



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER II EN CHIMIE

Option: **ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE**

Par

AZZI Izzeddine

**Etude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UV-
visible et spectroscopie IR**

Soutenu le 2014 devant la commission d'examen :

Président :	Mr. BESTANI	Pr	Université de Mostaganem
Examineur :	M. ATTOUTI SALIMA	Dr	Université de Mostaganem
Examineur :	Mr BENADJMIA	Dr	Université de Relizane
Rapporteur :	Mr. N BENDERDOUCHE	Pr	Université de Mostaganem

Sommaire

Introduction.....	01
Chapitre I : le Bleu de Méthylène	
I.1. Généralités sur les colorants.....	02
I.2. Bleu de Méthylène.....	02
I.3. Propriétés physico-chimiques.....	02
I.4. Utilisation.....	03
I.5. Toxicité	03
Chapitre II : L'adsorption	
II.1. Définition	04
II.2. Différents types d'adsorption.....	04
II.2.1. Adsorption chimique.....	05
II.2.2. Adsorption physique.....	05
II.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	06
II.4. Applications de l'adsorption	07
II.5. Isotherme d'adsorption.....	07
II.6. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	07
II.6.1. Modèle de Langmuir.....	08
II.6.2. Modèle de Freundlich.....	09
II.7. Cinétique d'adsorption.....	10
II.7.1. Modèles cinétiques.....	10
II.7.1.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren).....	10

II.7.1.2.Modèle cinétique du deuxième ordre.....	11
--	----

Chapitre III : Les adsorbants

III.1.Les adsorbants industriels.....	12
III.2.Les adsorbants solides et usages	12
III.3.Charbon actif	14
III.3.1. Différentes formes de charbon actif.....	15
III.3.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)	15
III.3.1.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre	16
III.3.1.1.2. Avantages du charbon actif en poudre	16
III.3.1.1.3. Inconvénients du charbon actif en poudre	16
III.3.1.2 Charbon actif granulé (CAG).....	17
III.3.1.2.1. Utilisation du charbon actif granulé.....	17
III.3.1.2.2. Avantages du charbon actif granulé	18
III.3.1.2.3. Inconvénients du charbon actif granulé.....	18
III.3.2. Propriétés du charbon actif	19
III.3.2.1 Composition	19
III.3.2.2.Modes de production.....	19
III.3.3. Utilisations spécifiques	20
III.4. Principales voies de fabrication de charbon actif	21
III.4.1. La pyrolyse.....	21
III.4.2. Activation physique.....	22
III.4.3. Activation chimique.....	22
III.5. Structure poreuse du charbon actif.....	23

III.6. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption.....	23
--	----

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1.Caractérisation de charbon actif commercial de Merck.....	24
IV.1.1. Caractérisation chimique	24
IV.1.1.1. Analyse IRTF.....	24
IV.1.1.2.pH de Point de Charge Zéro (pH _{pcz}).....	25
IV.1.2. Caractérisation de la texture poreuse.....	26
IV.1.2.1. Indice d'iode.....	26
VI.1.2.2. Indice de bleu de Méthylène.....	26
IV.2. Courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène.....	27
IV.2.1. Préparation des solutions étalons du bleu de Méthylène	27
IV.2. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption	28
IV.3.Etude de L'influence de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption.....	30
IV.4. L'effet de pH sur l'adsorption du bleu de Méthylène.....	31
IV.5. Isotherme d'adsorption du bleu de Méthylène	32
IV.6. L'étude cinétique de l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif de Merck.....	36
Conclusion.....	40
Références.....	41

INTRODUCTION

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société et motivée, à côté d'études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution. Le développement croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution ne cesse de continuer.

Les eaux résiduaires des industries textiles sont, elles aussi, chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains détergents et colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement.

Pour le but de notre travail, nous avons fait une étude qui concerne l'élimination d'un polluant organique, Bleu de Méthylène

Cette étude comprend deux parties :

Une partie théorique contenant des rappels sur les colorants, l'adsorption et les adsorbants.

Une partie expérimentale, dans laquelle on étudie l'effet des paramètres influençant l'adsorption tels que, le temps de contact, la dose, le pH et ainsi une application concernant l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif commercial de Merck et enfin une étude cinétique de l'adsorption effectuée sur le polluant choisi.

I.1. Généralités

Notre choix s'est porté sur un polluant organique qui est le bleu de Méthylène d'une part, par son caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par la facilité de son dosage dans l'eau. Il possède de plus, des groupements chimiques variés. Le bleu de Méthylène est souvent utilisé pour la caractérisation de la méso porosité de charbon actif en poudre.

I.2. Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène est un colorant réagissant spécifiquement avec une muqueuse, il permet d'une part de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac ou l'œsophage d'autre part de mieux dessiner la muqueuse intestinale. On trouve le bleu de Méthylène dans toutes les bonnes pharmacies, on peut l'avoir en cristaux (ça se conserve indéfiniment) ou en solution [1].

Le Bleu de Méthylène est un antiseptique à faible action bactéricide et fongique, c'est un antidote contre l'empoisonnement à l'ammoniac et au nitrate. C'est aussi un anti-stress, une goutte, lors de l'introduction de nouveau poissons, peut éviter l'apparition de maladies dues au stress (lors du stress des points blancs apparaissent sur le poisson).

I.3. Propriétés physico-chimiques

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

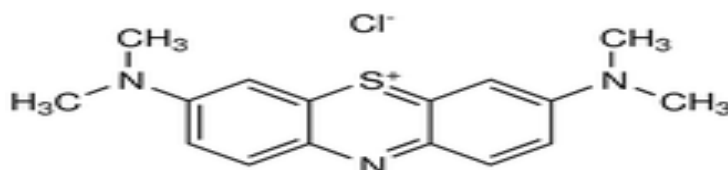


Figure 1. Structure du Bleu de Méthylène.

Masse molaire : 319.86 g/mole

Couleur : bleu foncé

Odeur : inodore

Etat physique : solide

Aspect : poudre

Température de fusion : 180 °C

Densité apparente : 400 kg/m³ à 600 kg/m³

Solubilité à 20°C : dans l'eau 50g/L et dans l'éthanol 10g/L

I.4. Utilisation

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant, et est utilisé spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons. La dose à utiliser est de 0.15 à 0.2 mg par litre, la dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente, ce qui le rend le produit peu dangereux à manipuler [1].

De même, de nombreux colorants susceptibles de fixer les ions H⁺ peuvent être utilisés pour des extractions donnant ainsi des composés colorés qui facilitent des dosages spectrophotométriques. Les colorants les plus utilisés sont: La rhodamine B, le vert brillant, le violet de méthyle, le violet cristallisé, la fuchsine, le bleu de méthylène, la safranine T, et le vert de malachite. [2, 3]

I.5. Toxicité

La dose à utiliser est de 0.15 à 0.2 mg par litre. La dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente; ce qui le rend un produit peu dangereux à manipuler.

Autres informations toxicologiques: L'ingestion de quantités élevées provoque l'apparition d'irritation des voies respiratoires. Dans des conditions de manipulation appropriées un danger n'est cependant pas probable.

II. L'adsorption

II.1. Définition [4]

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les atomes d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance généralement solide.

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles.

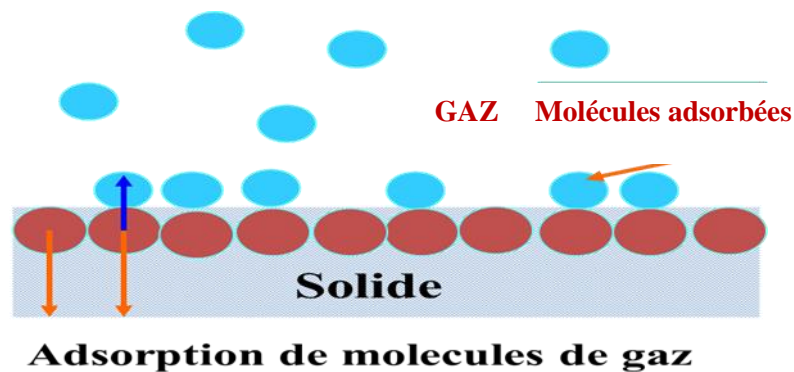


Figure 2. Principe du phénomène de l'adsorption.

