



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية
الشعبية

People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس -
مستغانم

Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



N° d'ordre : M2...../GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie chimique

Thème

Elimination d'un polluant par deux charbons actifs

Préparé à partir d'un déchet végétal

Présenté par

- 1- REZIGA NOR EL IMANE
- 2- HAMMOU DALILA

Soutenu le/...../ 2022 devant le jury composé de :

Présidente :	S. ATTOUTI	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	N. DOUARA	MCB	Université de Mostaganem
Encadrante :	Z. BAHNES	MCB	ENS de Mostaganem

Année universitaire 2021 / 2022

Remerciements

Nous tenons à remercier avant tout « الله » le tout puissant qui nous a donné la santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem. Nous adressons le grand remerciement à notre encadrante : Dr.Z. BAHNES qui a proposée le thème de ce mémoire, Ainsi que pour son aide pour ses conseils, ses explications claires et son intérêt pour ce travail.

Nous tenons également à remercier les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de siéger à notre soutenance, tout particulièrement :

M^{me} S. ATTOUTI MCA à l'université de MOSTAGANEM pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Nous souhaitons exprimer notre gratitude à M^{me} N. DOUARA MCB à l'université de MOSTAGANEM pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'examiner et évaluer cette mémoire.

Un grand merci à tous les professeurs pour les efforts, fournis afin de nous assurer un bon enseignement, aussi pour leur aides et assistance durant notre cursus universitaire, sans oublier les ingénieurs et les techniciens de laboratoire du Département Génie des Procédé pour leur aide et leur disponibilité

Enfin, nous remercier, tous les amis et mes collègues, toutes les personnes qui nous ont encouragés et soutenus de près ou de loin dans le cadre de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*A **Mon père**, que d'Allah le garde pour moi, qu'i peut être fier et trouve ici le
résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider
à avancer dans la vie.*

*A **Ma Maman** qui m'a soutenue et encourager Durant ces années d'études,
qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A Mes très chères sœurs **Rania**, et **chaimaa** .*

*A Mes très chers frères, **Ahmed El Cherif** et **Yassine abdelamad**.*

*A Mes très chères amies **Dalila**, **Nora**, **Sabria** et **Houria**.*

*« Merci pour tous ce que vous avais fait pour moi .Je vous dédie ce travail avec
tous mes vœux de bonheur, de santé, et de réussite »*

Nor el imane

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon père

A ma mère

*Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui ma
poussé Ver le succès vous été toujours les plus important dans
ma vie.*

*A ma sœur **Hafssa***

*A mon frère **Abdelraouf***

*A Mon très chère amie **Nor El Imane, nora,sabria,houria***

Dalila

Sommaire

Introduction Générale.....	1
Chapitre I Études bibliographiques.....	3
I.1 Introduction.....	3
I.2 La pollution par les colorants.....	3
I.3 Généralité sur les colorants.....	4
I.3.1 Définition.....	4
I.3.2 Classification des colorants	5
I.3.3 Utilisation et application des colorants.....	7
I.3.4 Toxicité et impact environnemental.....	7
I.3.5 Méthodes des traitements des colorants	7
I.4 Adsorption	8
I.4.1 Définition d'adsorption	8
I.4.2 Différentes types d'adsorption	9
I.4.3 Les facteurs influençant l'adsorption	10
I.4.4 Capacité d'adsorption.....	11
I.4.5 Modèles cinétiques d'adsorption	12
I.4.6 Classification des isothermes d'adsorption	14
I.4.7 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	15
I.4.8 Études thermodynamiques de l'adsorption	17
I.5 Les adsorbants.....	18
I.5.1 Généralité sur le charbon actif	19
I.5.2 Classification de charbon actif.....	19

Chapitre II Procédure expérimentale et résultats	21
II.1 Introduction.....	21
II.2 La molécule étudiée.....	21
II.2.1 Propriétés de violet de méthyle.....	22
II.2.2 Utilisation du VM2B	22
II.2.3 Toxicité du VM2B	23
II.3 Le spectrophotomètre UV-visible	23
II.3.1 La loi de Beer-Lambert	23
II.4 L'établissement la courbe d'étalonnage du VM2B	24
II.5 Adsorption de violet de méthyle 2B.....	25
II.5.1 Effet de pH.....	25
II.5.2 Cinétique d'adsorption	27
II.5.3 Isotherme d'adsorption du violet de méthyle 2B	34
II.5.4 Etude thermodynamique d'adsorption	37
Conclusion Générale	39

Liste des figures

Figure I-1 : Représentation particulière de l'adsorption.	8
Figure I-2 : représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.	12
Figure I-3 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre	13
Figure I-4 : Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra-particule ...	14
Figure I-5 : Allures des isothermes d'adsorption selon Gille	15
Figure I-6 : modèle d'une monocouche.	16
Figure I-7 : Les Formes du charbon actif	20
Figure II-1 : Violet de méthyle 2B.....	22
Figure II-2 : courbe d'étalonnage du Violet de méthyle 2B.....	25
Figure II-3 : la quantité adsorbée en fonction de pH pour le charbon actif CA.....	26
Figure II-4 : la quantité adsorbée en fonction de pH pour le charbon actif CB	26
Figure II-5 : La quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour le CA.	28
Figure II-6 : La quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour le CB.	28
Figure II-7 : Cinétique de pseudo- premier ordre pour l'adsorption de VM2B par CA	30
Figure II-8 : Cinétique de pseudo- premier ordre pour l'adsorption de VM2B par CB.....	30
Figure II-9 : Cinétique de pseudo- deuxième ordre pour l'adsorption de VM2B par CA .	32
Figure II-10 : Cinétique de pseudo- deuxième ordre pour l'adsorption de VM2B par CB	32
Figure II-11 : Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de VM2B par CA	33
Figure II-12 : Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de VM2B par CB	34
Figure II-13 : Isothermes d'adsorption du VM2B sur les deux adsorbants.....	35
Figure II-14 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM 2B	36
Figure II-15 : Isotherme d'Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de VM 2B.	37
Figure II-16 : Evolution de Ln (Kd) en fonction de 1/T pour l'adsorption de VM 2B	38

Liste des tableaux

Tableau I-1 : principaux groupes chromophores et auxochromes	4
Tableau I-2 : les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile .	5
Tableau I-3 : classification chimique des colorants.	6
Tableau I-4 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique	9
Tableau II-1 : Représentation structure de la famille de violet du méthyle.....	21
Tableau II-2 : L'établissement de la courbe d'étalonnage de VM2B	24
Tableau II-3 : Effet du pH sur l'adsorption du Violet de méthyle 2B	26
Tableau II-4 : La quantité adsorbée de VM2B en fonction du temps de contact.	27
Tableau II-5 : Paramètres de la cinétique du pseudo première ordre d'adsorption de VM2B	29
Tableau II-6 : Paramètres de la cinétique du pseudo deuxième ordre d'adsorption de VM2B.....	31
Tableau II-7 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire d'adsorption de VM2B.....	33
Tableau II-8 : Paramètres de Freundlich & Langmuir d'adsorption du VM 2B	36
Tableau II-9 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du VM 2B	38

Introduction Générale

Le développement de l'humanité, de la science et de la technologie dans notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1].

L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [2,3] donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique-chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en colorant à partir de solution. Parmi ces matériaux les charbons actifs qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption et une importante surface spécifique [4].

Introduction Générale

L'objectif de cette étude est l'adsorption du violet de méthyle 2B sur deux charbons actifs ,
Ce mémoire est comprend deux chapitres :

- ✓ Le premier chapitre de cette mémoire présente une étude bibliographique sur les colorants, le processus d'adsorption et le charbon actif.
- ✓ Le deuxième chapitre présente une étude expérimentale et les résultats de notre étude sur l'effet de paramètres influençant l'adsorption tels que, le pH, la température et le temps de contact et ainsi que le travail entrepris consiste en une étude cinétique, modélisation des isothermes et étude thermodynamique

Chapitre I

Études bibliographiques

I.1 Introduction

Depuis toujours et quel que soit le degré de développement de la société, l'eau a été la clé de tous les processus socio-économiques. Cependant, l'augmentation des activités agro-industrielles a engendré une menace grandissante sur la réserve planétaire en eau douce. En effet, les activités en question, génèrent une grande diversité de produits chimiques qui adhèrent le cycle de l'eau, mettant en péril notre fragile équilibre naturel. Souvent, les substances chimiques, contenues dans les eaux usées, sont difficiles à biodégrader et le manque, ou l'insuffisance de systèmes de traitement, mènent à leur accumulation dans l'écosystème [5].

Les polluants sont très nombreux et de nature diverse. Ils peuvent être des colorants issus de l'industrie textile, des métaux lourds, déchets pharmaceutiques, des produits phytosanitaires comme les pesticides...etc.

I.2 La pollution par les colorants

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement, parce qu'ils sont généralement des composés toxiques difficilement biodégradables [6].

Les colorants textiles sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [7].

I.3 Généralité sur les colorants

I.3.1 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit d'origine naturelle ou synthétique et capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelé chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes. [8].

✓ **Le chromophore** : est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles.

✓ **L'auxochrome** : est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support et peut améliorer la solubilité du colorant (tel que -COOH, -SO₃H...) [9].

Tableau I-1 : principaux groupes chromophores et auxochromes [10].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
<i>Azo (-N=N-)</i>	<i>Méthylamino (-NHCH₃)</i>
<i>Nitroso (-N=O)</i>	<i>Diméthylamino (-N(CH₃)₂)</i>
<i>Carbonyl (>C=O)</i>	<i>Hydroxyl (-OH)</i>
<i>Vinly ((-C=CH₂) ou méthine (>C=)</i>	<i>Alkoxy (-OR)</i>
<i>Nitro (-NO₂)</i>	<i>Amine primaire (-NH₂)</i>
<i>Thiocarbonyle (>C=S)</i>	<i>Groupements donateurs d'électrons (les métaux et les groupes alkyles)</i>

I.3.2 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique plus précisément de la nature des groupements chromophores (classification chimique) et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, matières plastiques, ect ...) et de la couleur qui dépend à son tour aux groupements auxochromes (classification tinctoriale) [11].

I.3.2.1 Classification tinctorial

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes mais 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. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [12].

Tableau I-2 : les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [12 ,13].

<i>Classe de colorant</i>	<i>Description</i>
<i>Acides</i>	Composés anioniques, hydrosolubles
<i>Basiques</i>	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
<i>Directs</i>	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
<i>Dispersé</i>	non hydrosoluble
<i>Réactifs</i>	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
<i>Soufrés</i>	Composés organiques contenant du soufre
<i>De Cuve</i>	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

I.3.2.2 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore

Tableau I-3 : classification chimique des colorants.

Colorants	Caractéristiques des colorants
azoïques	Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [6].
triphénylméthane	Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, leur utilisation ne se limite pas à l'industrie [14].
anthraquinoniques	Ils sont les plus importants après les colorants azoïques d'un point de vue commercial. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [14,15].
phtalocyanines	Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [15].
indigoïdes	Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [16, 17,11].
xanthènes	Ces colorants sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine. Ces colorants ont une propriété à fluorescer. Moins utilisés en tant que teinture, ils sont utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [18,19].
nitrés et nitrosés	Ces composés constituent une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne, ils sont actuellement utilisés grâce à leur coût modéré. Leur structure moléculaire, se caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [20].

