



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
La République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique  
جامعة محمد الحميد بن باديس - مستغانم  
l Hamid Ben Badis – Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2 ...../GE/2020

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **Génie des procédés**

Spécialité : **Génie de l'environnement**

### ETUDE DE FIXATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE SUR UN CHARBON ACTIF

Présenté par :

**ELMAHROUG Fatima**

Soutenu le / / devant le jury composé de :

Président : MEKIBES.Z

**MAA**

U - Mostaganem

Examineur : BENZEKRI BENALLOU.M

**MCB**

U - Mostaganem

Encadreur : DOUARA.N

**MCB**

U - Mostaganem

Année Universitaire : 2019 / 2020

# Remerciement

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

Je remercie vivement mon encadreur Mme DOUARA Nadia Maitre de conférences B à l'Université de Mostaganem pour son encadrement, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, et ses observations très utiles.

Mes chaleureux remerciements vont à Mr BENZEKRI Mokhtar Maitre de conférences B à l'Université de Mostaganem pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ce mémoire.

Je tiens à remercier Mme MEKIBES Zohra maitre assistant A à l'Université de Mostaganem de m'avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury.

Enfin, nos meilleurs sentiments envers tous les professeurs du département de génie des procédés, ainsi que pour toute personne qui, de près ou de loin, nous a apportée son soutien.

# dédicace

**Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu**

**Je dédie cette thèse :**

**A lumière de ma vie , ma mère qui m'a toujours aidé et soutenue par sa prière et tendresse, que dieu me la garde et la protège .**

**A mon cher grand père .**

**A mes très chères filles : kaouter, anfal , firdaous .**

**A celui qui me partage tous les moments de malheurs et de bonheurs , à l'associé de ma vie, mon mari que puisse dieu me le garde .**

**A mes très chères sœurs et très chères frères sans exception .**

**A mon cher beau père , ma chère belle mère et mes chères belles sœurs**

**A mes très chères copines : Yamina , Hamida , Amina , Houaria .**

# Résumé

## Résumé :

Pour la dépollution des eaux, nombreuses méthodes et techniques sont développées.

Parmi les techniques qu'on a suivies dans notre travail, l'adsorption qui a été réalisé en système batch avec le charbon actif commercial on utilisant le rouge bened comme polluant à partir de solutions aqueuses.

Cette étude d'élimination de ce polluant a été effectuée sous l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact et la cinétique de l'adsorption du polluant choisi.

D'après les résultats obtenus, La capacité d'adsorption calculés et le taux d'élimination augmente ou descend selon le paramètre influent .

**Mots clés :** adsorption, charbon actif , polluant

## Summary:

For water pollution control, many methods and techniques have been developed. Among the techniques that we followed in our work, the adsorption which was carried out in a batch system with commercial activated carbon using bened red as a pollutant from aqueous solutions.

This study of elimination of this pollutant was carried out under the influence of certain physico-chemical parameters such as the initial concentration of the dye, the mass of the adsorbent, the pH of the solution, the contact time and the kinetics of adsorption of the selected pollutant.

From the results obtained, the calculated adsorption capacity and the removal rate increases or decreases depending on the influencing parameter .

**Key Words :** adsorption, activated carbon, polutant

ملخص :

للسيطرة على تلوث المياه ، تم تطوير العديد من الأساليب والتقنيات من بين التقنيات التي اتبعناها في عملنا ، الامتزاز الذي تم في نظام دفعي باستخدام الكربون المنشط التجاري باستخدام بنيد الأحمر كملوث من المحاليل المائية. أجريت هذه الدراسة للتخلص من هذا الملوث تحت تأثير بعض المعايير الفيزيائية والكيميائية مثل التركيز الأولي للصبغة ، وكتلة الممتزات ، ودرجة حموضة المحلول ، ووقت التلامس و حركيات امتزاز الملوث المختار. من النتائج التي تم الحصول عليها ، تزيد أو تقل سعة الامتزاز المحسوبة ومعدل الإزالة اعتماداً على المعيار المؤثر.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز ، الكربون المنشط التجاري، الملوث .