II.2. Différents types d'adsorption [5]

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

II.2.1. Adsorption chimique

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface.. Ce phénomène est plus lent, très sensible à la température: elle nécessite pour la désorption des gaz, une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement. Il

est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat.

II.2.2. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuée à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals.

Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est facilement réversible, elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent.

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

L'adsorption physique peut être illustrée par l'adsorption d'hydrocarbures sur le charbon actif ou le gel de silice. L'adsorption chimique peut être illustrée par l'adsorption de l'azote par le fer. Ces deux types d'adsorption peuvent d'ailleurs être observés dans l'adsorption d'un même gaz par certains adsorbants.

L'intérêt de l'adsorption chimique réside surtout dans ses relations avec la catalyse. En effet, l'une au moins des substances entrant dans une réaction catalytique, se fixe ordinairement sur le catalyseur par adsorption chimique.

L'adsorption physique nette ne met en jeu aucune activation et est donc rapide, par contre la chimisorption est en général lente et présente une énergie d'activation dans plusieurs cas. La physisorption se manifeste à des températures n'excédant pas trop le point d'ébullition de l'adsorbat, tandis que la chimisorption peut s'exercer à des températures plus élevées.

II.3. Facteurs influençant l'adsorption [6]

➤ La concentration

Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

➤ La température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température.

➤ La vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides 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 vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

➤ La nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau.

➤ La 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).

II.4. Applications de l'adsorption [7]

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

II.5. Isotherme d'adsorption [8]

La quantité d'adsorption fixée à une température donnée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme 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, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

II.6. Modèles d'isothermes d'adsorption [8]

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles plus complexes ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat.

II.6.1. Modèle de Langmuir

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

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

$$\frac{x}{m} = \frac{K_m b C_{\text{éq}}}{1 + K_L C_{\text{éq}}} \quad (1)$$

La linéarisation de l'équation (1) nous donne :

$$\frac{C_{\text{éq}}}{x/m} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_{\text{éq}} \quad (2)$$

Où

$C_{\text{éq}}$: Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

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

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

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

La représentation graphique de $C_{\text{éq}}/x/m$ en fonction de $C_{\text{éq}}$ est une droite d'ordonnée à l'origine $1/K_L b$, et de pente $1/b$. b est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

II.6.2. Modèle de Freundlich

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

$$\frac{x}{m} = K_F C_{\text{éq}}^{1/n} \quad (3)$$

Où

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

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

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

La linéarisation de l'équation (3) nous donne :

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{\text{éq}} \quad (4)$$

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

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

II.7. Cinétique d'adsorption [8]

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse ou liquide, peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

II.7.1. Modèles cinétiques

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse.

Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

II.7.1.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

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

$$\log \left(q_e - q_t \right) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (5)$$

Avec

k_1 : Constante de vitesse du premier ordre ($heure^{-1}$).

t : Temps de contact ($heure$).

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

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

II.7.1.2. Modèle cinétique du deuxième ordre

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (6)$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du second ordre

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

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

III. Les adsorbants

III.1. Les adsorbants industriels [9]

Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles sont les argiles et les terres décolorantes ; puis à la fin du XIX siècle furent développés les charbons actifs.

Durant la première guerre mondiale, les gels de silice sont apparus, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945, sont reconnus les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolites naturelles et en 1950 les premières zéolites synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants.

III.2. Les adsorbants solides et usages [10]

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

Des adsorbants peuvent être classifiés selon la porosité. Les adsorbants non poreux sont les matériaux tels que les perles de verre et en acier et argile. Leurs surfaces adsorptives externes relativement petites limitent leur application commerciale. Les adsorbants poreux, en vertu de leur porosité, ont des surfaces adsorptives internes relativement grandes.

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant but d'augmenter la porosité.

Tableau1. Différents adsorbants et leurs usages.

Adsorbants	Usages principaux
Terres décolorantes naturelles et activées.	Décoloration des huiles minérales, végétales, des huiles et graisses animales et des cires.
Noir animal (os).	Raffinage des sucres.
Charbons actifs <ul style="list-style-type: none"> • Charbons décolorants • Charbons adsorbants • Charbons médicaux 	Décoloration et raffinage des sucres, purification des produits alimentaires et pharmaceutiques, purification de l'eau, récupération de métaux précieux. Récupération des solvants, désodorisation, purification des gaz industriels, élimination des bactéries et des substances toxiques. Elimination des bactéries et des substances toxiques, addition aux aliments pour le bétail
Alumine activée	Déshydratation de l'air, des gaz et des liquides, catalyse.
Bauxite activée	Traitement par percolation de pétrolatum, déshydratation des gaz.
Gel de silice	Déshydratation et purification de l'air, fractionnement des hydrocarbures.
Tamis moléculaires	Déshydratation de l'air, des gaz et des liquides, fractionnement des gaz et des hydrocarbures.
Echangeurs d'ions	Traitement des eaux, décentrage du sucre.
Magnésie	Traitement des essences, régénération des solvants pour nettoyage à sec.

III.3.Charbon actif [11]

Le charbon actif historiquement parlant est le premier adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé en Egypte antique. C'est un composé obtenu par calcination de bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe, et en général tout composé organique. Il est souvent caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération.



Figure 3. Charbon actif à base de noix de coco.

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant, cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particulier les composés organiques volatils (COV). Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (Les matières bitumineuses et lignite), la tourbe, le bois, ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse. On calcine le matériau pour obtenir un solide amorphe et on réalise une « activation » pour dégager un réseau de pores. Il y a deux procédés pour la fabrication de charbon actif : la carbonisation et l'activation. La carbonisation inclut le séchage et ensuite le chauffage pour séparer les sous-produits tels que les goudrons et les autres hydrocarbures du matériau de base, ainsi que pour dégager les gaz produits. La carbonisation est opérée en chauffant le matériau à une température de 400 à 600 °C dans une atmosphère pauvre en oxygène qui ne soutiendrait pas une combustion. En général, les

particules carbonisées sont « activées » en les exposant à un agent activant tel que la vapeur d'eau à haute température de 700 à 1200 °C. La vapeur d'eau enlève les produits de décomposition provenant de la phase de carbonisation dont le résultat est une structure de réseau de graphite tridimensionnelle. La réaction se développe plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels » ce qui développe la taille des pores. Des temps d'exposition plus longs aboutissent à des tailles de pores plus grandes. La figure 7 représente la structure poreuse du charbon actif :

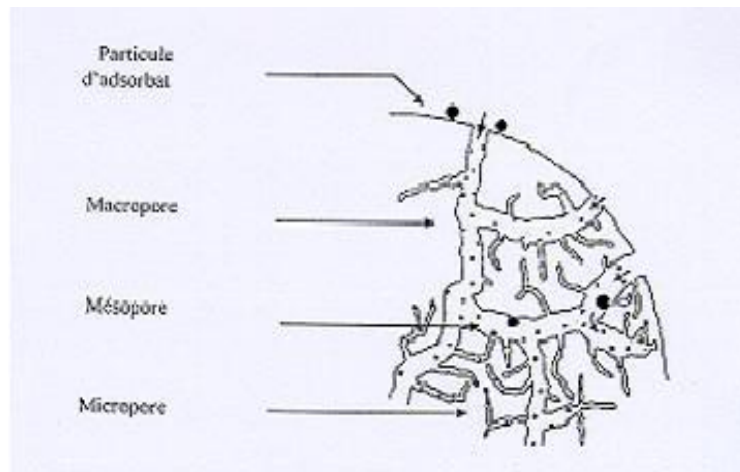


Figure 4. Structure du charbon actif.

III.3.1. Différentes formes de charbon actif

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

III.3.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide.

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en mode batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

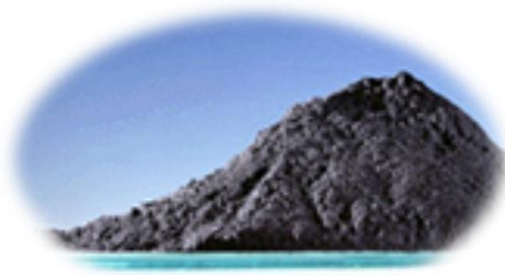


Figure 5. Charbon actif en poudre.

III.3.1.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre

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

III.3.1.1.2. Avantages du charbon actif en poudre

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

III.3.1.1.3. Inconvénients du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.

- La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

III.3.1.2 Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm). La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications.



Figure 6. Charbon actif granulé.