I.3.3 Utilisation et application des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papier : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie [11].

I.3.4 Toxicité et impact environnemental

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg. L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [21]. Le déversement direct de ces effluents chargés en colorants dans l'environnement induit apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, les odeurs pestilentielles, la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques

I.3.5 Méthodes des traitements des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés :

I.3.5.1 Méthode chimique

- ❖ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl , H_2O_2),
- ❖ Méthode complexométrique,
- ❖ Réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),
- ❖ Résine échangeuse d'ions,

I.3.5.2 Méthode biologique

- ❖ Traitement aérobie,
- ❖ Traitement anaérobie,

I.3.5.3 Méthode physique

- ❖ Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- ❖ Osmose inverse, filtration sur membrane,
- ❖ Incinération,
- ❖ Adsorption,

I.4 Adsorption

I.4.1 Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [22].

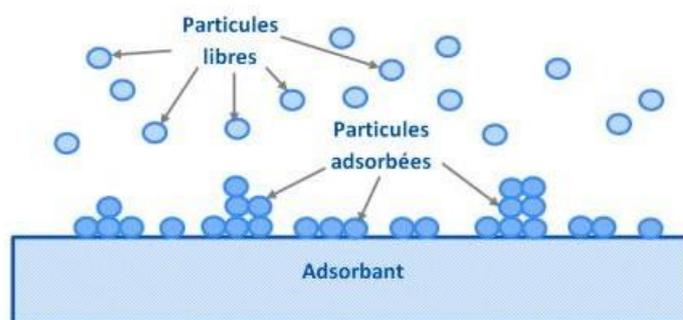


Figure I-1 : Représentation particulaire de l'adsorption.

I.4.2 Différents types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mise en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [23, 24].

Tableau I-4 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [25]

Paramètre	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	Vander Waals	Covalente
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

I.4.2.1 L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [25]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. [20,26].

I.4.2.2 L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [25]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [27]. La physisorption est rapide et réversible [20].

I.4.3 Les facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

I.4.3.1 Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée [28]. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

I.4.3.2 Nature de l'adsorbat

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne) [29].

I.4.3.3 La température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques. [30]

I.4.3.4 pH

Le pH a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [31].

I.4.4 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbât (tailles des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...). [32]

$$Q = (C_0 - C_{eq}) \cdot \frac{V}{m} \quad \text{Eq. I-1}$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹).

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L⁻¹) à t = 0.

C_{eq} : Concentration du colorant à l'équilibre dans la solution (mg.L⁻¹)

V : Volume de la solution (litre)

m : Masse de l'adsorbant (g).

I.4.5 Modèles cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'une adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible, parmi ces modèles, on retient :

I.4.5.1 Modèle de la cinétique du pseudo première ordre (modèle Lagergren)

Le modèle cinétique du pseudo première ordre exprimée par la relation suivante [33] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 \cdot (Q_{eq} - Q_t) \quad \text{Eq. I-2}$$

K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre.

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

Q_{eq} : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (2) donne :

$$\text{Log} (Q_{eq} - Q_t) = \text{Log} Q_{eq} - (k_1/2.303) \cdot t \quad \text{Eq. I-3}$$

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\text{Log} (Q_{eq} - Q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite de pente égale à $K_1/2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\text{Log}(Q_{eq})$, comme montré la Figure I.2

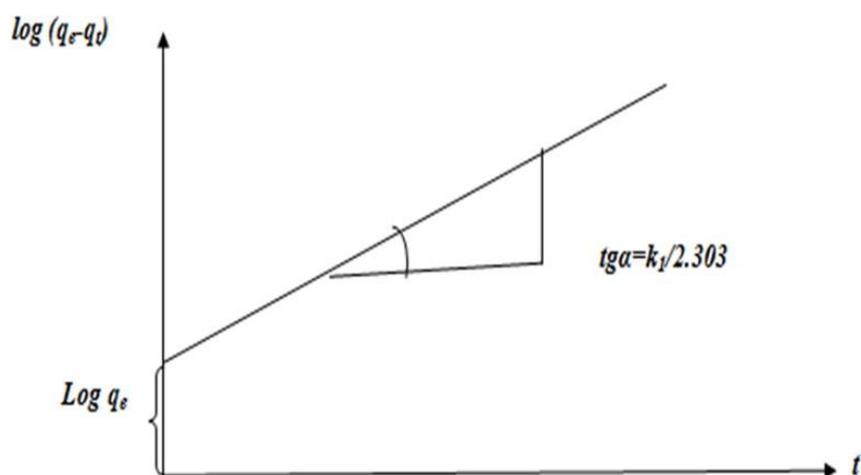


Figure I-2 : représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

I.4.5.2 Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. [33]

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_{eq} - Q_t)^2 \quad \text{Eq. I-4}$$

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre ;

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

Q_{eq} : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (4) donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}^2} \cdot t \quad \text{Eq. I-5}$$

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps (t) donnera une droite de pente égale à $1/Q_{eq}^2$ et d'ordonnée, à l'origine, égale à $1/k_2 Q_{eq}^2$. ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparent et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (Q_{eq}).

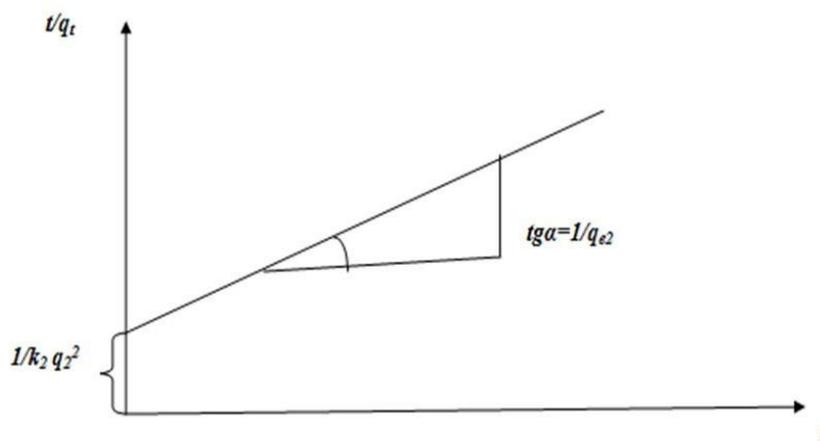


Figure I-3 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre

I.4.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le paramètre de vitesse de diffusion intra-particule est donné par l'équation suivante [34]:

$$Q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad \text{Eq. I-1}$$

Avec

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

C : ordonnée à l'origine.

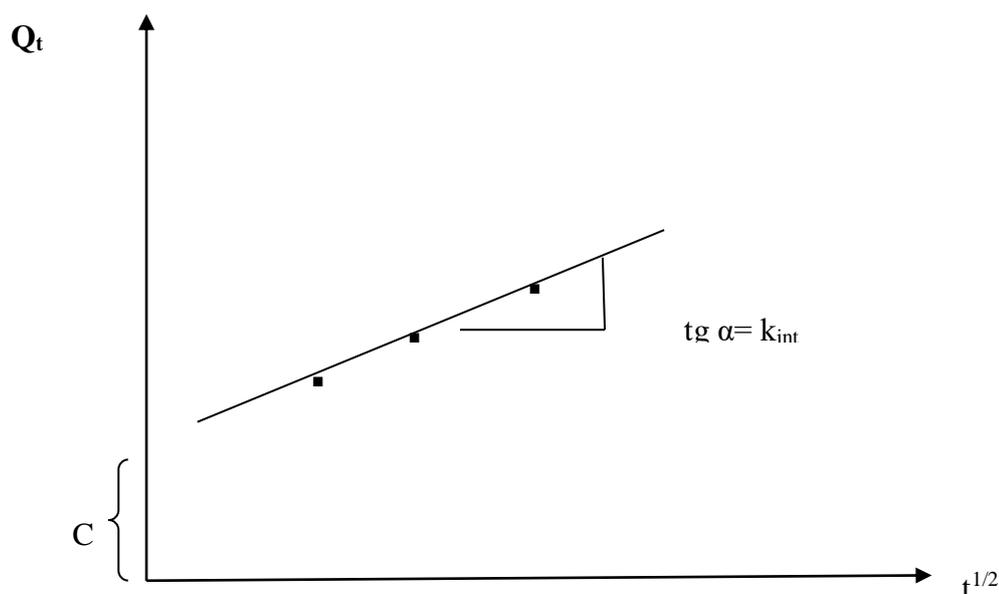


Figure I-4 : Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra-particule

I.4.6 Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité Q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable. A une température donnée, la quantité de molécules (adsorbat) adsorbée à l'équilibre s'exprime en nombre de mole ou en masse d'adsorbat par masse de solide [35]. Son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non [36].

Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée sont classés en quatre principales classes représentées dans la Figure I.5.

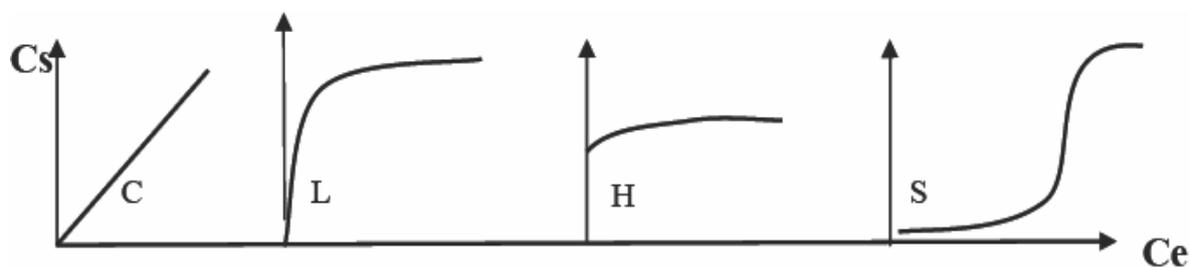


Figure I-5 : Allures des isothermes d'adsorption selon Gille [37]

La classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité constante au cours de l'adsorption [37]

La classe L : Les isothermes de classe L se rencontrent lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique. Ce type d'isotherme présente, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [37].

La classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [37].

La classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) [37].

I.4.7 Modélisation des isotherme d'adsorption

I.4.7.1 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique à deux paramètres (K_f et $1/n$), utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat [38].

Elle se présente sous la forme

$$Q_{eq} = K_f \cdot C_{eq}^{1/n} \quad \text{Eq. I-7}$$

K_f : constante de Freundlich.

n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit.

C_{eq} : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption.