# sommaire

|                    |   |
|--------------------|---|
| Introduction ..... | 1 |
|--------------------|---|

## Chapitre I : Les adsorbants

|  |   |
|--|---|
| I. Généralité sur l'adsorption .....                                   | 4 |
| I.1. Définition .....  | 4 |
| I.2. Les types d'adsorption .....                                      | 4 |
| I.2.1. Adsorption physique : physisorption .....                       | 4 |
| I.2.2. Adsorption chimique (chimisorption).....                        | 4 |
| I.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption .....              | 4 |
| I.4. Les modèles d'adsorption .....                                    | 4 |
| I.4.1. Le modèle de Langmuir .....                                     | 5 |
| I.5. Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption ..... | 5 |
| III.6. Cinétique d'adsorption .....                                    | 6 |
| III.6.1. Modèles cinétiques .....                                      | 7 |
| III.6.1.a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....              | 7 |
| III.6.1.b. Modèle cinétique du pseudo second ordre .....               | 8 |

## Chapitre II: Les adsorbants

|   |    |
|---|----|
| II.1. Généralité.....                         | 10 |
| II.2. Les différents types d'adsorbants ..... | 10 |
| II. 2. 1. Le Charbon Actif .....              | 10 |
| II. 2. 2. Les zéolithes .....                 | 11 |
| II. 2. 2. Gel de silice .....                 | 11 |

## Chapitre III : La partie expérimentale

|  |    |
|--|----|
| III. 1. Dosage par spectrophotométrie .....                            | 13 |
| III.2. Adsorption Rouge bened .....                                    | 14 |
| III.2.1 Préparation des solutions du Rouge bened .....                 | 14 |
| III.2.2. Établissement de la courbe d'étalonnage du Rouge bened.....   | 14 |
| III.2.3. Optimisation des paramètres d'adsorption du Rouge bened ..... | 15 |
| III.2.3.1 Effet du temps d'agitation .....                             | 16 |
| III. 2.3.2 Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption .....     | 17 |
| III.2.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Rouge bened.....  | 18 |
| III.2.5. Isotherme d'adsorption du Rouge bened .....                   | 19 |
| III.2.6. Cinétique d'adsorption du Rouge bened .....                   | 20 |
| Conclusion générale .....  | 27 |
| Références .....   | 29 |

## Liste des figures

|  |    |
|--|----|
| Figure III.1. Courbe d'étalonnage du Rouge benec   | 15 |
| Figure III.2. Taux d'élimination du Rouge benec en fonction du temps d'agitation.                            | 16 |
| Figure III.3. Taux d'élimination en fonction de la dose.   | 17 |
| Figure III.4. Taux d'élimination en fonction de pH   | 18 |
| Figure III.5. Taux d'élimination de Rouge benec à différente température.                                    | 19 |
| Figure III.6. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption Rouge benec par l'adsorbant.  | 20 |
| Figure III.7. Isotherme d'adsorption du Rouge benec par l'adsorbant.   | 21 |
| Figure III.8. Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Rouge benec.                            | 22 |
| Figure III.9. Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Rouge benec                           | 22 |
| Figure III.10. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du Rouge benec (1 <sup>ier</sup> ordre) | 24 |
| Figure III.11. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du Rouge benec (2 <sup>eme</sup> ordre) | 24 |

## Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| Tableau III.1. Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Rouge benec $\lambda_{\max}=504$ nm. | 11 |
| Tableau III.2. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption  | 15 |
| Tableau III.3. Effet de la dose sur l'adsorption   | 16 |
| Tableau III.4. Effet du pH sur l'adsorption du Rouge benec   | 17 |
| Tableau III.5. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption.  | 18 |
| Tableau III.6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption Rouge benec (400 mg/L).  | 19 |
| Tableau III.7. Constantes Freundlich & Langmuir d'adsorption du Rouge benec  | 20 |

# Introduction général

---

La protection de l'environnement s'impose afin de préserver la vie sur notre planète. La science de la protection de l'environnement étudie l'interdépendance entre d'un coté, l'environnement et de l'autre, les phénomènes et les processus naturels et artificiels, l'homme et les espèces vivantes.

La façon consciente de regarder, aujourd'hui, ce sujet a mis en évidence deux types d'action nécessaires :

- La Dépollution de notre environnement en utilisant des chaînes de traitement de plus en plus efficaces ;
- L'utilisation des technologies propres dans l'esprit du concept du développement durable et du respect de l'environnement.

Aussi, l'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que, les détergents et colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile ou de nature métallique, tels que le cuivre, le zinc, le cobalt et le fer, présents à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes vivants, ou enfin, d'autres éléments tels que le mercure, le plomb ou le chrome qui ne peuvent entraîner que des effets néfastes .

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétaux avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds. Parmi ces matériaux, les grenades ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption.

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire ou valoriser les

# Introduction général

---

déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines. Pour le cas des résidus lignocellulosiques (noyaux d'olive, noyaux de pêche, les coques d'amandes, etc.).