III.3.1.2.1. Utilisation du charbon actif granulé

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types de traitements des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.

Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur et

demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8°C.

III.3.1.2.2. Avantages du charbon actif granulé

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

III.3.1.2.3. Inconvénients du charbon actif granulé

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

Les facteurs influençant la capacité d'un adsorbant comprennent la surface spécifique, la taille des pores et la polarité.

III.3.2. Propriétés du charbon actif [12]

III.3.2.1. Composition

La composition chimique du charbon actif dépend de la nature de la matière première initiale ainsi que des traitements qu'elle peut subir (activation). Il peut renfermer en dehors du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote ou du phosphore. Le charbon actif est le terme générique employé pour décrire une famille des adsorbants carbonés avec une forme fortement cristalline. Le carbone est arrangé en forme quasi graphitique en particules de petites tailles. Une grande variété de produits de charbon actif est disponible exhibant des caractéristiques nettement différentes dépendant de la technique de matière première et l'activation utilisée dans leur production. En choisissant un charbon actif, il est important d'avoir une compréhension claire des caractéristiques adsorptives et physiques du matériau afin d'optimiser les disponibilités d'exécution.

Le charbon actif est un matériau solide, sans goût. Il est un adsorbant à très large spectre, la plupart des molécules organiques se fixent à sa surface, les plus mal fixées étant les molécules les plus courtes, c'est à dire celles qui contiennent moins de trois atomes de carbone (exemples : alcool simple, premier acide organique et les substances moins polaires). Il contient un nombre considérable de cavités ou pores ce qui lui confère une surface de contact considérable comprise entre 700 et 2000 m²/g. Le charbon actif se distingue du carbone élémentaire par l'élimination de toutes les impuretés non carbonées et l'oxydation de sa surface.

III.3.2.2. Modes de production

L'adsorbant carboné peut être préparé à partir de nombreuses sources par une grande variété de méthodes. L'index de Merck divise ces méthodes en quatre formes de base :

- Noir animal obtenu en calcinant les os, le sang, la viande, etc.
- Noir de fumée obtenu par une combustion incomplète de gaz naturel.
- Noir lampant obtenu en brûlant des matières grasses, des huiles, de résines, etc.
- Charbon actif préparé à partir du bois, et des matières végétales.

III.3.3. Utilisations spécifiques

Les charbons actifs sont utilisés dans la purification des gaz (atmosphère confinée) ou les liquides alimentaires (huiles, sucres, eau potable). En effet, ils sont déjà utilisés couramment dans le traitement des gaz à grande échelle, notamment pour capter du CO₂ dans le contexte de production de l'hydrogène pur. Il présente une bonne adsorptivité du CO₂, une adsorptivité relativement faible du CO, de N₂ et O₂, et très faible pour H₂. En principe le charbon actif est un agent décolorant, désodorisant. Il peut aussi être utilisé pour extraire l'éthylène des installations de stockage de fruits.

L'utilisation primaire du charbon actif est le traitement de l'eau y compris l'eau potable (24 % de l'utilisation), des eaux de rejet (21 %) et le traitement de l'eau souterraine (4 %), ce qui représente approximativement la moitié de toutes les applications aux Etats-Unis.

Le charbon actif est utilisé dans la séparation moléculaire pour la pharmacie, stockage de gaz, catalyse etc., et est aussi utilisé dans le domaine médical. Il peut diminuer l'efficacité de certaines médications prescrites par ailleurs. Il est donc, toujours préférable de prendre celles-ci avec un intervalle d'environ deux heures avant ou après la prise de charbon actif et en cas de doute, d'interroger son médecin traitant. L'adsorption de la substance ingérée diminuant ainsi son absorption gastro-intestinale. Le charbon actif le plus utilisé dans ce domaine est le charbon actif végétal, habituellement utilisé en forme poudre (en boîte ou en gélule), comprimés et granulés. Il peut aussi être utilisé pour la filtration de la fumée de tabac. Le charbon actif a aussi de nombreuses autres applications pour fixer les pesticides, dans les masques à gaz, dans les dispositifs de contrôle de pollutions tels que les convertisseurs catalytiques et la désulfuration de gaz de cheminée. Le charbon actif peut être utilisé comme adsorbant pour l'extraction des matières toxiques de l'eau (ions métalliques, substances organiques, etc.), et de l'air (SO₂, NO, Cl₂ etc.) et utilisé dans l'industrie minérale pour la récupération de l'or des solutions appauvries.

Les charbons actifs sont aussi largement utilisés dans les filtres à air dans des applications industrielles et aussi pour le conditionnement de l'air. Les composés organiques volatils (COV) peuvent créer des problèmes environnementaux inacceptables s'ils sont rejetés dans l'atmosphère. Dans le domaine de métaux lourds, les charbons actifs sont de plus en plus utilisés. Les métaux lourds tels que le cuivre, le nickel, le cadmium, le plomb, le mercure sont extraits par ce moyen dans le traitement des effluents industriels. Les besoins en charbon actif

dans tous les domaines de traitement de gaz et de liquides ne cessent de croître. Les multiples défis rencontrés dans la pollution inquiétante de l'environnement à travers le monde entier et qu'il faut relever par tous les moyens font que la demande en charbon actif deviendra très importante à l'avenir. A titre d'exemple, le tableau 4 regroupe la demande en charbon aux Etats-Unis d'Amérique.

III.4. Principales voies de fabrication de charbon actif [13] 12

La méthode fréquemment utilisé pour la préparation des charbons actifs implique la pyrolyse du précurseur dans une atmosphère inerte suivie d'une activation.

III.4.1. La pyrolyse

La pyrolyse, un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée du précurseur.

Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysats sont :

- La vitesse de chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de résidence dans le four (h ou min).
- La nature du matériau de départ.

La vitesse de chauffage influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale. La température finale détermine la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon. Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau.

En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question. Le

but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un charbon avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible.

III.4.2. Activation physique

L'activation physique ou la gazéification partielle du carbonisât se fait avec des gaz oxydants tels que la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone à haute température (750-1000°C). Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pores homogènes dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

III.4.3. Activation chimique

L'activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que un acide, une base ou un sel (exemple : H_3PO_4 , KOH ou $ZnCl_2$) favorisant l'oxydation et/ou déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures entre 400 °C et 800 °C à l'abri de l'air. Le précurseur est imprégné avec H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. L'activation par l'acide phosphorique a donné de meilleurs résultats pour l'obtention de grandes surfaces en comparaison avec l'activation physique pour certains précurseurs.

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape.

III.5. Structure poreuse du charbon actif

Les charbons actifs sont composés de microcristaux élémentaires de graphite (graphène) assemblés selon une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment des pores dont la distribution de taille, présentée dans le Tableau 5, est généralement assez large. Il est cependant possible de préparer des charbons actifs ayant une distribution de pores très étroite par des processus d'activation spécifiques. La structure poreuse très développée des charbons actifs leur confère une surface spécifique très importante pouvant dépasser 2000 m² /g.

Tableau 2 : Tailles des pores et surface spécifique des charbons actifs.

	Micropores	Mésopores	Macropores
Diamètre (Å)	Inferieur à 20	20-500	Supérieur à 500
Volume poreux (m³/g)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Surface spécifique (m²/g)	100-1000	10-100	0.5-2

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre W_0 par unité de masse). La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micros et les mésopores. De plus, leur large distribution des tailles de pores entraîne une sélectivité faible pour l'adsorption de molécule de tailles différentes. Ces deux aspects de leur structure, associés à leur caractère apolaire, en font des matériaux de choix pour l'adsorption de polluants organiques en phase aqueuse.

III.6. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption

Dans le cas des charbons actifs, l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface). Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Une modification de la granulométrie du charbon (par broyage par exemple) va augmenter la cinétique effective de l'adsorption : l'accès au cœur du charbon est plus rapide puisque le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible. Le broyage n'a par contre pas affecté la

surface spécifique du charbon : la capacité d'adsorption reste la même. La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses.

Dans cette étude nous avons utilisé le charbon actif commercial de Merck pour éliminer un colorant cationique le bleu de Méthylène

IV.1. Caractérisation de charbon actif commercial de Merck

Il est très important de caractériser le charbon actif pour comprendre le phénomène d'adsorption

IV.1.1. Caractérisation chimique

IV.1.1.1. Analyse IRTF

La spectroscopie infrarouge est également souvent utilisée pour caractériser les substrats. C'est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatique.