La forme linéaire de cette équation $\log Q_{eq} = \log K_f + 1/n \log C_{eq}$ permet la détermination de K_f et de $1/n$ en représentant :

$$\text{Log } Q_{eq} = f(\text{log } (C_{eq})) \quad \text{Eq. I-8}$$

I.4.7.2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir représente bien les isothermes d'adsorption de type I. Il est appliqué pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogène [39] et est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est uniforme,
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support,
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée,
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution (une énergie d'adsorption constante),
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,

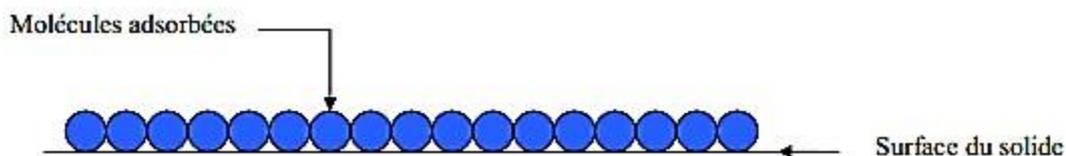


Figure I-6 : modèle d'une monocouche. [40]

Cette isotherme est représentée par la relation :

$$Q_{eq} = Q_m \frac{K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad \text{Eq. I-9}$$

Avec :

C_{eq} : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_{eq} : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption

La forme linéaire de l'isotherme de LANGMUIR est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad \text{Eq. I-10}$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_{eq}/Q_{eq} = f(C_{eq})$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(Q_m \cdot K_L)$

I.4.8 Etudes thermodynamique de l'adsorption

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique et l'équation de Van't Hoff. [41,42].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{Eq. I-11}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{Eq. I-12}$$

$$\text{Ln}k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq. I-13}$$

$$K_d = Q_e / C_e \quad \text{Eq. I-14}$$

Avec :

K_c : La constante d'équilibre K ;

T : température (K) ;

R : La constante des gaz parfait (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹).

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

ΔG° : l'enthalpie libre (kJ.mole⁻¹) ;

ΔH° : variation de l'enthalpie (kJ.mole⁻¹) ;

ΔS° : variation de l'entropie (kJ.mol⁻¹.K⁻¹) ;

I.5 Les adsorbants

Tous les solides agissants comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature minérale: argile, bauxite, alumine et gel de silice soit d'origine organique (noir animal, charbons végétaux, résine synthétique) [43]. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but l'augmenter la porosité [44].

Dans la pratique, il surprenant de constater que cinq types d'adsorbants seulement sont le plus couramment utilisés : le charbon active (appelé aussi charbon actif), les zéolites, le gel de silice, l'argile et l'alumine activées [45].

I.5.1 Généralité sur le charbon actif

Les charbons actifs sont d'origines végétales et animales. Ils ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle et agricole de l'homme. Les charbons actifs ont un pouvoir adsorbant très élevé et ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération des solvants volatiles, la fixation des colorants et le traitement des gaz. [22]

I.5.2 Classification de charbon actif

Les charbons actifs sont des produits complexes, d'où la difficulté de les classer selon leurs comportements, leurs propriétés ou leurs caractéristiques surfaciques. Le seul paramètre qui peut donner une idée de la qualité des charbons actifs est leur capacité d'adsorption qui, à son tour, dépend de la nature et de la taille des pores. Les charbons actifs sont donc classés selon la taille de leurs particules; les plus représentés sont ceux en poudres, en grains et de forme sphérique [46].

I.5.2.1 Charbon actif en poudre (CAP)

Ils ont une granulométrie très fine (inférieure à 100 μm) avec un diamètre moyen compris entre 15 et 25 μm . Ils présentent une grande surface spécifique et se caractérisent par une très grande vitesse d'adsorption. Ils sont utilisés de préférence pour l'adsorption en phase liquide. [46]

I.5.2.2 Charbon actif en grain(CAG)

Les charbons actifs peuvent aussi se trouver sous forme de grains avec un diamètre supérieur à 1 mm. Ils possèdent une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Cependant les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une prédominance dans les processus d'adsorption et le mécanisme d'adsorption est beaucoup plus lent que dans le cas d'un charbon actif en poudre [47].

I.5.2.3 Charbon actif en extrudé

Le charbon extrudé est de forme cylindrique avec diamètres allant de 0.8 mm a 5mm. Il est principalement utilisé pour des application en phase gazeuse a cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [48] .



Figure I-7 : Les Formes du charbon actif [49]

Chapitre II

Procédure expérimentale et résultats

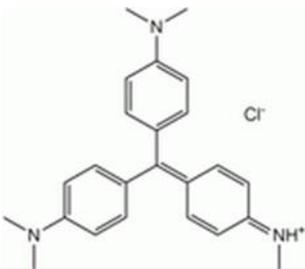
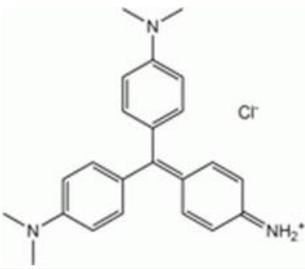
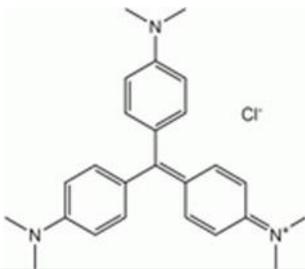
II.1 Introduction

Dans cette étude nous avons choisi charbon actif A (CA) et charbon actif B (CB) qui sont préparés à partir d'un déchet végétal et utilisés avec succès comme adsorbant pour l'élimination du colorant de violet de méthyle 2B. Le but de ce chapitre est de présenter les différents aspects pratiques de notre étude et le mode opératoire suivis d'une étude d'adsorption et les résultats obtenus.

II.2 La molécule étudiée

Le nom violet de gentiane est le nom commun donné au le violet de méthyle 2B. Il est une famille de composés organique de la famille des triphénylméthanés. On compte principalement trois composés dans cette famille, les violets de méthyle 2B, 6B et 10B, dont la seule différence structurale est un groupe méthyle supplémentaire sur le groupe imine par rapport au précédent, qui change légèrement sa couleur.

Tableau II-1 : Représentation structure de la famille de violet du méthyle

Nom	Violet de méthyle 2B	Violet de méthyle 6B	Violet de méthyle 10B
Structure			
Formule	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	$C_{23}H_{28}N_3Cl$	$C_{25}H_{30}N_3Cl$

Le violet de méthyle 2B (VM2B), un colorant basique, est un solide vert foncé et se dissout dans l'eau pour donner une couleur violette intense. La structure de MV2B est représentée sur la Figure II.1 [50].



Figure II-1 : Violet de méthyle 2B.

II.2.1 Propriétés de violet de méthyle

- **Nom** : Methyl violet 2B, N-(4- (bis(4(diméthylamino) phenyl)méthylène) cyclohexa-2,5-dien-1- ylidène) méthanaminium chloride.[50]
- **Formule**: $C_{24}H_{28}N_3Cl$.
- **Masse molaire**: 394 g/ mol.
- **Longueur d'onde** : 586 nm
- **Solubilité** : Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et non soluble dans le xylène.

II.2.2 Utilisation du VM2B

Ce colorant est utilisé dans les domaines de peintures, textiles (comme le coton et la soie) et l'encre d'impression [50]. Il est utilisé aussi comme indicateurs de pH (jaune à violet avec la transition à un pH =1,6) [51].

Le VM2B a de larges applications comme colorant dans l'industrie alimentaire ou les produits cosmétiques, par exemple E127 (érythrosine), E131 (brevet bleu V), E133 (bleu brillant FCF),E142 (vert S) [51].

En microbiologie, il est l'ingrédient actif dans la tache de Gram, utilisée pour classer les bactéries [52], le violet de gentiane a une action antifongique, antimycosique et aussi antiseptique dans notre corps.

II.2.3 Toxicité du VM2B

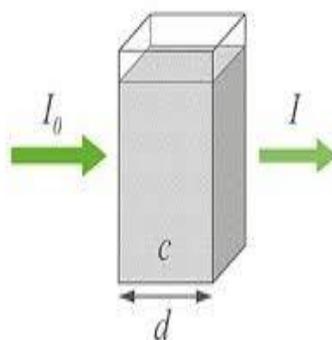
Cependant, VM2B pourrait être toxique pour l'être humain [51], car il peut causer des sévères irritations de la peau, des voies respiratoires, tractus gastro-intestinal et des irritations des yeux [52]. A cause de sa couleur intense, même une petite quantité de Violet de méthyle 2B dans l'eau produirait une coloration notable.

II.3 Le spectrophotomètre UV-visible

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, en solution. La méthode repose sur la loi de BEER-LAMBER

II.3.1 La loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et l l'épaisseur de la cuve.



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

$$A = \log (I_0/I) = \log (1/T) = K C \ell \quad \text{Eq. II-1}$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité du composé.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I₀: intensité massique du composé dosé.

K : coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ : épaisseur de la cuve.

II.4 L'établissement la courbe d'étalonnage du VM2B

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). L'étalonnage du spectrophotomètre se fait par une méthode simple, qui consiste d'abord à partir de la solution de concentration donnée, de laquelle nous préparons par dilution successives, une série de solution de concentration bien déterminées.

Celles-ci sont, par suite, analysées dans le domaine du visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de $\lambda_{\max} = 586\text{nm}$, qui a été déterminée par balayage.

Tableau II-2 : L'établissement de la courbe d'étalonnage de VM2B

C (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ABS	0	0,12	0,214	0,332	0,455	0,567	0,682	0,807	0,906	0,981

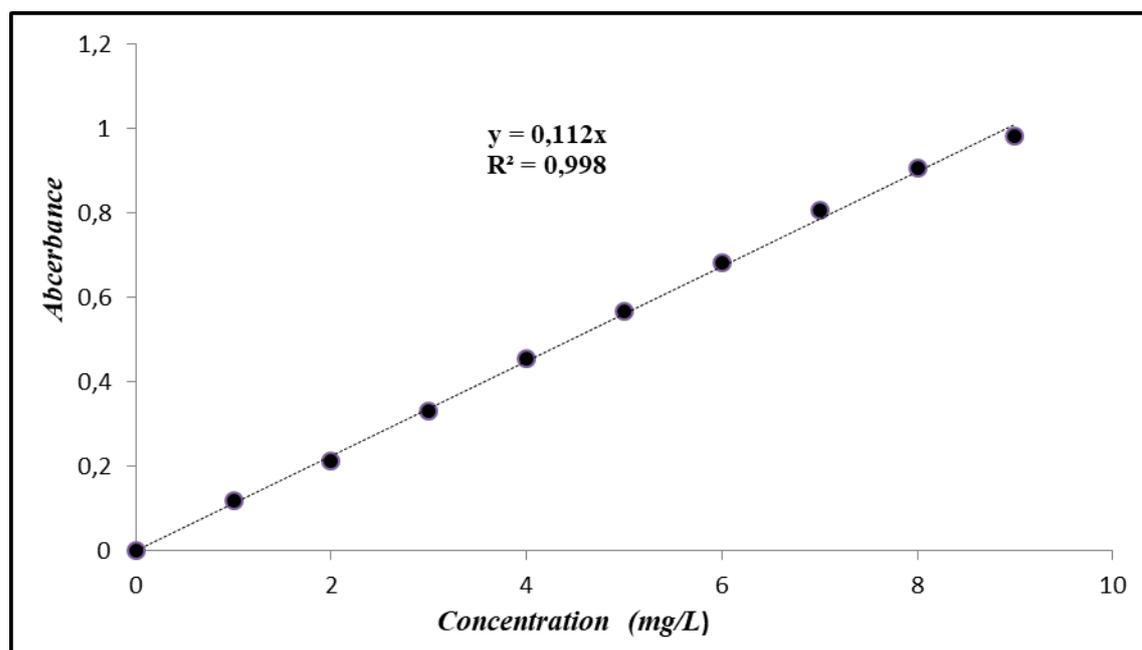


Figure II-2 : courbe d'étalonnage du Violet de méthyle 2B.