Ce mémoire comprend deux parties :

Une recherche bibliographique contenant des rappels sur l'adsorption et les adsorbants.

Une partie expérimentale, dans laquelle on étudie l'effet de paramètres influençant l'adsorption tels que, la température, le pH, la dose et le temps de contact et enfin une étude cinétique de l'adsorption effectuée sur le polluant choisi.

# chapitre 1

## adsorption

## I. Généralité sur l'adsorption

### I.1. Définition

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 [1]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [2].

### I.2. Les types d'adsorption

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption :

#### I.2.1. Adsorption physique : physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Van der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [3].

#### I.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 kcal par mole [3][4].

### I.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH [5][6].

### I.4. Les modèles d'adsorption

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

### I.4.1. Le modèle de Langmuir

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

- La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.
- L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules) [7].

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1)$$

Où

**q<sub>e</sub>**: quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>).

**X** : masse de l'adsorbat adsorbés (mg).

**m** : masse de l'adsorbant (g).

**b**: capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg.g<sup>-1</sup>).

**K<sub>L</sub>**: constante de Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>).

**C<sub>eq</sub>** : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>).

### I.4.2. Le modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. L'équation de Freundlich s'écrit comme suit:

**K<sub>F</sub>** et **n** sont des constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné. **K<sub>F</sub>** caractérise le pouvoir adsorbant du support et **1/n** l'affinité du soluté pour l'adsorbant [7].

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$q_e = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

### I.5. Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu. L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

**Coefficient de distribution  $K_d$**  : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour les espèces adsorbées à faibles concentrations. Il est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, il peut se traduire par l'expression suivante [8, 9]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_{eq}} \quad (3)$$

Avec

$K_d$  : Coefficient de distribution (L/g)

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (4)$$

Nous permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

Le tracé de  $Ln K_d$  en fonction de  $1/T$  donnant une droite, permet de déterminer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ( $\Delta H > 50$  kJ/mol) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

### III.6. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [10].

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, 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.

#### III.6.1. 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 [11, 12]. Trois modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

##### III.6.1.a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [13] :

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (06)$$

Avec

$k_1$  : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (heure<sup>-1</sup>)

$t$  : Temps de contact (heure)

$q_e$  : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en mono couche (à l'équilibre expérimentale)

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

### III.6.1.b. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre proposé par Ho et Mc Kay [14, 15] est le suivant:

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (07)$$

Avec

$k_2$  : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

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

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

$h$  : qui correspond à  $k_2 q_{e2}^2$ , est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g h)

chapitre II

adsorbant

### II.1. Généralité

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces spécifiques par unité de masse importantes (de 100 m<sup>2</sup>/g et jusqu'à plus de 2500 m<sup>2</sup>/g). Cette importante propriété permet aux solides d'avoir une grande capacité d'adsorption. Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée.

Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. Dans l'industrie, les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées.

### II.2. Les différents types d'adsorbants

#### II. 2. 1. Le Charbon Actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de « control environnemental » [16]. Il est 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 [17].

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 volatiles (COV) [17]. 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.

---

## II. 2. 2. Les zéolithes

Une zéolithe (du grec zéro : bouillir et lithos : pierre) est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolithes : les naturelles et les zéolithes synthétiques.

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  joint par les atomes d'oxygène qu'ils partagent.

## II. 2. 2. Gel de silice

Le gel de silice est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. L'intérieur de chaque grain de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygènes. En surface, il reste des groupements  $\text{Si-OH}$  qui sont responsables de la très forte polarité du gel de silice. La présence de groupements hydroxyles confère une polarité à la surface ce qui fait que les molécules polaires telles que l'eau, les alcools, les phénols et les amines sont adsorbés préférentiellement par rapport aux molécules non polaires. La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**Tableau II.1.** Différent types d'adsorbant et leurs usages

| Adsorbants                     | Usages principaux  |
|--------------------------------|--|
| Argiles et terres décolorantes | Décoloration des huiles minérales, végétales, graisses animales et des cires.  |
| Noir animal                    | Raffinage des sucres   |
| Charbons                       | Décoloration et raffinage des sucres, décoloration des huiles et graisses végétales, purification, de produits alimentaires et pharmaceutiques, décoloration et purification de substances divers inorganique ou organiques, purification de l'eau, récupération de métaux précieux. |
| Alumine activée                | Déshydratation de l'air, des gaz et des liquides, catalyse   |
| Gel de silice                  | Déshydratation et purification de l'air, fractionnement des hydratations   |
| Tamis moléculaires             | Déshydratation de l'air, des gaz et des liquides, fractionnements des gaz et d'hydratations  |