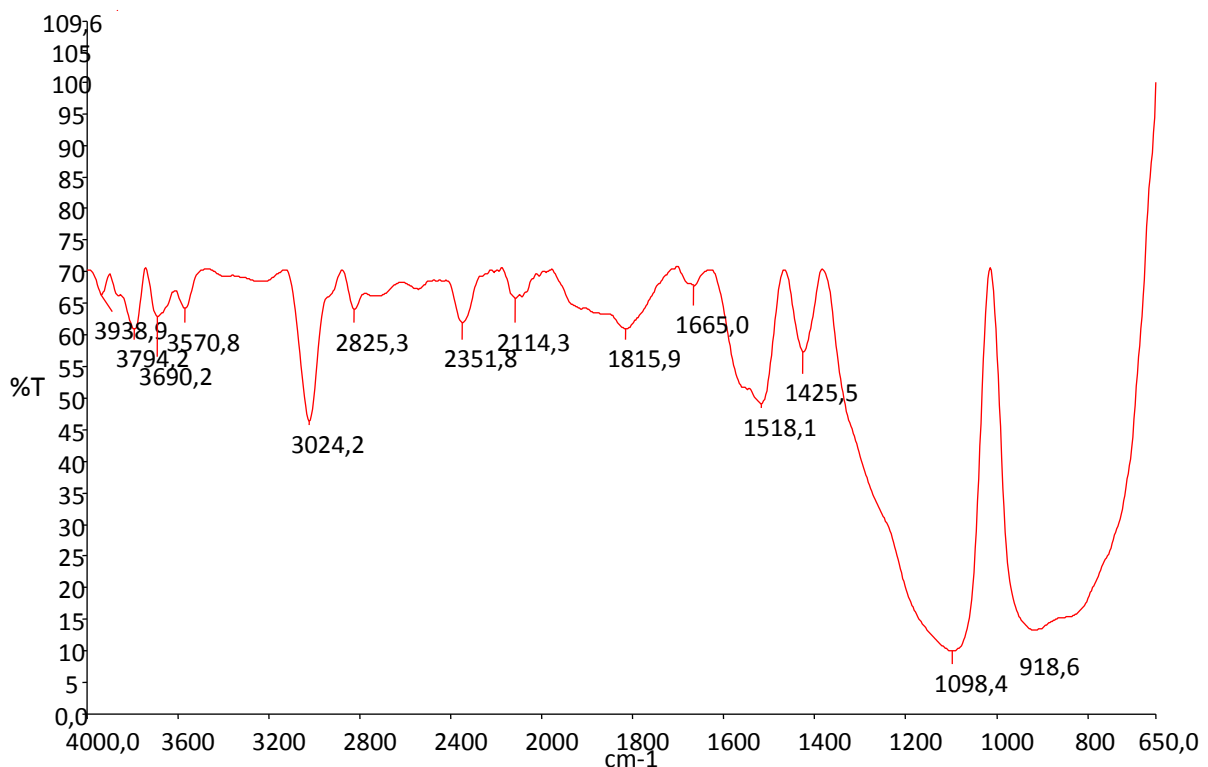


Figure 7 : Spectre infrarouge pour le charbon actif commercial de Merck

L'analyse de ce spectre montre la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface du charbon actif. Les pics observés sont

- à $3690,2 \text{ cm}^{-1}$, ce pic de faible intensité révèle la présence de fonctions alcools (liaisons

O-H, N-H) éventuellement phénoliques et/ou des fonctions amines primaires ou secondaires,

- à 3024.4 cm^{-1} , bande correspondante aux liaisons C-H,
- à 1739.56 cm^{-1} , les liaisons C=O des fonctions acides carboxyliques,
- à 1815.9 cm^{-1} , un signal correspondant aux déformation des liaison N-H,
- à 1098 cm^{-1} , les liaisons C-O des phénols.

IV.1.1.2. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{PCZ} est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif.

- **Protocole expérimental**

50 ml d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final})=\text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{PCZ} du charbon.

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PCZ} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{PCZ} . Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{PCZ} correspond à une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus représentés graphiquement sur la figure (8).

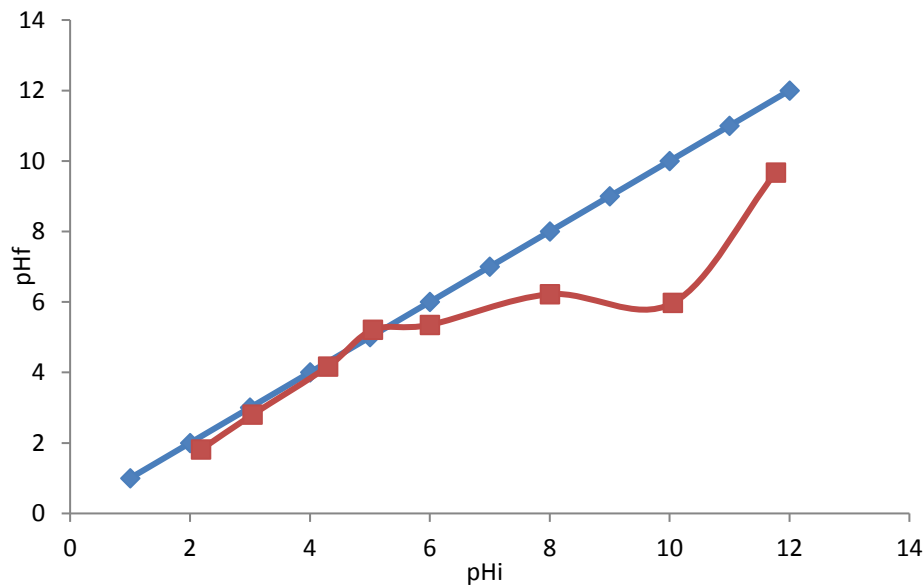


Figure 8. Courbe représentant le pH zpc du charbon actif

Le pH_{zpc} est de 5,21 si le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ l'adsorption de substances chargée positivement telle que le bleu de Méthylène est favorise par ce que la surface du charbon actif est chargée négativement.

IV.1.2. caractérisation de la texture poreuse

IV.1.2.1. Indice d'iode

L'indice d'iode fournit une indication sur la micro porosité du charbon actif. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0,02N [15].

VI.1.2.2. Indice de bleu de Méthylène

L'indice du bleu de Méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [14].

L'indice du bleu de Méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 \AA^2 [16]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 300mg/g

Tableau 3 : Valeurs de l'indice diode et l'indice de bleu de Méthylène pour le charbon actif commercial de Merck

Caractérisation	l'indice d'iode (mg/g)	l'indice de bleu de Méthylène (mg/g)
charbon actif de Merck	828,142	172,75

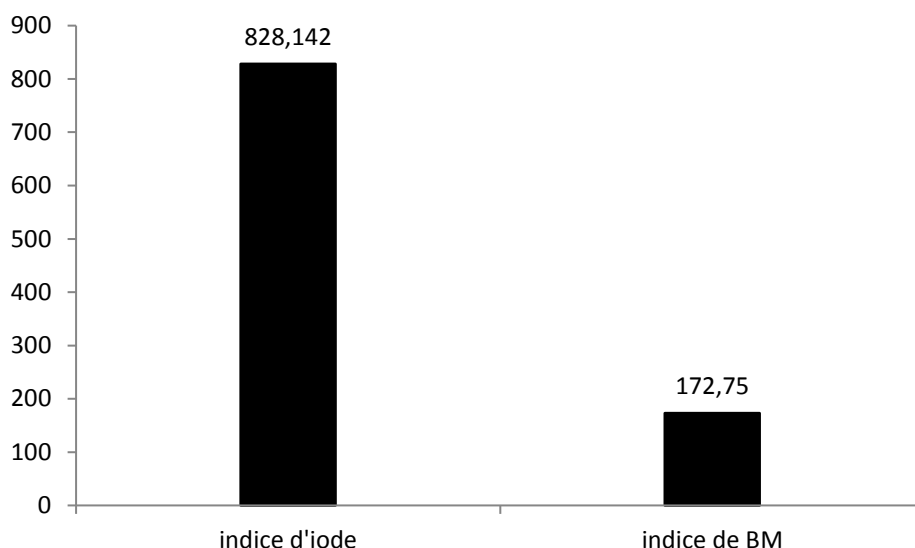


Figure 9. L'indice d'iode du charbon actif de Merck et l'indice de bleu de Méthylène

La figure 9 représente la valeur de l'indice d'iode et la valeur de bleu de Méthylène. Les résultats obtenus cités dans le tableau (3) Indiquent que le charbon actif commercial de Merck présente une texture hétérogène.

