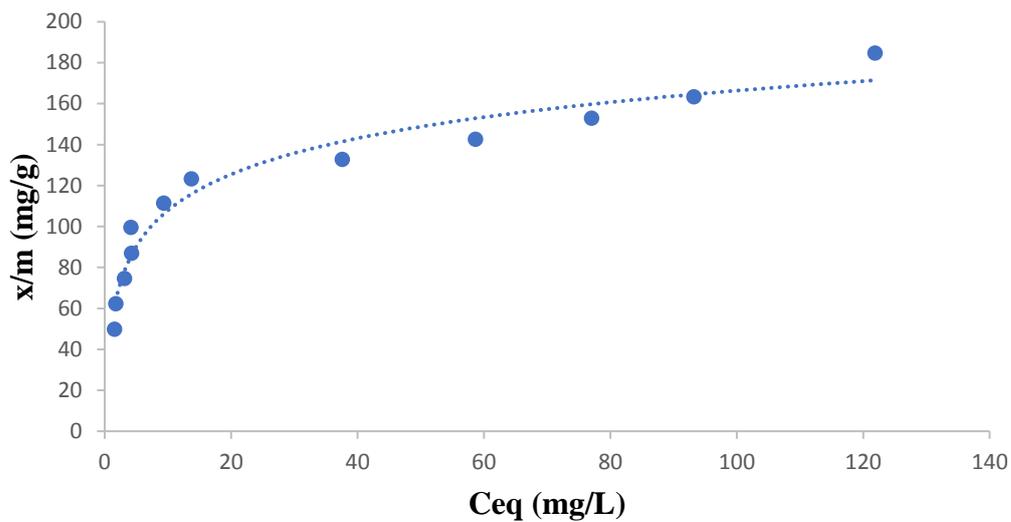


Figure IV.8. Isotherme d'adsorption d'Eosine B sur le charbon commercial

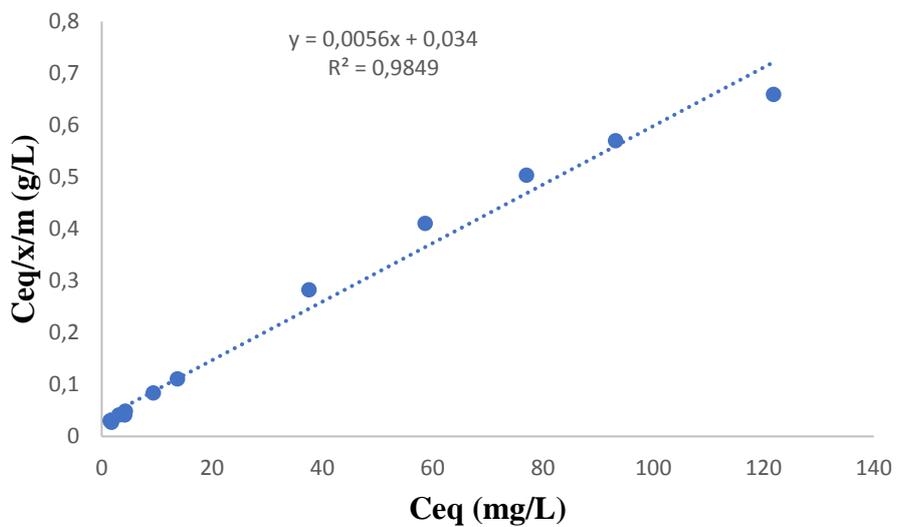


Figure IV.9. Représentation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme d'Eosine B sur le charbon commercial