II.5 Adsorption de violet de méthyle 2B

II.5.1 Effet de pH

Le pH est un rôle important dans le processus d'adsorption car plusieurs d'études ont montré qu'il est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques.

Dans une série des béchers, nous avons introduit 20 mL de solution de VM2B de concentration $C=200$ mg/L, on ajusté les valeurs de pH 3, 5, 7 et 9 avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique de concentration (0,1N) aux quelles nous avons ajouté une masse de 0,02 g de charbon actif CA ou bien CB respectivement.

Le mélange est agité pendant 4 heures, puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie. Les résultats sont mentionnés dans le tableau II.3 et représenté sur les figures II.3 et II.4

Tableau II-3 : Effet du pH sur l'adsorption du Violet de méthyle 2B

pH		3	5	7	9
Q (mg/g)	CA	189,64	185,09	191,79	187,95
	CB	25,89	29,24	57,81	47,10

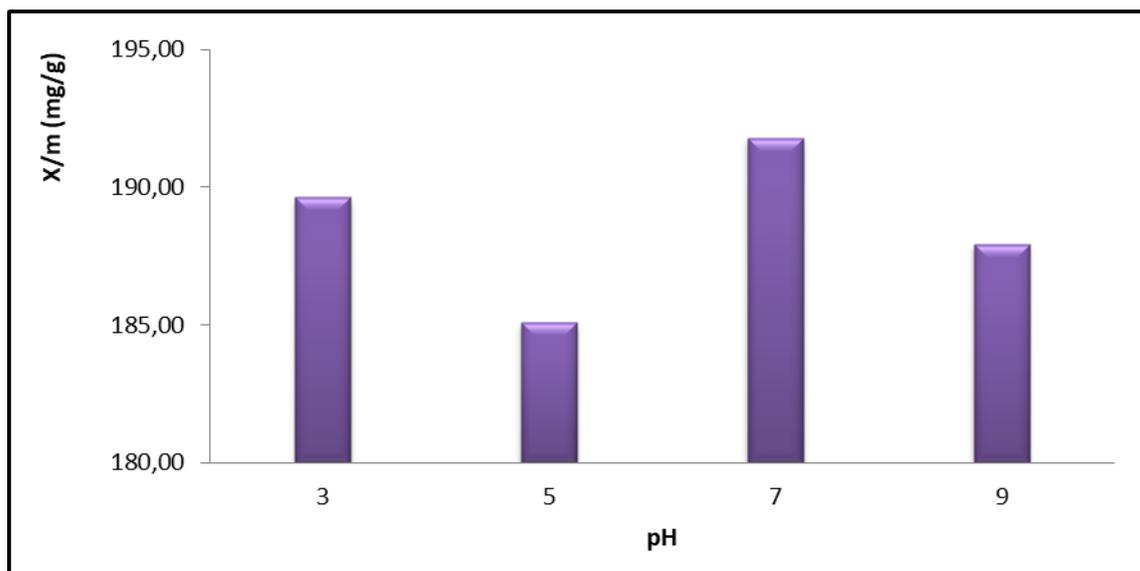


Figure II-3 : la quantité adsorbée en fonction de pH pour le charbon actif CA

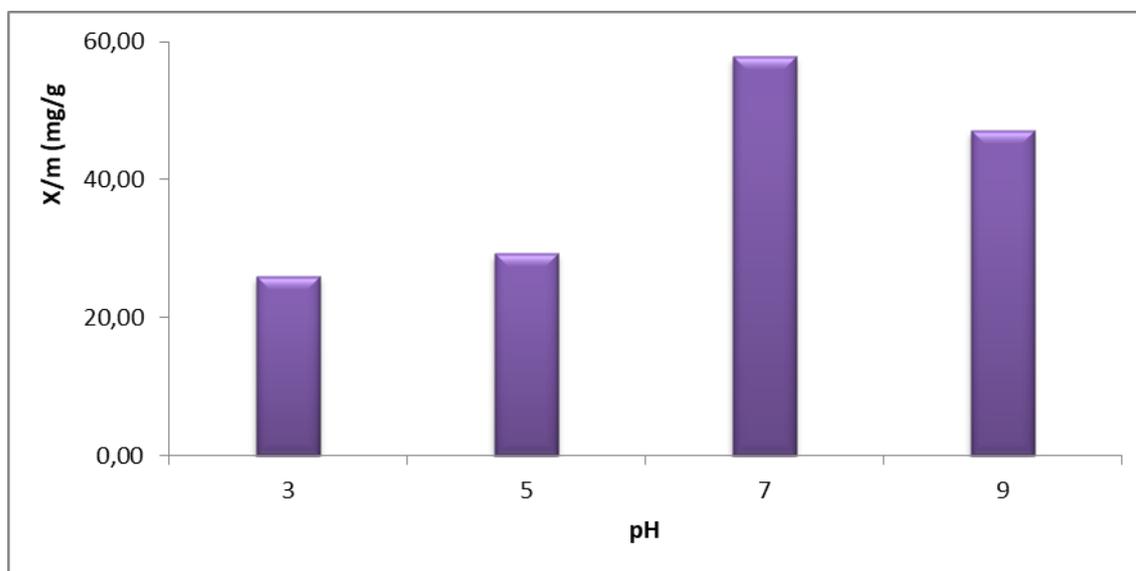


Figure II-4 : la quantité adsorbée en fonction de pH pour le charbon actif CB

D'après ces figures, La quantité adsorbée de colorant est le plus élevé pour un pH = 7 pour le charbon actif CA et CB, C'est à cette valeur de pH nous avons établie la cinétique d'adsorption.

II.5.2 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution, en fonction du temps de contact [53]. Afin d'établir le temps d contact à l'équilibre, nous avons préparé deux solutions de concentrations 150 mg/L et 200 mg/L et suivi la procédure suivante :

- Dans une série des béchers, on a introduit successivement une masse constante de deux charbon actif CA et CB respectivement $m=0,02$ g est ajoutée à $V=20$ mL de la solution du VM2B de la concentration préparée, sont ajustés à un pH=7.
- Les mélanges obtenus, sont agitée à des temps de contact de 5 jusqu'à 240 minutes, puis centrifugé et analysée par spectrophotométrie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.4 et représenté graphiquement sur Les figure II.5, II. 6.

Tableau II-4 : La quantité adsorbée de VM2B en fonction du temps de contact.

<i>Charbon actif CA</i>										
t (min)		5	10	20	30	40	60	120	180	240
Q_t	150	94 ,46	97,50	109,64	118,48	122,68	133,84	145,74	148,79	149,45
	200	101,07	99,29	120,36	126,61	133,21	155,98	185,62	193,57	199,18
<i>Charbon actif CB</i>										
t (min)		5	10	15	20	25	30	40	60	120
Q_t	150	23,884	31,920	37,277	40,848	41,518	46,652	44,420	43,750	41,518
	200	42,634	50,223	53,795	55,357	56,920	57,813	59,152	54,688	62,054

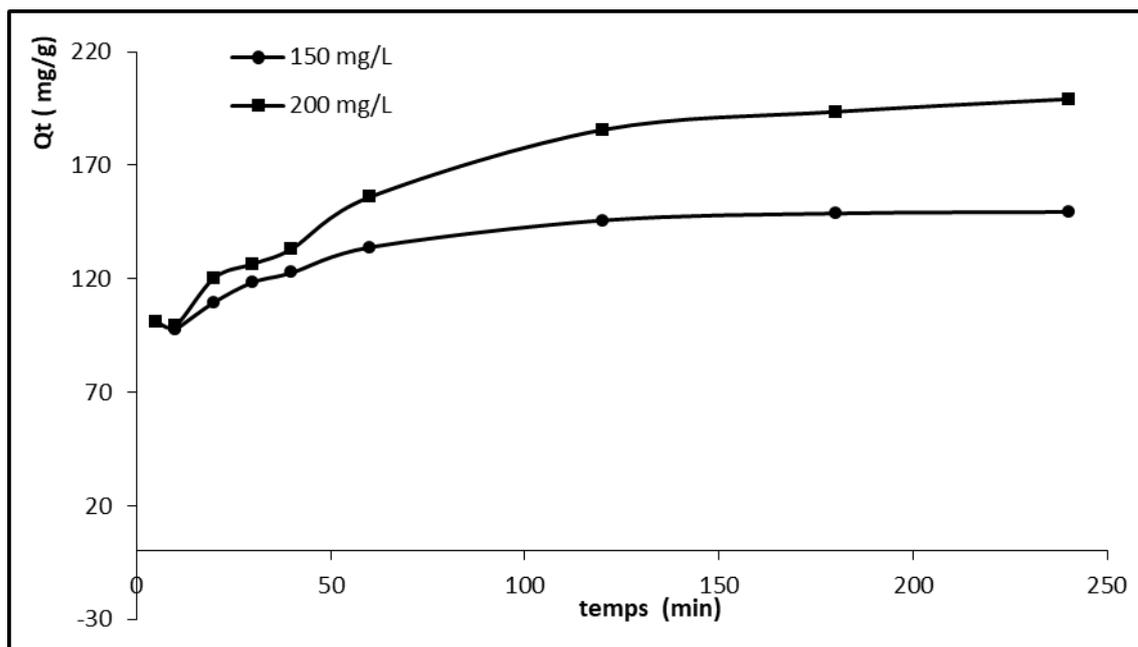


Figure II-5 : La quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour le CA.

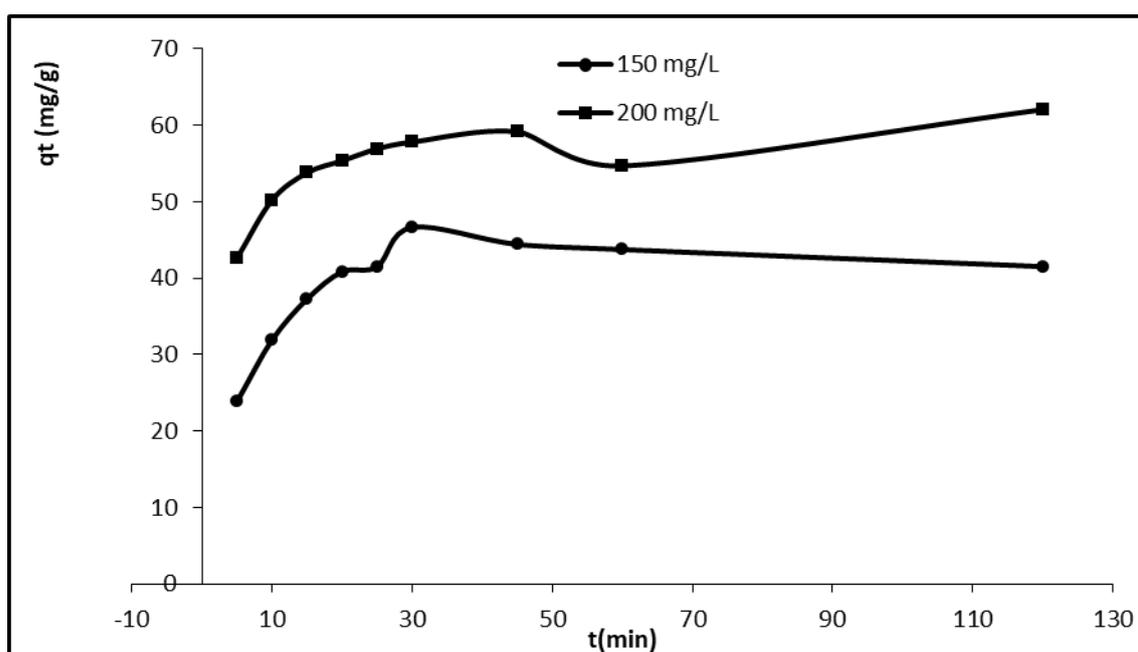


Figure II-6 : La quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour le CB.