IV.2. Courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène

IV.2.1. Préparation des solutions étalons du bleu de Méthylène

Pour préparer la solution mère (SMI) de bleu de Méthylène on pèse 1g de bleu de Méthylène qu'on dissous dans 1000 ml d'eau distillée donnant ainsi une concentration correspondante de 1000 mg/L.

A partir de la solution mère (SMI), on va préparer une solution mère II de concentration 50 mg/L en appliquant la loi de dilution $C_1 V_1 = C_2 V_2$.

A partir de la solution mère II de concentration 50 mg/L, on a préparé des étalons de concentration allant de 1 à 5 mg/L.

Le volume à pipeter de la solution mère est calculé par la loi de dilution dans le tableau 4.

Tableau 4: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Concentration (mg/L)	0	1	2	3	4	5
Absorbance	0	0,174	0,372	0,533	0,748	0,903

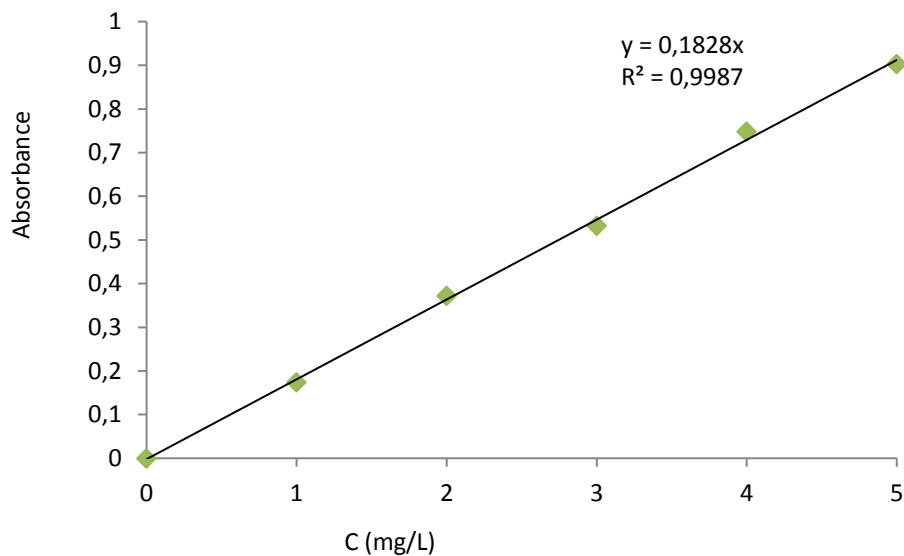


Figure 10. Courbe d'étalonnage du bleu de Méthylène

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du Bleu de Méthylène est : $A = 0,1828 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9987$, 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 des temps d'équilibre d'adsorption

. Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 ml prélevés de la solution de bleu de Méthylène de concentrations 500 et 600 mg/l Les solutions ont été successivement mises en contact avec 0,1 g de charbon actif commercial de Merck Les solutions ont été analysées au bout de 1, 2, 3, et 4 heures. Les différents résultats obtenus sont tracés graphiquement le taux d'élimination en fonction du temps

$$\frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 = f(t) \quad (7)$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5 et représentés graphiquement sur la figure 11.

Tableau 5: Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif commercial de Merck

Temps (heures)	0,5	1	2	3	4
Co = 500 mg/L					
Absorbance	0,487	0,171	0,121	0,12	0,12
Ceq (mg/L)	2,661	0,934	0,661	0,656	0,656
Taux d'élimination (%)	99,468	99,813	99,868	99,869	99,869
Co = 600 mg/L					
Absorbance	0,510	0,285	0,735	0,800	0,602
Ceq (mg/L)	27,869	15,574	4,016	4,372	3,290
Taux d'élimination (%)	95,355	97,404	99,331	99,271	99,452

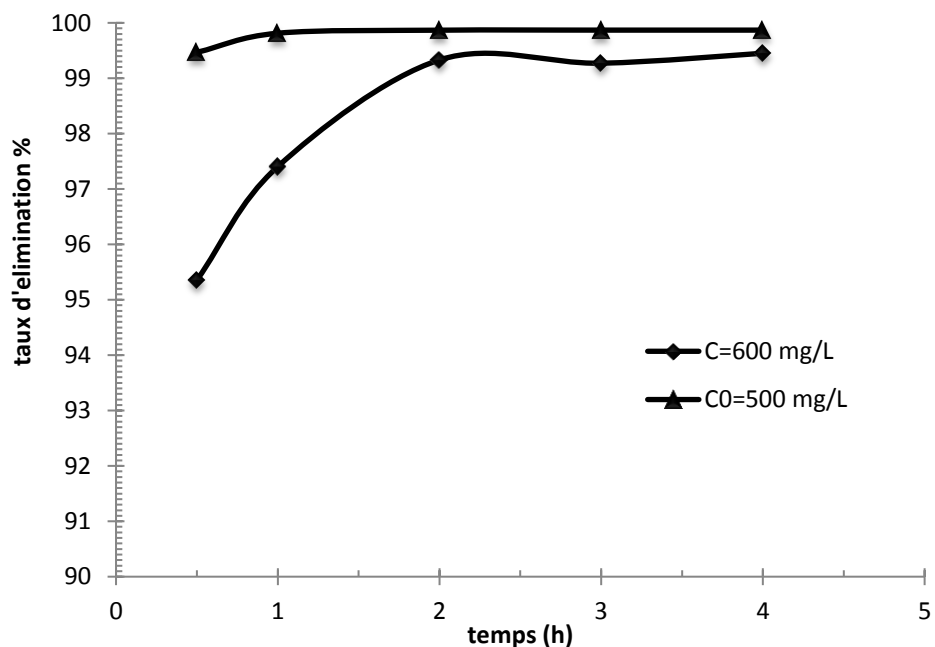


Figure 11. Effet du temps sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par le charbon actif de Merck.

On constate d'après la figure 11 que le taux d'élimination du Bleu de Méthylène augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation à partir de deux heures ou ce pourcentage ne change plus

IV.3. Etude de l'influence de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contient 25 ml de la solution de concentration connue de Bleu de Méthylène a été mélangé respectivement avec 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,4 g de charbon actif de Merck. L'ensemble est agité pendant le temps de contact déterminé précédemment. Les résultats sont regroupés dans le tableau 6 et représentés graphiquement sur la figure 12

Tableau 6 : Etude effet de la dose sur l'adsorption du bleu de Méthylène charbon actif de Merck $C_0 = 700 \text{ mg/L}$

Dose de l'adsorbant (g/L)	2	4	8	12	16
Abs	0,600	0,256	0,055	0,020	0,006
Ceq (mg/L)	327,869	34,973	0,301	0,109	0,033
Taux d'élimination (%)	53,162	95,004	99,957	99,984	99,995

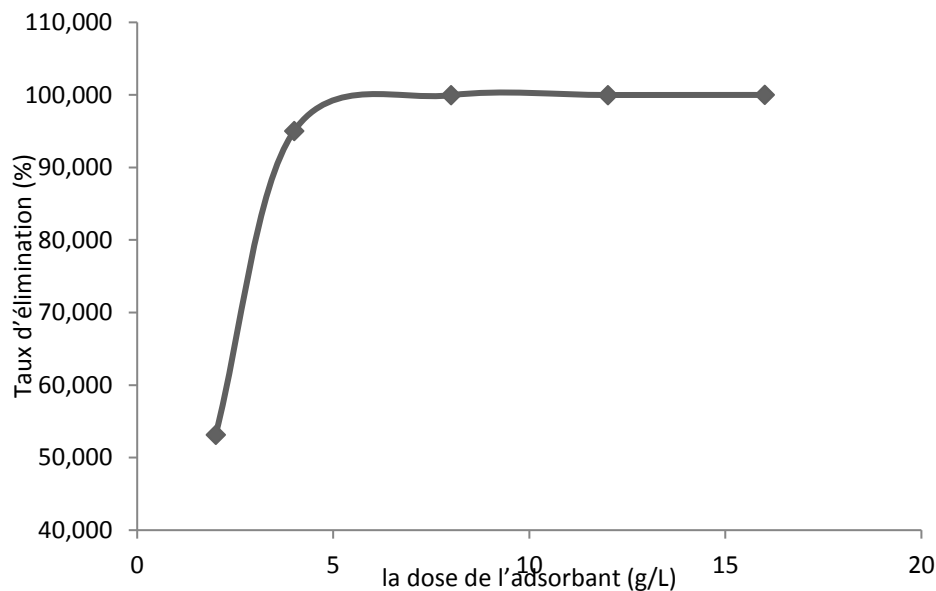


Figure 12. Effet de la dose sur l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif de Merck.