Partie expérimentale

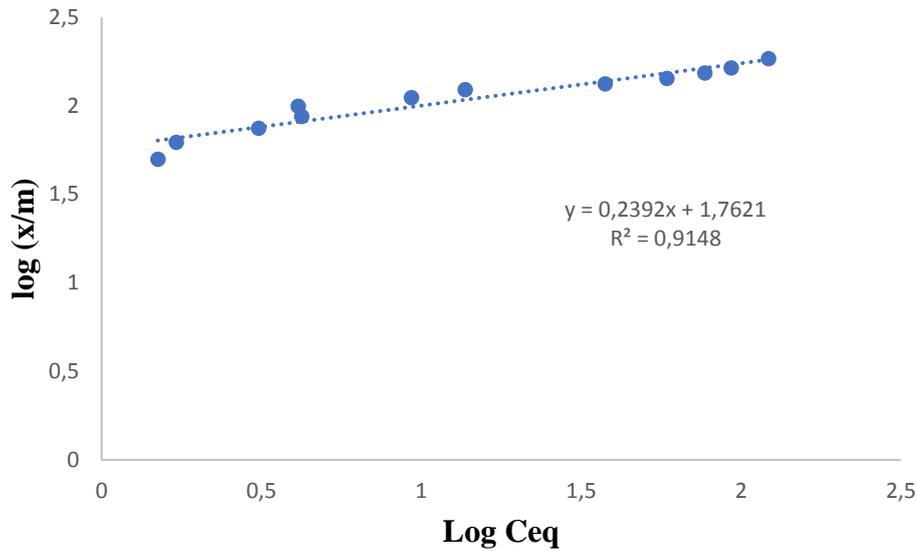


Figure IV.10. Représentation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme d'Eosine B sur le charbon commercial

Tableau IV.10. Paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption

Paramètres	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	b (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	1/n	K_F	R^2
Charbon comm.	178,571	0,164	0,985	4,180	57,822	0,916

Selon les résultats obtenus, le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption de l'éosine B sur le charbon actif commercial car son coefficient de corrélation $R^2 = 0,98$ comparé à celui obtenu par le modèle de Freundlich qui de 0,92. A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine (**Figure IV.9**), la capacité maximale d'adsorption d'éosine B obtenue est de 178 mg/g.

IV.6. Cinétique de l'adsorption

Le but de cette partie du travail est l'étude de la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions que se soient rapides ou lentes. Cette vitesse sert à valider ou infirmer les

Partie expérimentale

hypothèses sur les mécanismes réactionnels des réactions chimiques. Les modèles testés dans cette étude sont : Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre.

IV.6.1. Cinétique du pseudo premier ordre

Dans le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre on suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité de l'adsorbant adsorbée à l'équilibre (q_e) et celle adsorbée à l'instant t (q_t). La loi de vitesse est exprimée comme suit :

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

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités du colorant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) adsorbées.

k_1 est la constante de vitesse (min^{-1}).

En intégrant et en appliquant les conditions initiales (à $t = 0$, $q_t = 0$ et à $t = t_e$, $q_t = q_e$), l'équation prend la forme :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303) \times t$$

k_1 et q_e sont obtenues en représentant $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t .

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous. Le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable à nos systèmes.