# Chapitre III

## partie expérimentale

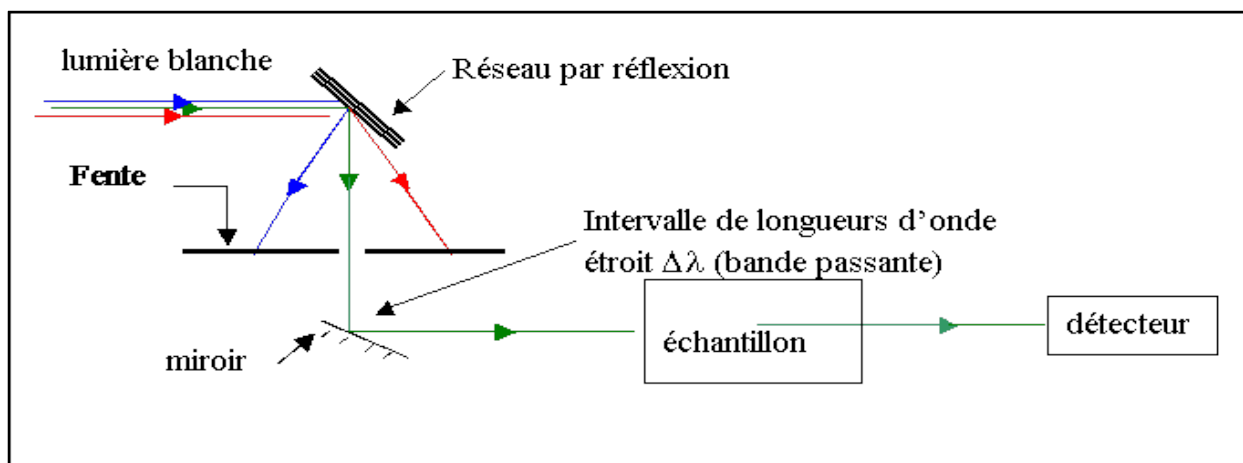
Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. On s'est intéressé à l'extraction liquide-solide du Rouge beneed par un charbon actif commercial.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la cinétique de l'adsorption du polluant.

L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de l'adsorption permet de préciser la validité et sur tout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de l'adsorption en termes de vitesse et de capacités de l'adsorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de l'adsorption du Rouge Erionyle par l'adsorbant.

### III. 1. Dosage par spectrophotométrie

Le spectrophotomètre fait passer une radiation (lumière) monochromatique (une seule longueur d'onde) à travers une longueur  $l$  (longueur de la cuve du spectrophotomètre) de solution et mesure l'absorbance  $A$  (grandeur liée à la quantité de lumière absorbée par la solution). Ce principe est schématisé dans la Figure IV-11 ci-dessous.



L'absorbance dépend de la couleur de la radiation, de sa longueur d'onde.

Soit  $I_0$  l'intensité de la lumière incidente et  $I$  l'intensité de la lumière transmise.

Le spectrophotomètre compare  $I$  et  $I_0$  à travers épaisseur  $d$  de la cuve soit la transmission  $T$  :

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

$$A = \log (I_0/I) = \log (1/T) = \epsilon C \ell$$

avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I,  $I_0$  : intensité du faisceau émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

$\ell$ : épaisseur de la cuve.

### III.2. Adsorption du Rouge beneed

L'adsorption du Rouge beneed a été effectuée sur un charbon actif commercial.

#### III.2.1 Préparation des solutions du Rouge beneed

Les solutions du colorant Rouge beneed ont été préparées en utilisant l'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé dans une fiole des volumes importants (500 ml) de solution mère de colorant à une concentration de (1000 mg.L<sup>-1</sup>).

Pour préparer une solution mère de Rouge beneed de concentration 1000 mg/L. On pèse 0,5 g de Rouge beneed et on le rajoute dans une fiole jaugée et on les dissout dans la quantité d'eau, la plus faible possible, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que la masse se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (500 mL). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère.