D'après le graphe (figure 12), on constate que le taux d'élimination de bleu de Méthylène augmente en fonction de la dose d'adsorbant jusqu'à un palier de saturation où l'adsorption maximale qui correspond à un dose de 8g/L c'est-à-dire une masse de l'adsorbant de 0.2g.

IV.4. L'effet de pH sur l'adsorption du Bleu de Méthylène

Mode opératoire

Dans une série de béchers on introduit 25ml de solution du bleu de Méthylène ($C_0=1200$ mg/L ; $C_0=1400$ mg/L) de pH différents 2, 4, 6, 8, 10 et 11,75 (pH ± 0.1) ce dernier est ajusté par l'ajout de HCl et NaOH (0.1N), on ajoute 0.2 g d'adsorbant.

L'ensemble est agité pendant 2heures, filtré puis analysé par le spectrophotomètre pour déterminer la concentration d'équilibre de chaque échantillon.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 7 et représentés par histogramme sur la figure 11.

Tableau 7: Influence de pH de la solution sur l'adsorption du bleu de Méthylène par
Le charbon actif de Merck

pH	2	4	6	8	10	11,75
$C_0=1200$ mg/L						
Abs	0,1	0,05	0,071	0,035	0,098	0,012
Ceq (mg/L)	0,546	0,273	0,388	0,191	0,536	0,066
Taux d'élimination (%)	99,954	99,977	99,968	99,984	99,955	99,995
$C_0=1400$ mg/L						
Abs	1,76	9,825	8,1	1,7	1,82	0,012
Ceq (mg/L)	9,617	53,689	44,262	9,290	9,945	0,066
Taux d'élimination (%)	99,313	96,165	96,838	99,336	99,290	99,995

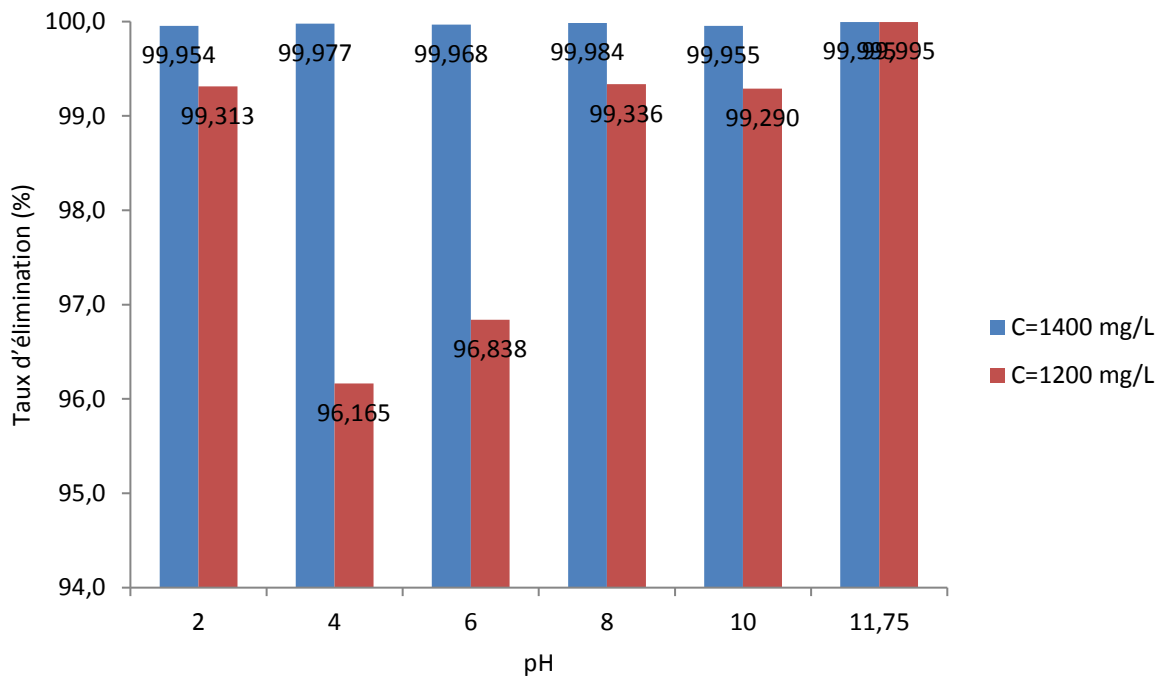


Figure 13 : Influence de pH de la solution sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par Le charbon actif de Merck

D'après la figure 13 on constate que le pH de solution à une grande influence sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène, elle est maximale pour un pH de 11,75

IV.5. Isotherme d'adsorption du bleu de Méthylène

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

Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant et 25 mL des solutions de concentration connue qui varient entre 1200 à 3000 mg/L. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé. On calcule ensuite la quantité adsorbé (x/m) est déterminée par l'équation suivante :

$$x/m = [(C_0 - C_{eq})/m \cdot 1000] \cdot V \quad (8)$$

Où

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/L)

C_{eq} : concentration à l'équilibre de la solution (mg/L).

V : volume d'adsorbat (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 8 et représentés graphiquement dans la figure 14.

Tableau 8 : Isotherme d'Adsorption du bleu de Méthylène sur le charbon actif commercial de Merck

Temps (h)	C_0 (mg/L)	F	abs	C_{eq}	x/m	$C_{eq}/(x/m)$	$\log(x/m)$	$\log(C_{eq})$
2	1200	1	0,05	0,273	149,97	0,002	5,01040758	-1,29746315
2	1400	1	0,006	0,033	175,00	0,000	5,16476255	-3,41772668
2	1600	1	0,089	0,486	199,94	0,002	5,29801336	-0,72084978
2	1700	1	0,226	1,235	212,35	0,006	5,35821527	0,21104885
2	1900	10	0,293	16,011	235,50	0,068	5,46170511	2,77327155
2	2000	50	0,598	163,388	229,58	0,712	5,43623632	5,09612761
2	2100	50	0,767	209,563	236,30	0,887	5,46512184	5,34502365
2	2200	50	0,961	262,568	242,18	1,084	5,48967696	5,57051126
2	2300	100	0,749	409,290	236,34	1,732	5,46526636	6,01442302
2	2400	100	0,998	545,355	231,83	2,352	5,44600694	6,30143731
2	2500	200	0,529	578,142	240,23	2,407	5,48160612	6,35981965
2	2600	200	0,589	643,716	244,54	2,632	5,49936057	6,4672574
2	2800	200	0,727	794,536	250,68	3,169	5,52418943	6,67775769
2	2900	200	0,825	901,639	249,80	3,610	5,52064091	6,8042146
2	3000	200	0,994	1086,339	239,21	4,541	5,477332	6,99056842

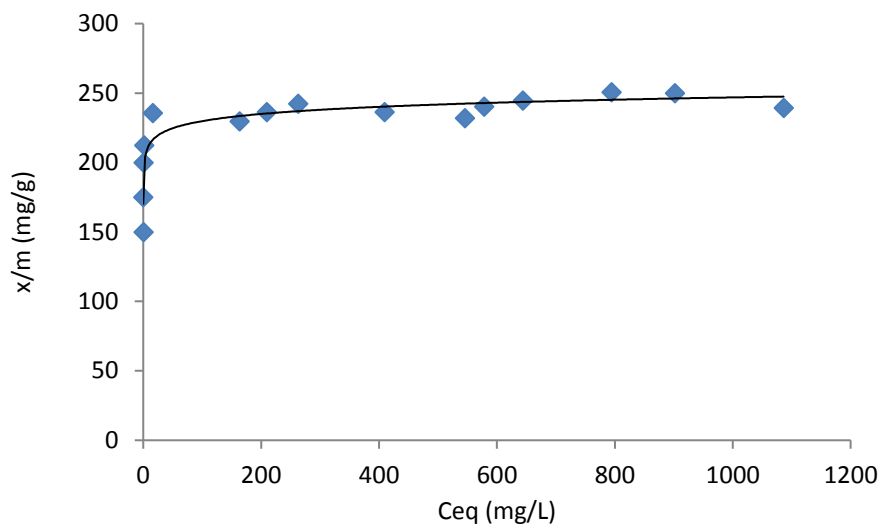


Figure 14. Isotherme d'Adsorption du bleu de Méthylène sur le charbon actif commercial de Merck