Tableau IV.11. Cinétique du pseudo-premier ordre

t (min)	10	30	90
Log ($q_e - q_t$)	-4,123	-4,454	-4,8921

Partie expérimentale

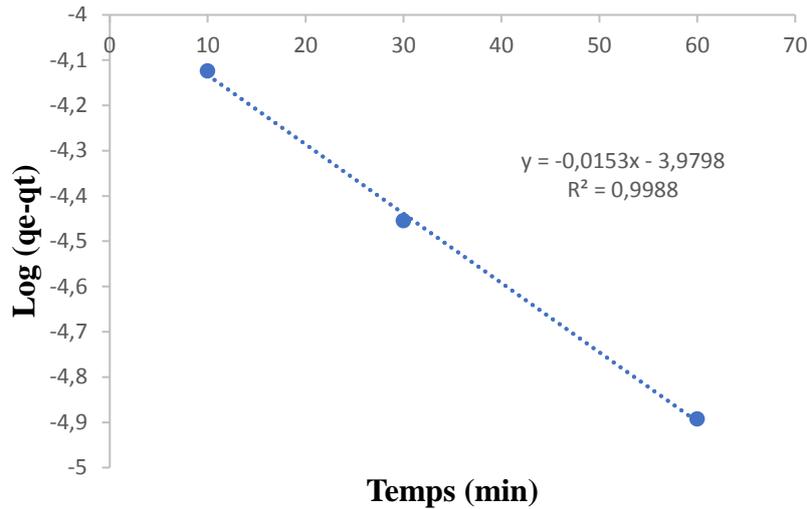


Figure IV.11. Cinétique du pseudo-premier ordre.

IV.6.2. Cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique d'adsorption des polluants, car elle prend en compte à la fois l'adsorption rapide sur les sites en surface et le phénomène de diffusion. La forme linéaire obtenue après intégration de l'équation de vitesse correspondante est la suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \times q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

Où : q_e est la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg / g) ;

q_t est la quantité d'adsorbant adsorbée au temps de contact t (mg / g) ; k est la constante du pseudo-second ordre (g / mg min).

Une représentation graphique de (t / q_t) en fonction de t donne une droite, à partir de laquelle q_e et k peuvent être déterminés de la pente et de l'interception avec l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures ci-dessous :

Tableau IV.12. Cinétique du pseudo-second ordre

t (min)	10	30	60	90	150
t/q_t	268,081	803,379	1608,726	2408,699	4013,121

Partie expérimentale

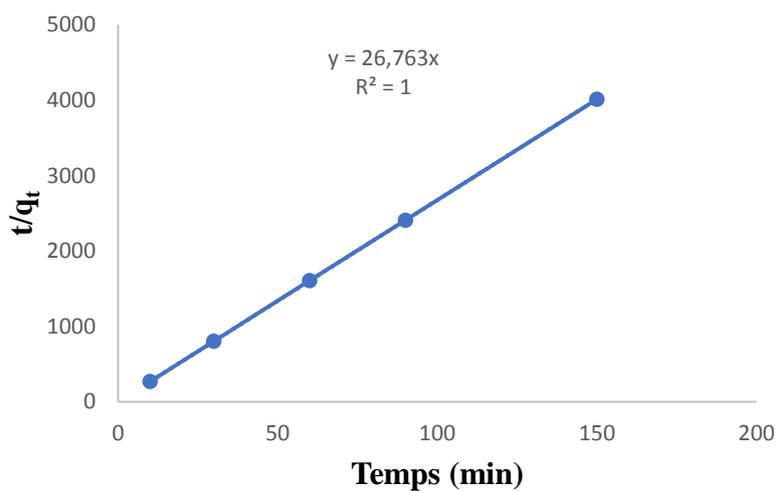


Figure IV.12. Cinétique du second ordre

Tableau IV.13. Valeurs des constantes cinétiques du pseudo premier et deuxième ordre

Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
0,0374	-0,0153	0,9988	0,0374	26,763	1,000

Les figures ci-dessus montrent le modèle du pseudo second ordre est le mieux adaptable aux résultats d'adsorption car son coefficient R^2 est plus élevé.

CONCLUSION

Les rejets industriels et domestiques constituent les principales sources de contamination des eaux. A cet effet, notre travail consisté à :

- Suivre l'évolution de la fixation de l'Eosine B comme contaminant par charbon actif commercial de Merck.
- Certains paramètres influençant la fixation de ce polluant tels que le PH, la dose, le temps de contact et la température ont été aussi étudiés.

Quelques conclusions que nous pouvons tirer de cette étude sont énumérées ci-dessous :

- Le temps d'équilibre nécessaire pour la fixation de l'Eosine B sur le CAP est de 30 min avec une cinétique obéissante au modèle du pseudo second ordre.
- Une capacité maximale d'adsorption de 178,571 mg/g. a été obtenue à partir de la forme linéaire du modèle de Langmuir.
- Comme perspective, une étude similaire sera effectuée ultérieurement sur un charbon actif préparé localement à partir d'un déchet.
- Ce travail nous a permis de nous familiariser avec des applications de certaines matières que nous avons étudié durant notre formation.