#### III.2.2. Établissement de la courbe d'étalonnage du Rouge beneed

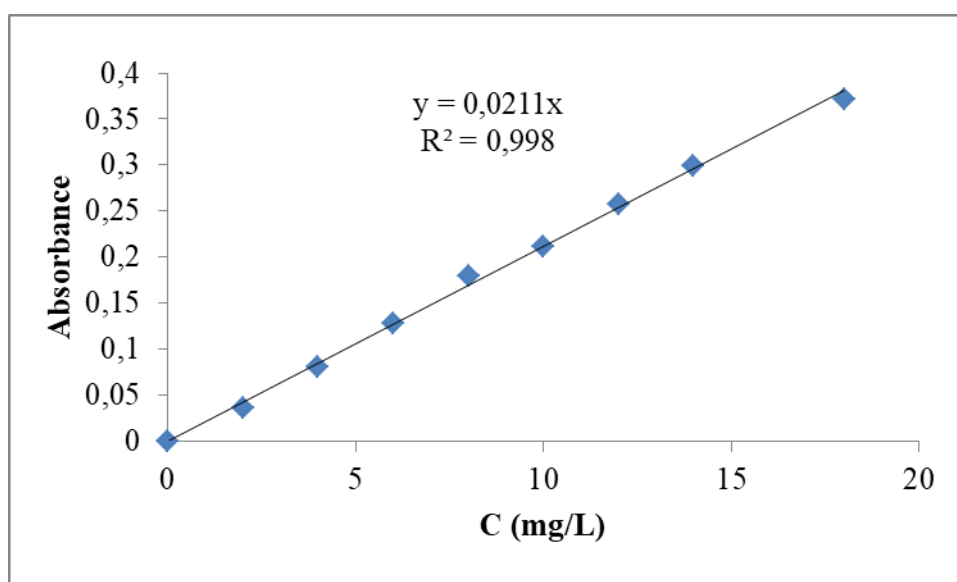
Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 500 ml.

- Détermination de  $\lambda_{\max}$  : Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, on a d'abord déterminé ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

- Une concentration de 100 mg/L (préparées par dilution dans une fiole de 200 ml à partir d'une solution mère de colorant à 1000 mg/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) du colorant.
- A partir de la solution de  $C=100$  mg/L, on prépare des solutions filles avec des concentrations allant de 2 à 30 mg/L ont été préparés.

**Tableau III.1:** Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Rouge beneed  $\lambda_{\max}=504$  nm

|          |   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| N°       | 1 | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
| C (mg/L) | 0 | 2     | 4     | 6     | 8     | 10    | 12    | 14    | 18    | 30    |
| A        | 0 | 0.037 | 0.081 | 0.128 | 0.179 | 0.212 | 0.258 | 0.299 | 0.372 | 0.655 |



**Figure III.1.** Courbe d'étalonnage du Rouge beneed

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0,998 représentant un bon ajustement linéaire.

L'équation de la droite donnant l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration des solutions filles est :  $A = 0,021 \times C$ .

### III.2.3. Optimisation des paramètres d'adsorption du Rouge beneed

Afin de déterminer les meilleures conditions d'adsorption du colorant par l'adsorbant, notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants:

### III. 2.3.1 Effet du temps d'agitation

Les expériences de la cinétique sont réalisées dans des erlens à une température ambiante. Une masse de 0,1 g de l'adsorbant est ajoutée à 25 ml de la solution contenant le colorant. Nous avons préparé deux solutions arbitraires de concentrations 300 mg/L et 400 mg/L.

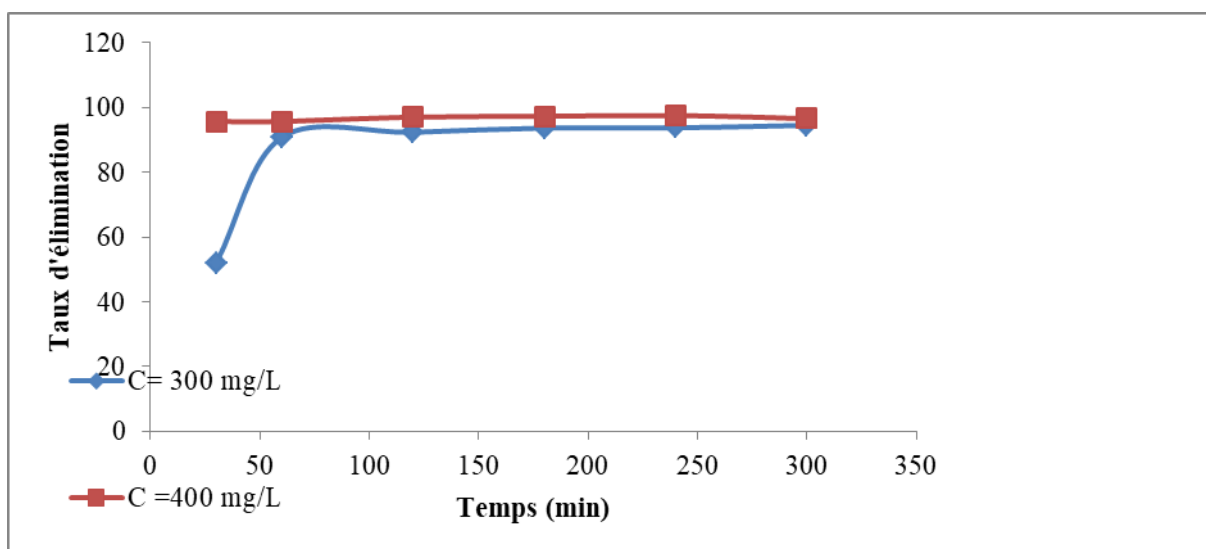
Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 600 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à différents moments de 15 jusqu'à 180 min.