D'après la figure 14 on remarque que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration d'équilibre jusqu'à un palier de saturation où l'équilibre est atteint

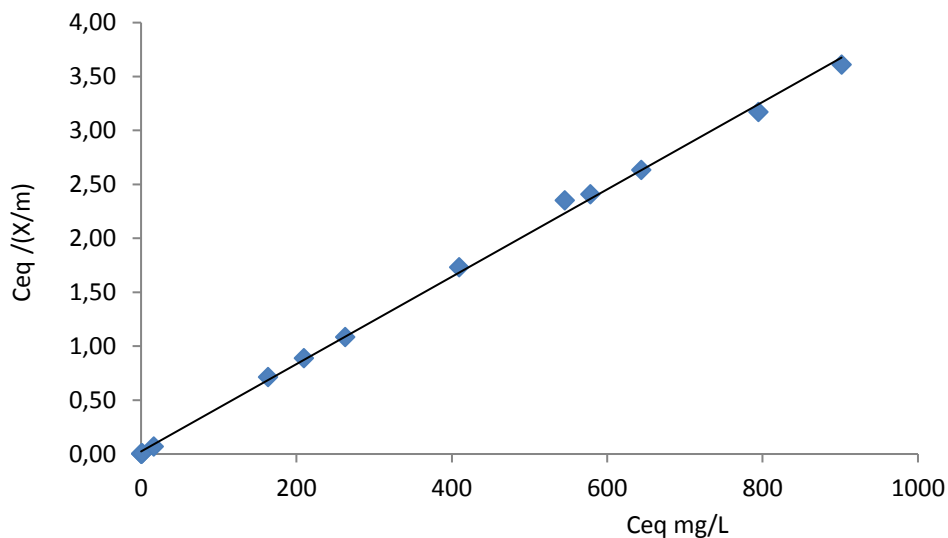


Figure 15. Modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène sur Le charbon actif commercial de Merck

La figure 15 nous montre que l'adsorption du Bleu de Méthylène suit le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation de 0.998.

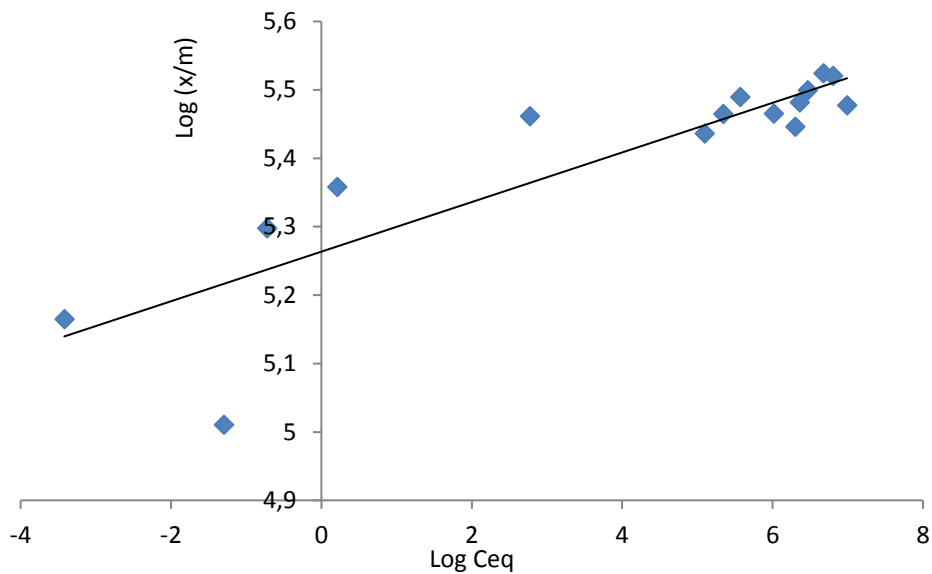


Figure 16. Modèle de Freundlich pour l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif de Merck

La figure 16 nous montre que l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif de Merck ne suit pas le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation bas qui vaut 0.765 avec ce résultat on peut conclure que l'adsorption est monocouche.

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

Modèle	équation	Coefficient de corrélation	paramètres	
Equation de Langmuir	$Y=0,0041x+0,0236$	$R^2 =0,99$	$b=244 \text{ mg/g}$	$K_L= 0,17 \text{ L/mg}$
Equation de Freundlich	$Y=0,0363x+5,2635$	$R^2 =0,76$	$n=27,54$	$\log K_F = 5,26$

IV.6. L'étude cinétique de l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif de Merck

La cinétique d'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif de Merck a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (premier ordre et deuxième ordre) et la diffusion intraparticulaire

Mode opératoire

Dans une série de béchers on introduit 0.2g d'adsorbant et on y ajoute 25ml de solution du bleu de Méthylène de concentration initiale connue, l'ensemble est agité pendant 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90 et 120 minutes puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

L'étude cinétique de premier ordre est définie par la linéarité de $\log[q_{e1} - q_t]$ en fonction du temps, les résultats obtenus sont représentés le tableau 10 et graphiquement sur la figure 17.

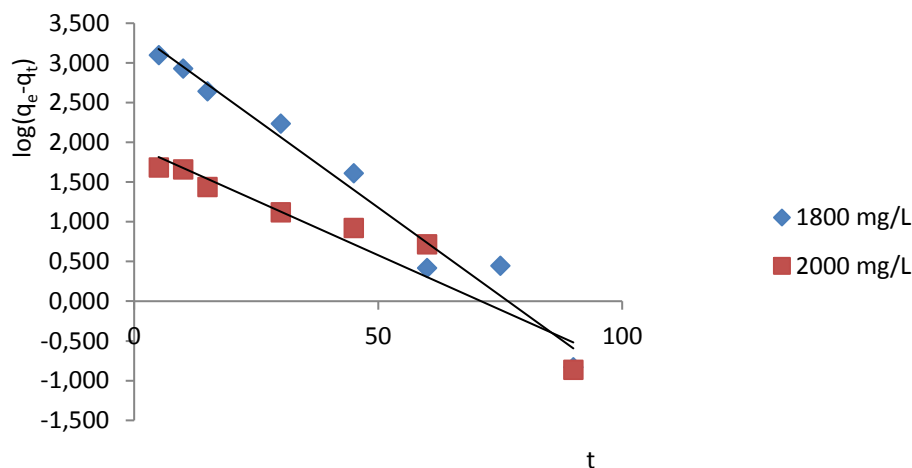


Figure 17. Représentation graphique de modèle de Lagergren d'ordre 1 pour l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif de Merck

D'après la figure 17 on remarque que les coefficients de corrélation pour les deux concentrations sont petits donc la réaction n'est pas du premier ordre.

L'étude cinétique de deuxième ordre est définie par la linéarité de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps, les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur le figure 18.

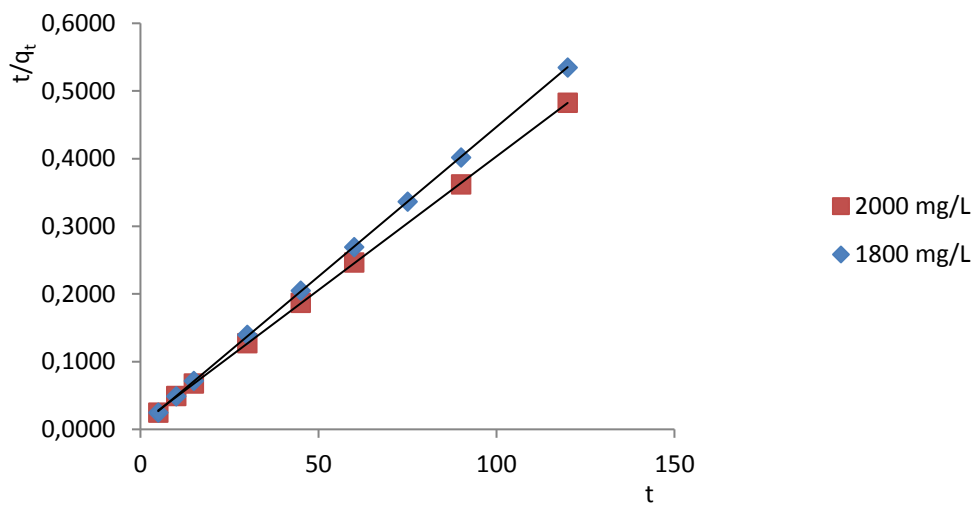


Figure 18. Représentation graphique de modèle de Lagergren d'ordre 2 pour l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif de Merck

D'après la figure 18 on remarque les coefficients de corrélation pour les deux concentrations sont très élevés donc la réaction est du deuxième ordre.