Bibliographie

- [1] R.RAPIN, technique de l'ingénieur, <<l'adsorption J2730>>
- [2] Ali. Rachini.(2007) « Nano composites argiles – photopolymères : préparation, caractérisation et applications. Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux. Université de Haute Alsace
- [3] EMILLAN.KCOLLER,Génie chimique, <<adsorption page 339
- [4] CN. Satterfield, Hétérogeneous Catalysis, in Praticce, cours dispense au massasuchetinstitut of technology, 1978.
- [5] M.A. Ferro-Garcia, J.Rivera-utrilla, I.Bantista-Toledd, A.C. MorenoGastille, Langmuir14, p1880-1886, 1998.
- [6] J.S. Matson, H.B. Mark, activated carbon, surface chemistry and adsorption from solution.New york : Marcel Dekker, 1971.
- [7] Sahu,AK and al(2008). , Separation Science and technology 43:1239-1259
- [8] : S.E. Chitoure, Chimie des surfaces introduction à la catalyse, 2eme adition, Chimiephysique des phénomènes de surface,1979.
- [9] : R. Huchon, activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports(medias) application à la conception d'un photoréacteurs pilote, thèse de doctorat, UniversitéClaude Bernard – Lyon, 2006.
- [10]] H. Yuh-Shan. Review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, Scientometrics, vol 59, no 1, (2004), pp 171-177.
- [11] G. McKay, Ho YS. Pseudo-second-order model for sorption processes, process biochemist, (1999), pp 34-45.
- [12] S. Lian-Ming, M. Francis. Traité Génie des Procédés, technique de l'ingénieur, vol JB2, adsorption Aspects théoriques, centre français, J2730, J 2731, mars 2009 pp 3,4, 8,
- [13] E. Koller. Aide-mémoire, génie chimique, 2ème édition Dunod, (2005), pp 364- 366,374-375.]
- [14] K. Philippe. Zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes, Thèse de doctorat (2011), pp 3-4
- [15] M. Clause. Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat (2008).
- [16] BONNELYE V., MOLES J., 2004. Engineer in Degremont, Paris. Interview on 07/12/2004.

- [17] Guojie Zhang et al. Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO₂ reforming of CH₄. *Journal of Colloid and Interface Science* 433(2014)149–155.
- [18] W. HASSLER Chemical Publishing compagny, Inc, New York 1974
- [19] -P.L. Walker, P.A.Thrower, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York 16 (1981)1–146.
- [20] HERAULT S., 2004. Ministère de la Santé, Montpellier. Interview on 25/11/2004.
- [21] www.chimie-analytique.wikibis.com
- [22] MAROUF A, *Mémento technique à l'usage des biologistes et des biochimistes*, 09-2013
- [23] L'Éosine comme colorant nucléaire en Botanique et comme substitut économique du Carmin en Zoologie sur *MicrOscOpies*. Consulté le 6 mai 2010
- [24] US - California Permissible Exposure Limits for Chemical Contaminants
- [25] R. Boudia, *Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : Naturel et active*, thèse de Doctorat, Univ de Sidi Bel Abbas 2021.
- [26] PREVOST V. Fiche technique de TP. Spectrophotométrie UV-Visible ; Lycée Hoche. Versailles, France. (2009).
- [27] Yunjiang Yu, Haibo Chena, Xin Hua, Chen Wang, Chenyin Dong, Dongli Xie, Shihui Tan, Mingdeng Xiang and Hui Li (2022) - A review of the reproductive toxicity of environmental contaminants in *Caenorhabditis elegans*. *Hygiene and Environmental Health Advances*, Vol. 3, pp: <https://doi.org/10.1016/j.heha.2022.100007> .