L'ensemble est centrifugé et analysée par spectrophotométrie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2 et représenté graphiquement sur la figure III.2.

**Tableau III.2.** Etude du temps d'équilibre de l'adsorption

| Co=300 mg/L   |        |        |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| t (min)       | 30     | 60     | 120    | 180    | 240    | 300    |
| Elimination % | 95.667 | 95.750 | 97.060 | 97.345 | 97.560 | 96.583 |
| Co=400 mg/L   |        |        |        |        |        |        |
| t (min)       | 30     | 60     | 120    | 180    | 240    | 300    |
| Elimination % | 51.984 | 90.825 | 92.365 | 93.698 | 93.778 | 94.524 |



**Figure III.2.** Taux d'élimination du Rouge bened en fonction du temps d'agitation.

La figure III.2 montre Les résultats d'adsorption obtenus pour le Rouge bened par l'adsorbant. On remarque que le taux d'élimination augmente avec le temps jusqu'à obtention

d'un palier de saturation ou ce rapport ne change plus montrant que l'interaction adsorbant adsorbé a atteint l'équilibre.

Correspondant à un temps d'une 180 minutes où ce pourcentage ne change plus. Toutes les expériences d'adsorption seront faites pour un temps de contact adsorbant adsorbé 3 heures, temps supposé suffisant pour ce système.

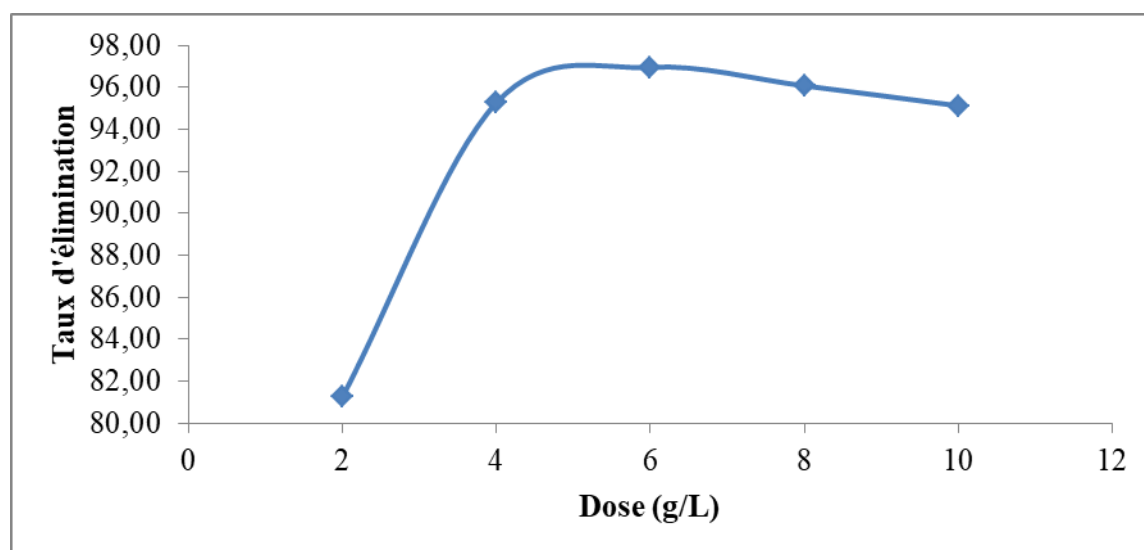
### III. 2.3.2 Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption

Les expériences des réactions sont suivies à une concentration constante du colorant (et pour des masses variables des adsorbants compris entre 0,05 et 0,3g sont ajoutées à 25 ml de la solution de Rouge bened de concentration 25mg/L. L'ensemble est agité, le temps d'agitation a été fixé à 2 heures puis centrifuger et analyser.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau III.3 et représentés graphiquement sur la figure III.3.