La figure II.5 montre que le temps a une influence sur l'adsorption du VM2B par le charbon actif CA. Nous constatons que l'adsorption a été assez rapide dans les 120 premières minutes, puis a augmenté progressivement avec le temps de contact. Après 180 min de temps de contact, aucune variation évidente du colorant adsorbé n'a été observée et à la base de ces résultats 180 min ont été pris comme temps d'équilibre. D'après la figure II.6, le temps de contact de 30 min a été suffisant pour l'élimination de VM2B par le charbon actif CB.

Ces observations montrent que l'adsorption rapide au début peut être due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface de l'adsorbant. Un palier de saturation apparaît avec le temps qui indique l'atteinte d'équilibre. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [54]

II.5.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo première ordre

Dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_{eq} et la quantité Q_t adsorbée à cet instant. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.5 et représenté graphiquement sur les figures II.7 et II.8

Tableau II-5 : Paramètres de la cinétique du pseudo première ordre d'adsorption de VM2B

Adsorbant	<i>Modèle de pseudo-premier ordre</i>				
	Concentration (mg/L)	Q_{exp} (mg g ⁻¹)	Q_{cal} (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
CA	150	149,446	67,627	0,025	0,997
	200	199,179	116,280	0,017	0,995
CB	150	46,652	31,913	0,078	0,973
	200	57,813	30,661	0,136	0,987

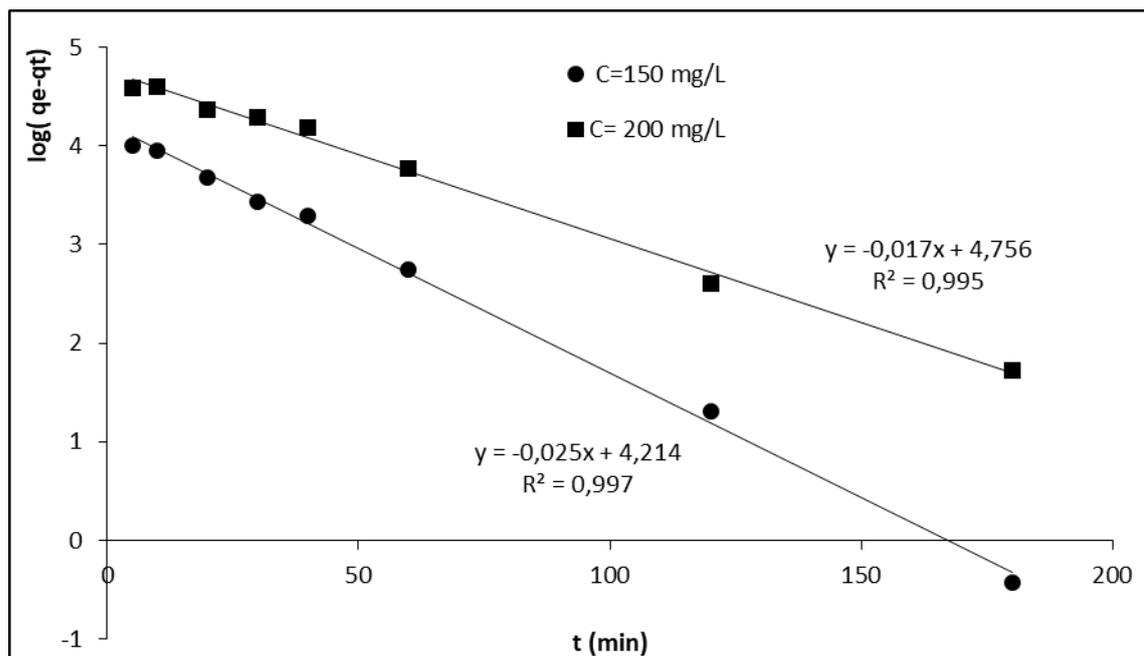


Figure II-7 : Cinétique de pseudo- premier ordre pour l'adsorption de VM2B par CA

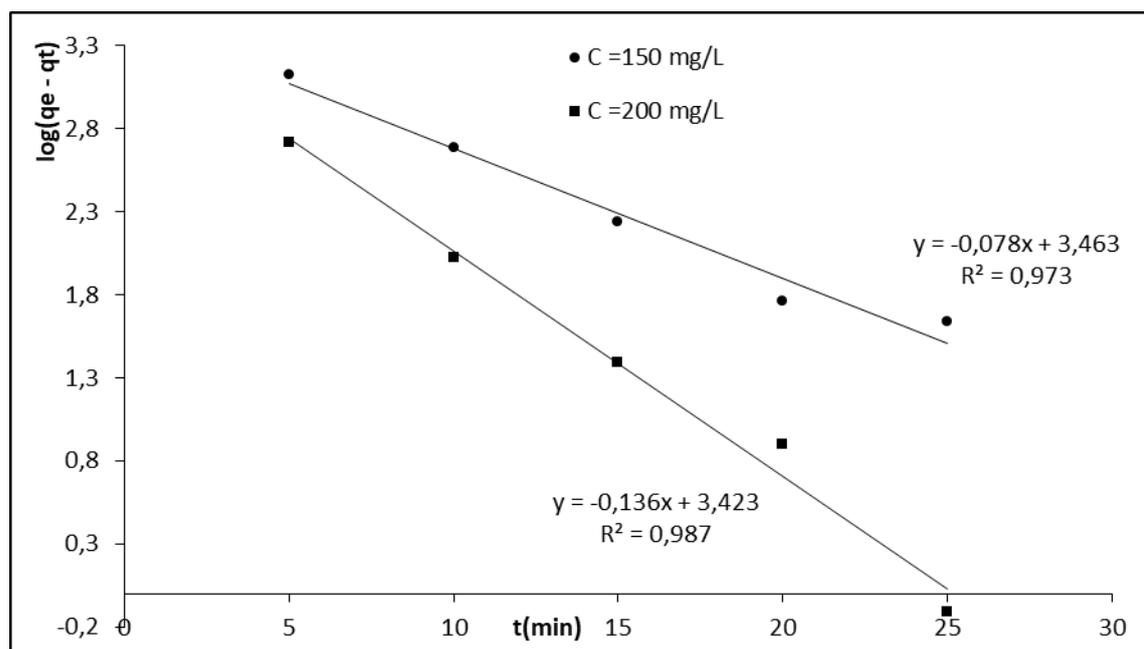


Figure II-8 : Cinétique de pseudo- premier ordre pour l'adsorption de VM2B par CB

D'après ces résultats, on remarque que l'application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de VM2B par les deux charbons actifs donne un coefficient de détermination (R^2) élevé, et que les quantités fixées par gramme de l'adsorbant calculée ne correspondent pas à celle trouvée expérimentalement. Donc l'adsorption de VM2B par les adsorbants (CA et CB) étudiés n'est pas un processus de pseudo-premier ordre

II.5.2.2 Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre.

La cinétique d'adsorption de VM2B sur les deux charbons actifs a été étudiée en appliquant le modèle de la cinétique de deuxième ordre. Les paramètres de l'équation de deuxième ordre obtenus sont regroupés dans le tableau II.6 et représenté graphiquement sur les figures II.9 et II.10.

Tableau II-6 : Paramètres de la cinétique du pseudo deuxième ordre d'adsorption de VM2B

Adsorbant	<i>Modèle de pseudo- deuxième ordre</i>				
	Concentration (mg/L)	$Q_{e_{exp}}$ (mg g ⁻¹)	$Q_{e_{cal}}$ (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
CA	150	149,446	166,666	0.00076	0.999
	200	199,179	200	0.00034	0.996
CB	150	46,652	55,56	0,00247	0,991
	200	57,813	62,5	0,00673	1,000

Les figures II.09 et II.10 montrent que les tracés de t/q_t en fonction de t donne une bonne droite avec des coefficients de détermination plus élevé et les valeurs de q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux pour ces deux concentrations [53]. On peut conclure que l'adsorption par CA et CB suivent bien le modèle du pseudo second ordre pour le polluant.

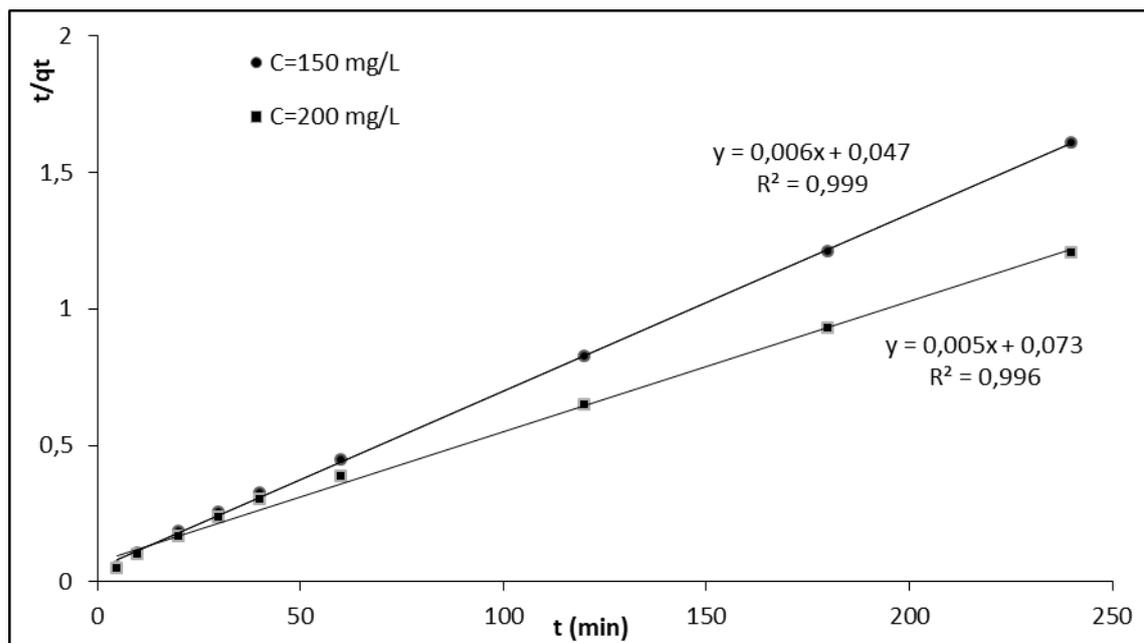


Figure II-9 : Cinétique de pseudo- deuxième ordre pour l'adsorption de VM2B par CA