L'étude cinétique de la diffusion intraparticulaire est définie par la linéarité de Q_t en fonction du temps, les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur le figure 19.

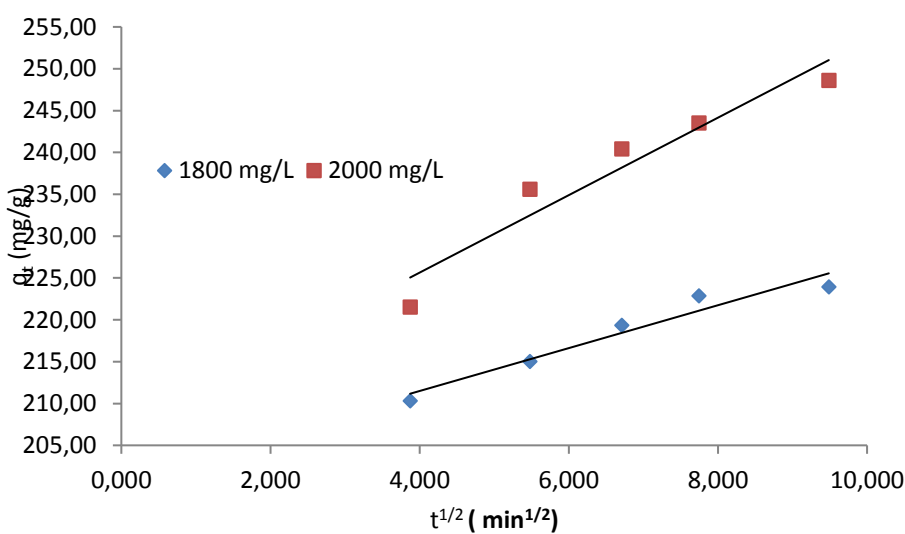


Figure 19. Représentation graphique de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par le charbon actif de Merck

L'application de l'équation de diffusion intraparticulaire aux données expérimentales. en traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations du bleu de Méthylène. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C donne une idée de l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite.

Tableau 10: Comparaison des capacités d'adsorption pour la réaction du 1^{er} ordre pour l'adsorption du bleu de Méthylène par le charbon actif de Merck.

C_0 (mg/L)	L'équation	R^2	$q_{calculée}$ (mg/g)	K	q_{exp} (mg/g)
1800	$y=0,044x+3,396$	0.972	2494,02	0,102	248,75
2000	$y=0,027x+1,952$	0.922	89,70	0,063	224,37

D'après le tableau 10 on remarque que les capacités d'adsorption expérimentales et graphiques sont totalement différentes donc la réaction n'est pas d'ordre 1.

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

C_0 (mg/L)	L'équation	R^2	$q_{calculée}$ (mg/g)	K	q_{exp} (mg/g)	h (min g/mg)
1800	$y=0,004x+0,0048$	0.999	227,27	0,004	224,37	206,60
2000	$y=0.004x+0,008$	0.999	121,95	0,008	248,75	118,97

D'après le tableau 11 on remarque que les cinétiques d'élimination du bleu de Méthylène s'accordent mieux avec le modèle du pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation proche ou égale à l'unité et les q_{ecal} qui sont proches des q_{eexp} calculées à partir des isothermes.

Tableau 12 : les résultats de la diffusion intraparticulaire

C_0 (mg/L)	L'équation	R^2	K	C
1800	$y=2,562x+201,24$	0.999	2,562	201,24
2000	$y=4,628x+207,12$	0.999	4,628	207,12

D'après les résultats on remarque que la diffusion intraparticulaire commande le processus d'adsorption du bleu de Méthylène sur le charbon actif de Merck

CHAPITRE

The word "CHAPITRE" is rendered in a bold, dark blue, sans-serif font. The letters are slightly slanted to the right. Below the text, there is a light gray, semi-transparent reflection of the word, creating a 3D effect as if the text is floating above a surface. The entire graphic is centered horizontally on a plain white background.

CHAPITRE

The word "CHAPITRE" is rendered in a bold, dark blue, sans-serif font. The letters are slightly slanted and have a 3D effect, appearing to rise from a white surface. Below the text is a soft, light gray reflection, creating a sense of depth and perspective. The overall composition is centered and minimalist.

CHAPITRE I

The image features the word 'CHAPITRE I' in a bold, dark blue, sans-serif font. The text is presented in a three-dimensional perspective, appearing to rise from a flat surface. Below the main text, a lighter, semi-transparent version of the same text is reflected, creating a sense of depth and shadow. The overall design is clean and modern, centered on a plain white background.

Conclusion

L'évolution de l'humanité et du confort de la vie quotidienne des gens a multiplié de façon continue les sources de pollution et les quantités d'éléments polluants rejetés par l'homme dans la biosphère, et la diversité de ceux-ci sans cesse a augmenté.

Notre étude concernant l'élimination de bleu de Méthylène par le charbon actif commercial de Merck a conduit à conclure que :

- La première méthode de caractérisation est la détermination de la valeur de l'indice d'iode, ce paramètre est très important pour la caractérisation d'un adsorbant en matière de microporosité. La valeur obtenue est de 828 mg/g

- La valeur de l'indice de bleu de Méthylène est de 173 mg/g, cette valeur donne une indication sur la mésoporosité.

- Les paramètres influençant sur l'adsorption sont un temps de contact de 2 h une dose de 8 g/L et la valeur de pH est 11,75.

- La capacité maximale d'adsorption est 244 mg/g

- L'étude cinétique, a montré que la fixation est compatible avec une cinétique de deuxième ordre et diffusion intraparticulaire commande cette adsorption

Références

- [1]- Meenakshi Goyal□, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D 2004. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. *Journal of Carbon Science* Vol. 5, pp. 170-179.
- [2]- fiche de données de sécurité MERCK EUROBOB selon la directive européenne 19/155/ CEE (19 /11/2004).
- [3]-G. CHARLOT dosages absorptiométriques des éléments minéraux (1978).
- [4]- R.Papin, technique de l'ingénieur, « l'adsorption J2730, J2731 ».
- [5]- EMILLAN. KCOLLER, génie chimique pages 340-341. (2001).
- [6]- Opération technique- transfert de matière (2009-2010).
- [7]- BORSALIA et HAMMOU.M « adsorption du mercure par une plante saharienne », mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem (2003).
- [8]- BELAYACHI.H et BELAYACHIA « élimination du rouge de Congo par adsorption », mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem (2006).
- [9]- Benharrat, L « Adsorption de colorant textile par une bentonite activée », mémoire de fin étude .Université de Mostaganem (2004-2005).
- [10]- GOUMIDI, F et HADRI, Z « pyrolyse d'une plante saharienne pour l'adsorption de corps organiques et métaux lourds», université de Mostaganem (2000-2001).
- [11]- Sites web : <http://www.charbonactif.com>. (19/10/2012)
- [12]- Thermoul. M « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption des substances organiques et inorganiques», Mémoire de Magister .Université de Mostaganem (2004-2005).
- [13]- Bengoua .S « suivi par spectrophotométrie de l'élimination du vert de Malachite par deux algues marines *Ulva Lactuca* et *Cystoseira Stricta* », mémoire de Magister, Université de Mostaganem 2004-2005.

[14]- Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon (2008).

[15]- M^{elle} DOUARA Nadia ETUDE DE LA FIXATION DE COLORANTS PAR UN DECHET SOLIDE MODIFIE CHIMIQUEMENT EN MODE BATCH. Mémoire de magister Université de Mostaganem (2007-2008)

[16]- Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solutions by surface modified activated carbons. *Carbon Science*. 5, 170. (2004).