**Tableau III.3** : Effet de la dose sur l'adsorption

|                    |        |        |        |        |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| m (g)              | 0,05   | 0,1    | 0,15   | 0,2    | 0,25   | 0,3    |
| Dose (g/L)         | 2      | 4      | 6      | 8      | 10     | 12     |
| Taux d'élimination | 81.250 | 95.274 | 96.964 | 96.083 | 95.131 | 93.905 |



**Figure III.3** : Taux d'élimination en fonction de la dose.

La figure III.3 montre qu'une augmentation de la concentration de l'adsorbant cause une augmentation du taux d'élimination de l'adsorbé et que l'adsorption est maximale pour une

dose d'adsorbant de 6 g/l. Par conséquent nous allons prendre cette dose optimale pour toutes les expériences d'adsorption.

### III. 2.3.3. Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption

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

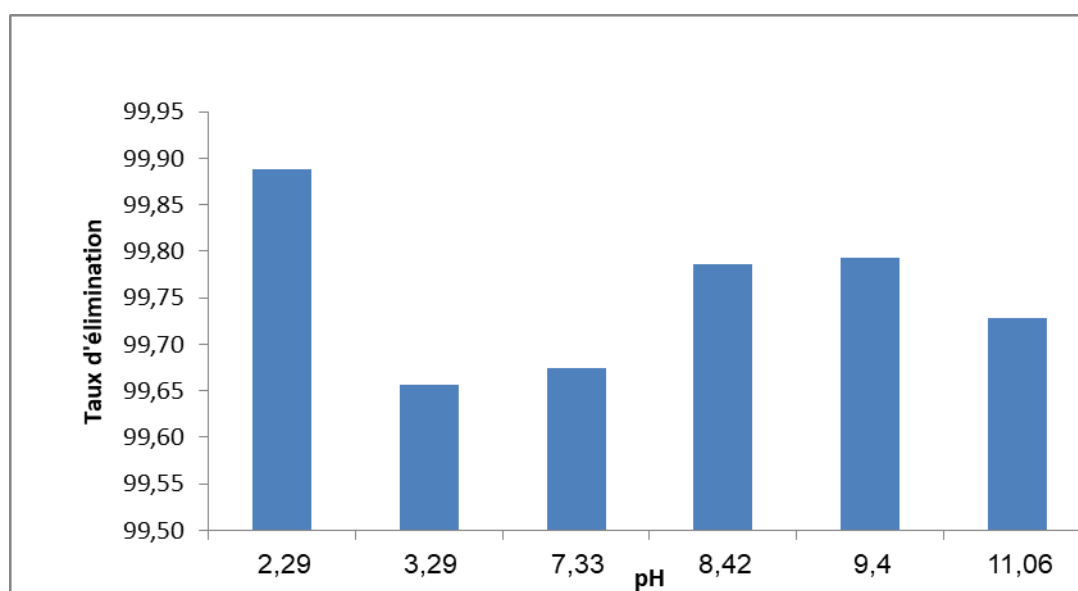
Dans une série des erlenes, nous avons introduit 25 ml de solution connue de Rouge bened 25mg/L à l'un des pH, dans les cas échéant avec l'hydroxyde de sodium 0,1N ou l'acide chlorhydrique 0,1N à des valeurs de pH choisi arbitrairement aux quelles nous avons ajouté une masse de 0.15 g du charbon actif.

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment (180 min), puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption en fonction du pH sont rassemblés dans le tableau III.4 et représenté graphiquement dans la figure III.4.

**Tableau III.4** : Effet du pH sur l'adsorption du Rouge bened

|                   |        |        |        |        |        |       |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Ph                | 2.29   | 3.29   | 7.33   | 8.42   | 9.4    | 11.06 |
| Taux élimination% | 99.888 | 99.657 | 99.675 | 99.786 | 99.793 | 99.72 |



**Figure III.4** : Taux d'élimination en fonction de pH

D'après le graphe, on voit que le taux d'élimination de colorant est le plus élevé pour un pH de la solution de 2,29 ; c'est à ce pH que va être établie l'isotherme d'adsorption.

### III.2.3.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Rhodamine B

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption.