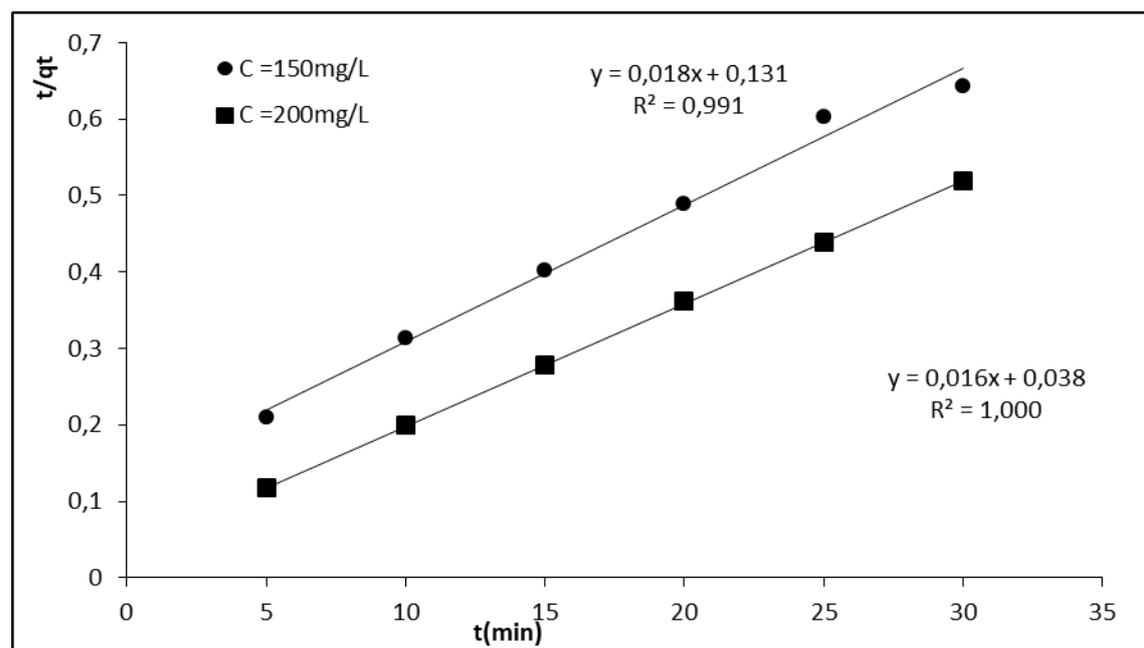


Figure II-10 : Cinétique de pseudo- deuxième ordre pour l'adsorption de VM2B par CB

II.5.2.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire

Les paramètres de vitesse de diffusion intra-particule pour les deux concentrations sont regroupés dans le tableau II.7 et représenté graphiquement sur les figures II.11 et II.12.

Tableau II-7 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire d'adsorption de VM2B.

Adsorbant	<i>Modèle de Diffusion intraparticulaire</i>			
	Concentration (mg/L)	K_{in} (mg/g min ^{1/2})	C (mg/g)	R ²
CA	150	4,388	90,734	0,907
	200	8,252	82,580	0,961
CB	150	6,635	10,233	0,975
	200	4.425	34,524	0,927

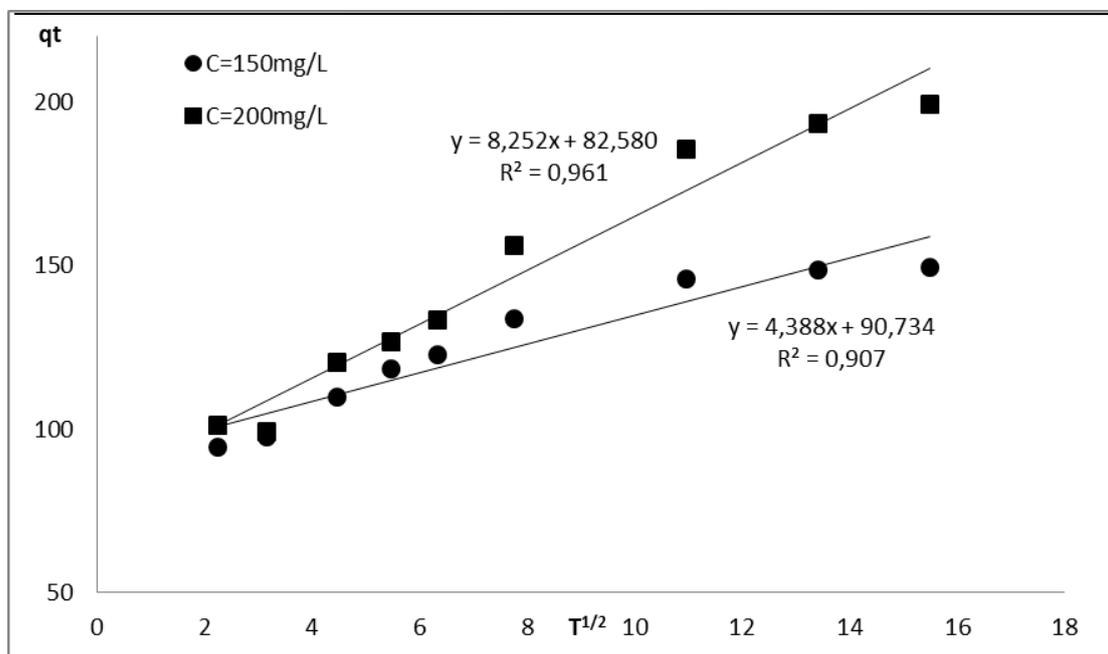


Figure II-11 : Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de VM2B par CA

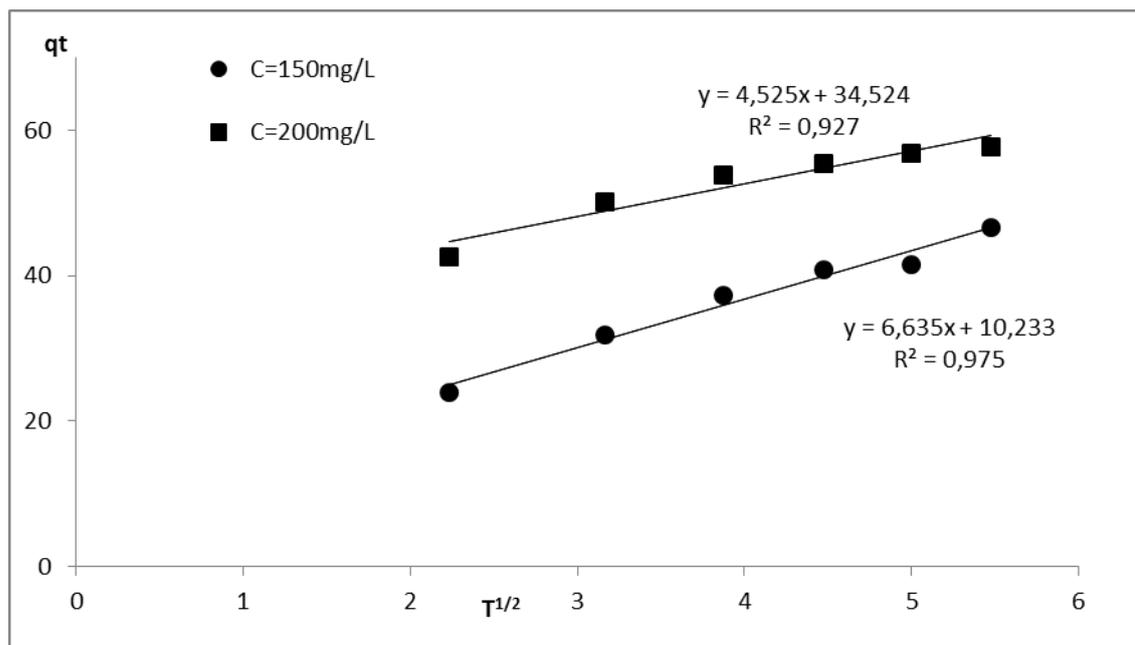


Figure II-12 : Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de VM2B par CB

D'après les résultats présentés sur les figures II.11 et II.12 nous avons observé une droite ne passe pas par l'origine. Cela montre que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape de contrôle.

II.5.3 Isotherme d'adsorption du violet de méthyle 2B

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre de thermodynamique entre adsorbant, adsorbat. Il caractérise le processus d'adsorption, et exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant x/m (exprimée mg /g) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L) à une température fixée.

Dans une série de béchers, on introduit successivement une masse de 0,02 g de charbon actif qui est mise en contact avec 20 mL de la solution de concentration initiale connue, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé à une température de 25° C.

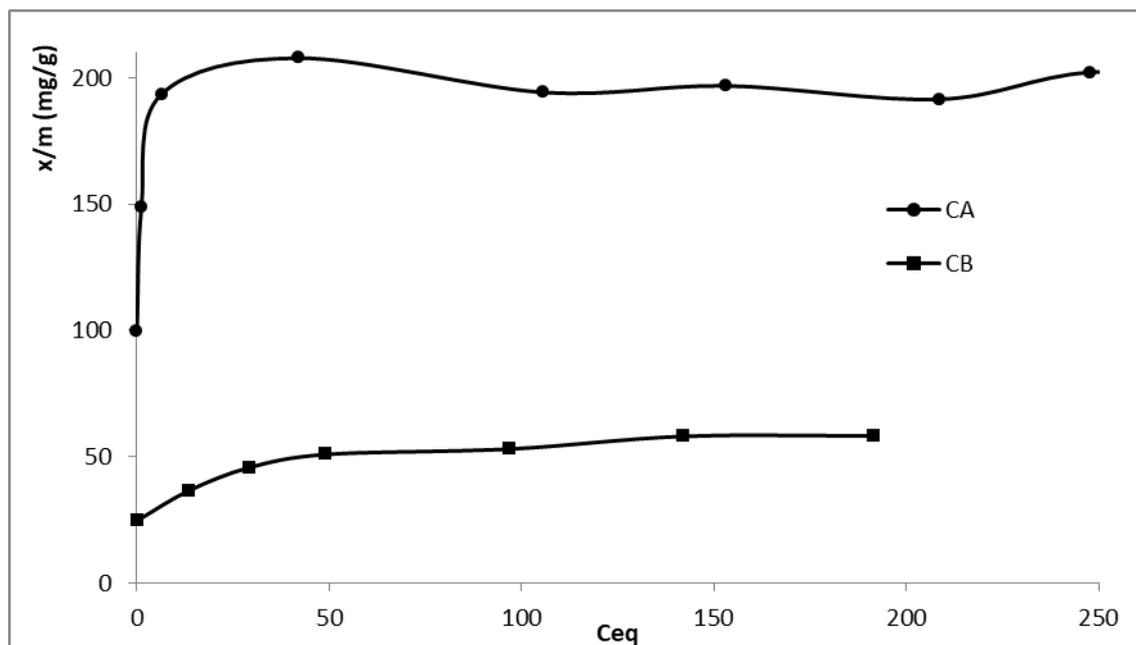


Figure II-13 : Isothermes d'adsorption du VM2B sur les deux adsorbants

La figure **II.13** montre que l'isotherme d'adsorption du VM2B présente une allure classique d'isotherme de type H selon la classification de Giles pour les deux adsorbants. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant à faibles concentrations. Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant et atteint un palier correspondant à une capacité d'adsorption maximale.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich qui sont largement utilisés. Les paramètres obtenus des modèles isothermes à partir de régression linéaire sont tabulés dans les tableaux **II.8**, et représentés graphiquement sur les figures **II.14** et **II.15**

Tableau II-8 : Paramètres de Freundlich & Langmuir d'adsorption du VM 2B

Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
CA	200	1.389	0,999	140,281	13,698	0,820
CB	60	0,144	0,997	29,376	7,692	0,966

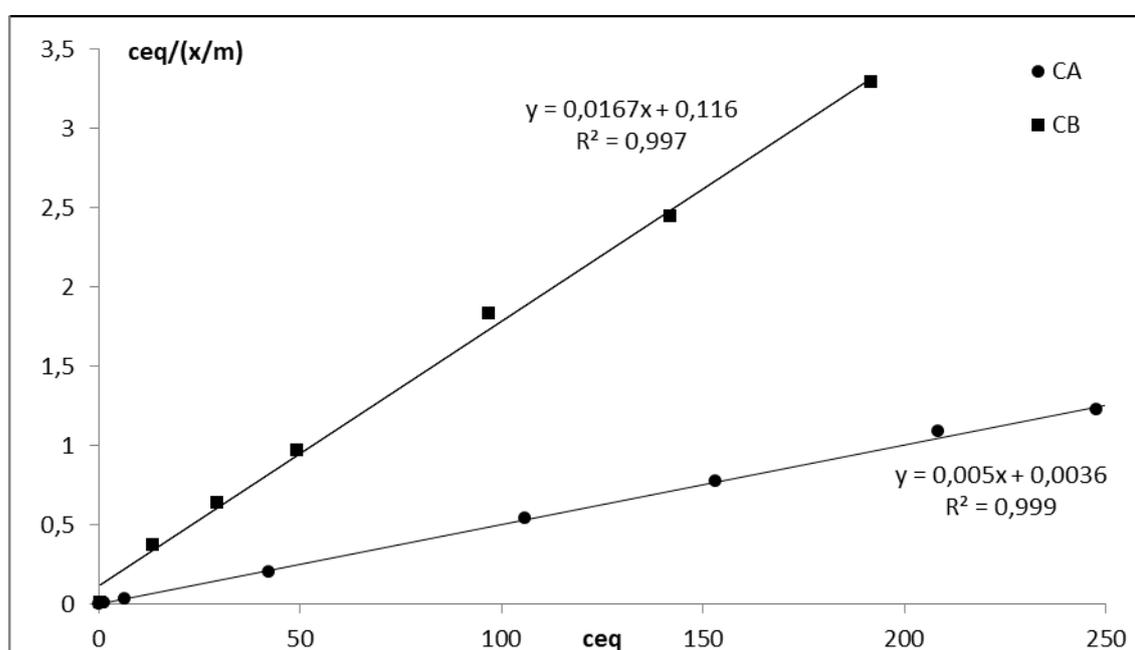


Figure II-14 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de VM 2B

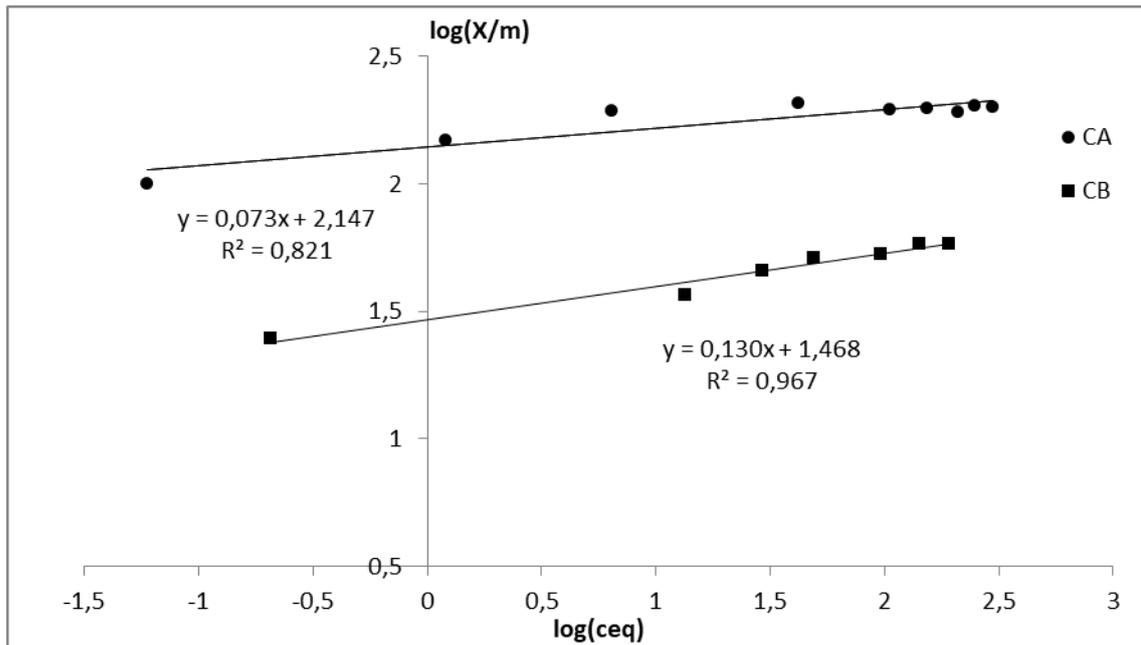


Figure II-15 : Isotherme d'Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de VM 2B.

D'après le tableau **II.8**, l'adsorption de colorant VM 2B obéit au modèle isotherme de Langmuir avec des coefficients de détermination ($R^2 > 0,99$) pour les deux adsorbants étudiés, les capacités d'adsorption du VM 2B par le **CA** et **CB** respectives obtenues sont 200 et 60 mg/g. Ceci veut dire que le charbon actif **CA** présente un meilleur potentiel d'adsorption pour VM 2B

Tous les coefficients de détermination (R^2) du modèle de Langmuir sont supérieurs à celles du modèle de Freundlich, indiquant que le modèle de Langmuir reproduit bien les données expérimentales [56].

II.5.4 Etude thermodynamique d'adsorption

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption, des flacons contenant une masse de 0,02 g de charbon actif et 20 ml de solution de VM 2B de concentration connue a $\text{pH} = 7$ sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de régler la température (25, 40 et 55 °C), l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie. Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau **II.9** et représentés sur la figure II.16.

Tableau II-9 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du VM 2B

Adsorbant	- ΔG (kJ/mol)			ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
	T= 298 K	T=313 K	T=328 K		
CA	11,932	17,393	22,143	89,611	0,341
CB	2,469	2,488	3,373	6,498	0,030

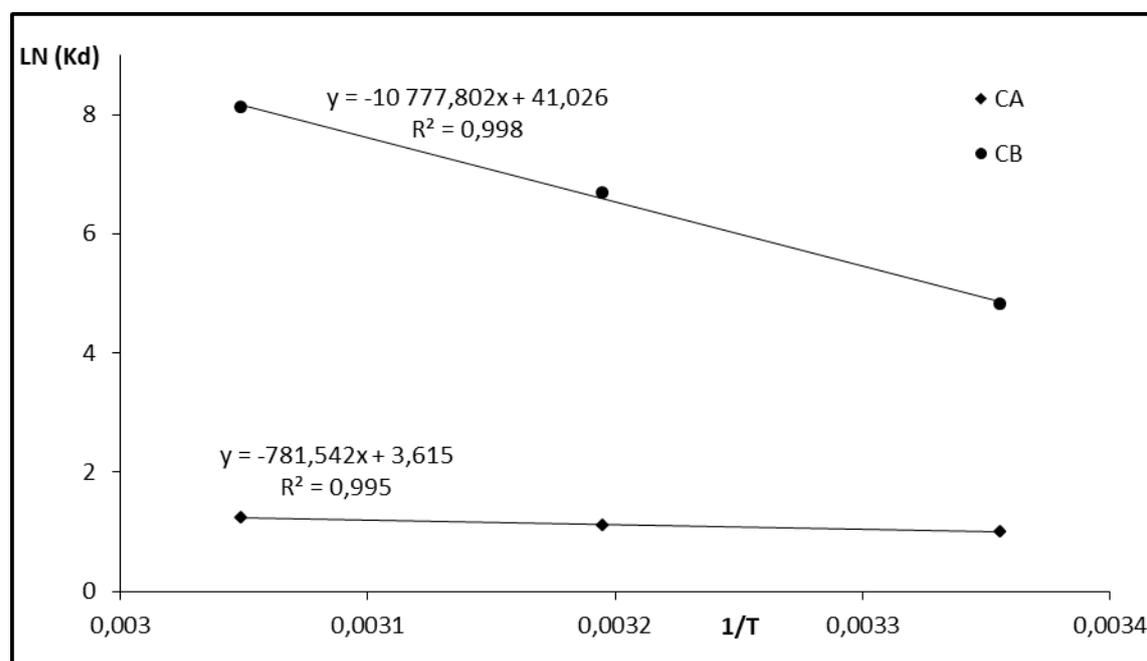


Figure II-16 : Evolution de Ln (Kd) en fonction de 1/T pour l'adsorption de VM 2B

D'après le tableau II.9, Les valeurs de ΔG° négatives démontrent une adsorption spontanée et thermodynamiquement favorable pour les deux charbons actif. Les valeurs positives de ΔH indiquent que l'adsorption de VM2B est endothermique [57]. La valeur positive de ΔS° est due à l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-liquide lors de l'adsorption de molécule de colorants sur le site actif de la surface adsorbant et ΔS° indique également une bonne affinité de VM 2B avec l'adsorbant.

Conclusion Générale

Cette présente étude avait pour objectif, l'application du deux charbons actifs préparé à partir d'un déchet végétal dans l'adsorption du colorant violet de méthyle 2B (VM2B), les études cinétiques, thermodynamiques et les isothermes d'adsorption ont été menés pour éclaircir le mode de fixation de ce colorant sur le matériau testé.

Les effets de quelques paramètres expérimentaux ont été étudiés lors de l'application de la technique d'adsorption. Le pH opératoire pour lequel l'adsorption du VM2B est maximale est $\text{pH}=7$ pour les deux charbons actifs avec un temps de contact d'équilibre de 180 min pour charbon actif A et 30 min pour charbon actif B.

A la base de ces paramètres établis, nous avons étudié les isothermes d'adsorption en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich. Nous avons constaté que le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption, avec un coefficient de détermination est $\geq 0,99$ et la capacité d'adsorption maximale de violet de méthyle 2B est de 200 mg/g pour le charbon actif A et 60 mg/g pour le charbon actif B.

La modélisation de la cinétique d'adsorption montre que le modèle de pseudo deuxième ordre est le mieux adapté pour décrire la cinétique d'adsorption pour les deux charbon actif, les paramètres thermodynamiques calculés tel que ΔG° , ΔH° et ΔS° ont montré que l'adsorption était spontanée et endothermique.

Enfin, notre étude permet de montrer que le charbon actif préparé présente une meilleure capacité d'adsorption, c'est pour cette raison il est recommandé dans toute opération de décoloration des eaux, autrement dit dans la purification des eaux usées

Références

- [1] V.K. GUPT, SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] E. FORGACS, T. CSERHATI, G. OROS. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [3] H.S. RAI, M.S. BHATTACHARYYA, J. SINGH, T.K. BANSAL, P.Vats , U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 (2005) 219–238.
- [4] ABBASSI. A, AKKOUDA. N, « élimination deux colorants de textile par un adsorbant naturel. », mémoire de master, université de Mostaganem, Algérie, (2017).
- [5] GOUARIR. B, « Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. », Mémoire de Magister, Université Constantine 1, Algérie.
- [6] BARKA. N, ASSABBANE. A, NOUNAH. A, ALBOURINE. A et AIT-ICHOU. Y, « Dégradation photo-catalytique de deux colorants separees et en mélange binaire par tio2-supporte. », Université Mentouri, Constantine, Algérie, sciences & technologie a - n°27 volume-b, juin. (2008), pp. 09-16.
- [7] NAIT MERZOUG. N, « Application des tiges de dattes dans l'adsorption des polluants organiques. », Mémoire de Magister, Université De Souk Ahras, Algérie, (2014).
- [8] LAMRI.N, « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. », Memoire Magister En Chimie Université Mentouri De Constantine, Algérie, (2010).
- [9] SOPHIE. D. R, WILLIAM. B, « Les colorants organiques utilisées en teinturerie : aspects physico-chimique. », Museum National D'histoire Naturelle. (2012)
- [10] HAMMAMIS, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels.» thèse doctorat, Université Paris-Est Institut Francilien des Sciences Appliquées, Université Tunis El Manar Faculté des Sciences de Tunis, (2008)
- [11] FEDDAL. I, « Contribution a l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de méthylène (bm), sur des matériaux argileux modifies. », Thèse Doctorat, Université Sidi Bel Abbès, Algérie, (2016).
- [12] DEMIRBAS. A, « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. », *Journal of Hazardous Materials* 167, (2009), p.1–9.
- [13] BENAMRAOUI. F, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture.», Mémoire De Magister Université de Sétif, Algérie, (2014).

Références bibliographique

- [14] OUBAGHA .N. « décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique.», Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie, (2011).
- [15] STOLTE. M, VIETH. M, ACTA ENDOSC. 31 (2), (2001), p.125–130
- [16] AL-QODAH, Z. « Adsorption of dyes shale oil ash. Water. », Res.34 (17), (2000), p.4295- 4303
- [17] MEENA, K; MISHRA, G.K; RAI, P.K; RAJAGOPAL, C; NAGAR, P.N. « Removal of heavy meal ions from aqueous solutions using carbon aeogel as an adsorbent. », J. Hazard. Mater. 122, (2005), p. 161–170.
- [18] BAGHRICHE. O, « Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. », Mémoire de Magistère, université Constantine, Algérie, (2005)
- [19] GALINDO. C, JACQUES. P, KALT. A.J, PHOTOCHEM. PHOHOTOBIOL, A. CHEM, 141, (2001), p. 47-56.
- [20] LAMRI. N, « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. », Memoire Magister En Chimie Université Mentouri De Constantine, Algérie, (2010).
- [21] H. ZOLLINGER, (1991), Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2 nd Ed, VCH.
- [22] DENDEN. R, CHIBANI. A, «Étude de l'adsorption du colorant azoïque Noir EriochromeT par charbon actif», Mémoire de Master, Université de Mostaganem, Algérie, (2021).
- [23] S. KENOUCHE, Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène, Notes de cours, Université de Biskra, Année universitaire, Algérie, (2016).
- [24] N. SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, University of Souk Ahras, Algérie, (2013).
- [25] R. CALVET, M. TERCE, J.C. ARVIEU, ANN. AGRON 31, (1980), p.385-427
- [26] M.A. Ferro-Garcia, J. RIVERA-UTRILLA, I. BANTISTA-TELEDD, A.C. MORENO-CASTILLA, Langmuir 14, (1998), p.1880-1886.
- [27] N. SENESI, Y. CHEN, Z. GERSTL, Y. CHEN, U. MINGELGRIN, B. YARON, Editors, springer- Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90
- [28] BOUGDAH. N, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister, l'Université de Skikda, Algérie, (2007).
- [29] ZENNAKI.A, Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants, Mémoire de Master, Université Tlemcen, Algérie, (1985).
- [30] ERRAIS.E, « réactivité de surface d'argiles naturelles : etude de l'adsorption de colorants anioniques. », Thèse de Doctorat, université de Strasbourg, (2011).

Références bibliographique

[31] MASSCHELEIN W.J, DENIS M. ET LEDENT R, J. Water and Sewage Works, 8, 69-72 (1977)

[32] BELLIR K., « Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges », Thèse Magistère, Université de Constantine, Algérie, (2002).

[33] CASSAN PH, BAGLIN A, FRIT D, Les hyperoxaluries. Revue de médecine 17, (1976), p .803-808. (cinétique bendada)

[34] STOECKLI,F.,RAMON,M,V,L.,and Castilla,C.M « Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by Activated Carbons ». Described by the Dubinin-Astakhov Equation (2001) .Langmuir, 17, p. 3301-3306.

[35] Hadj Salah,N. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2012).

[36] BENHAMED, I. Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2015).

[37] BOUALLA.N, et BENZIANE.A, «Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran » Afrique science 07(2) (2011) 56 – 73

[38] BOUAZIZ. T, « Adsorption de colorant anionique «méthylorange» sur un biosorbant (coquille d'amande)» Mémoire de master, Université de M'sila, Algérie, (2018).

[39] SLEJKO E. L. and DEKKER M, « Adsorption Technology»; A step by step approach to process evaluation and application (Chap 2, P 37) Ed M. Dekker, New York (1985).

[40] J-M.VANSON, « Interdépendance entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique », Thèse de Doctorat, Paris (2016).

[41] A. RODRIGUEZ, J. GARCIA, G. OVEJERO, M. MESTANZA, « Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics.», Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 1311-1320.

[42] B. KARAGOZOGLU, M. TASDEMIR, E. DEMIRBAS, M. KOBYA, « The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, Journal of hazardous materials 147 (2007) 297-306.

[43] BELKEBIR. Z, « VALORISATION DES DECHETS AGRO-ALIMENTAIRES CAS DES GRIGNONS D'OLIVES », Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, (2007)

[44] E.KOLLER, «Génie chimique», Edition Dunon, (2001)

Références bibliographique

- [45] JIMMY L.HUMPHREY GEORGE E.KELLER II, « procédés de séparation », Edition DUNOD, 200.
- [46] ZITOUNI. F, BENCHAA. Z, Etude de la fixation des colorants issus de l'industrie textile par un charbon actif préparé. », Mémoire de master Université de Mostaganem, Algérie, (2018)
- [47] Z. MEKIBES, Fixation de polluants émergents par des supports ligno-cellulosiques, Université de Mostaganem, Algérie, (2021).
- [48] YAHIAOUI Nouara, «Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif», Mémoire de Magister, (2012).
- [49] GRIBI. Z, « Modélisation de l'isotherme d'adsorption de trois colorants sur un biosorbant » . Mémoire de master Université de Mostaganem, Algérie. (2021)
- [50] M. KHAIRUDDAHRI, M. RAZIQRAHIMIKOOH, L.B.L. LIM, Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using Artocarpusheterophyllus (Jackfruit) Seed as an Adsorbent, American Chemical Science Journal 15 (2016) 1-12.
- [51] E. HORAKOVA, V. VYSKOCIL, J. BAREK, Interaction study of methyl violet 2B with DNA and voltammetric determination of DNA in aqueous solutions, Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly 147 (2016) 119–126.
- [52] M.R. RAHIMIKOOH, L.B.L. LIM, M. KHAIRUDDAHRI, L. HOON LIM, J.M.R. SARATHBANDARA, Azollapinnata: An Efficient Low Cost Material for Removal of Methyl Violet 2B by Using Adsorption Method, Waste and Biomass Valorization 6 (2015) 547–559.
- [53] E. KOLLER, aide-mémoire génie chimique, 3ème Ed. Dunod, Paris, (2009).
- [54] KAVEH ARZANI, BEHDAD GHADRI ASHTIANI, AMIRHOSSEIN HAJI ABOUTORAB KASHI. Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of the Removal of Orange-G Dye Using Carbon Mesoporous Material. Journal of Inorganic Materials. 27 (2012) 660-660.
- [55] LAABD.M, EL JAUHARI.A, CHAFAI.H, AARAB.N, BAZZAOUI.M, ALBOURINE. A « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline » ; J. Mater. Environ. Sci. 6 (2015) 1049- 1059
- [56] BAHNES Z, « Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif » Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, Algérie. (2018).
- [57] HAMANI. R , SABEUR. F. « Adsorption d'un colorant basique, violet de méthyle 2B, en solution aqueuse par un déchet végétal », Mémoire de master Université de Mostaganem, Algérie, (2021)

Références bibliographique

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption du violet de méthyle (VM2B) par deux charbons actifs. Dans le but d'améliorer la capacité d'adsorption de violet de méthyle 2B, nous avons étudié les conditions telles que le pH, temps de contact et la température.

Les résultats expérimentaux ont montrés que la meilleure adsorption de VM2B sur les deux charbons actifs se fait à pH=7 avec un temps d'équilibre de 180 min pour le charbon actif CA et 30 min pour le charbon actif CB. La cinétique d'adsorption de VM2B a été décrite avec succès par le modèle de pseudo second ordre.

Les isothermes d'équilibre de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour décrire l'adsorption de VM2B, le modèle de Langmuir à un meilleur coefficient de corrélation que le modèle de Freundlich, avec des capacités d'adsorption de 200 et 60 mg/g pour le CA et CB respectivement.

Les valeurs de ΔG° et ΔH° montrent que le processus d'adsorption étudié est spontané et endothermique.

Mots clés : Adsorption, charbon actif, violet de méthyle, la capacité d'adsorption

Abstract

The objective of this work is to study the adsorption of methyl violet (VM2B) by two activated carbons. In order to improve the adsorption capacity of methyl violet 2B, we studied the conditions such as pH, contact time and temperature.

The experimental results showed that the best adsorption of VM2B on the two activated carbons occurs at pH=7 with an equilibrium time of 180 min for the activated carbon CA and 30 min for the activated carbon CB. The adsorption kinetics of VM2B has been successfully described by the pseudo second order model.

Langmuir and Freundlich equilibrium isotherms were used to describe the adsorption of VM2B, the Langmuir model has a better correlation coefficient than the Freundlich model, with adsorption capacities of 200 and 60 mg/g for CA and CB respectively.

The values of ΔG° and ΔH° show that the adsorption process studied is spontaneous and endothermic.

Keywords : Adsorption, activated carbon, methyl violet 2B, adsorption capacity.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة امتزاز الميثيل البنفسجي (VM2B) بواسطة اثنين من الكربون المنشط. من أجل تحسين قدرة امتصاص الميثيل البنفسجي 2 ب ، قمنا بدراسة الظروف مثل درجة الحموضة ووقت الاتصال ودرجة الحرارة.

أظهرت النتائج التجريبية أن أفضل امتزاز لـ VM2B على اثنين من لكاربون المنشط يحدث عند الرقم الهيدروجيني يساوي 7 مع زمن توازن 180 دقيقة للكربون المنشط A و 30 دقيقة للكربون المنشط CB. تم وصف حركيات الامتزاز لـ VM2B بنجاح بواسطة نموذج حركية من الدرجة الثانية.

تم استخدام متساوي الحرارة لانجموير وفروندليش لوصف امتزاز VM2B ، ونموذج لانجموير له معامل ارتباط أفضل من نموذج فروندليش ، بقدرات امتصاص 200 و 60 مجم / جم لـ CA و CB على التوالي.

توضح قيم ΔG° و ΔH° أن عملية الامتزاز المدروسة عفوية وماصة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الكربون المنشط ، الميثيل البنفسجي ، سعة الامتزاز