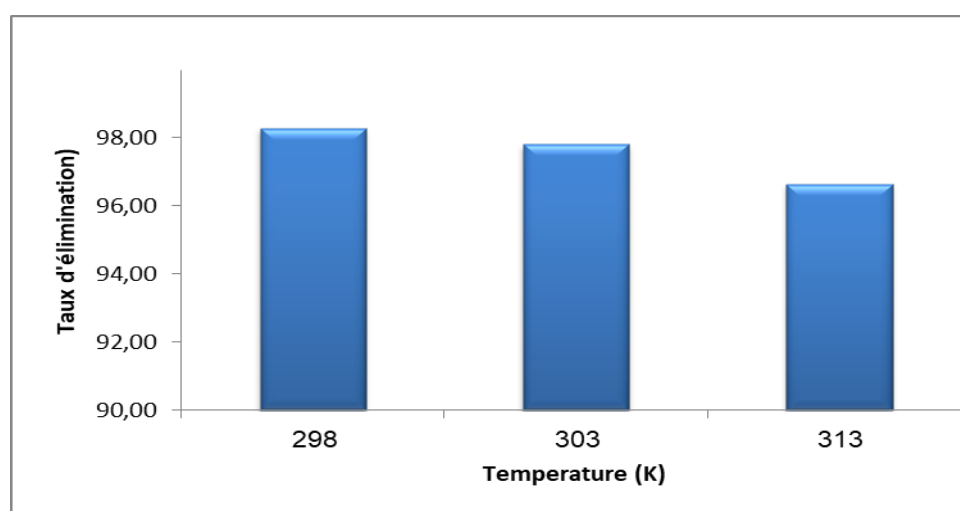
Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbé.

Des flacons contenant 25 mL de solution de Rouge bened de concentration 400 mg/L, sont ajustés à un pH= 2,3 ; puis 0,15 g d'adsorbant. Ces flacons sont placés successivement à des températures 20, 30 et 40°C dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température, le flacon est agité pendant 180 min puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie.

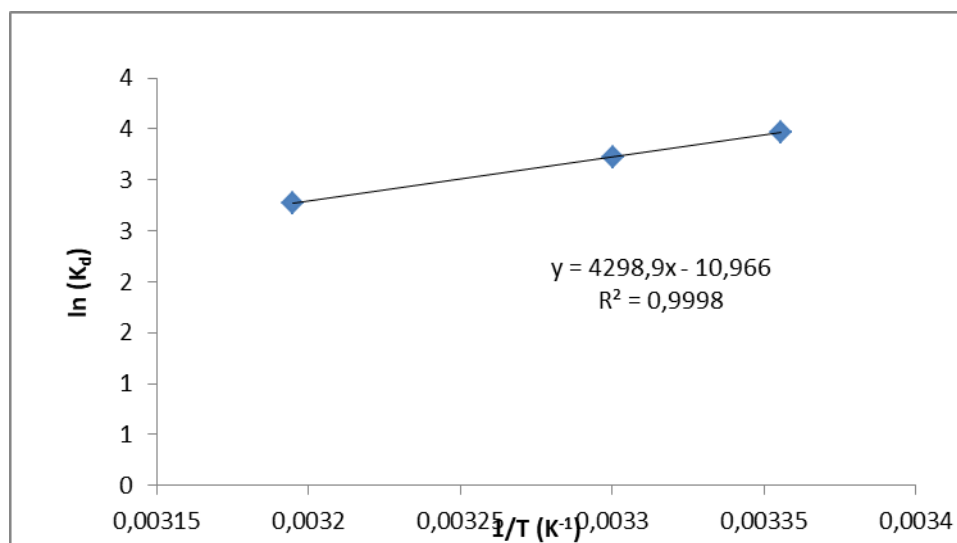
Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau III-5 et représenté sur les figures III.5 et III.6.

**Tableau III.5 :** Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption

|                      |        |        |        |
|----------------------|--------|--------|--------|
| Température(k)       | 293    | 303    | 313    |
| 1000/T               | 3,413  | 3,300  | 3,195  |
| Taux d'élimination % | 98.265 | 97.796 | 96.633 |
| Ln $K_d$             | 3.464  | 3.216  | 2.771  |



**Figure III.5 :** Taux d'élimination de Rouge bened à différente température.



**Figure III.6 :** Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1000/T$  pour l'adsorption Rouge beneed par l'adsorbant.

#### III.2.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Rouge beneed

**Tableau III.6 :** Paramètres thermodynamiques d'adsorption Rhodamine B ( $C=400$  mg/L).

| Equation             | $\Delta G^\circ$ (KJ/mol) |        |        | $\Delta H^\circ$<br>(KJ/mo) | $\Delta S^\circ$<br>(KJ/molK <sup>o</sup> ) |
|----------------------|---------------------------|--------|--------|-----------------------------|---|
|                      | T=293K                    | T=303K | T=313K |                             |   |
| $y = 1,859x - 5,732$ | -8.58                     | -8.10  | -7.21  | 35.734                      | 0.091                                       |

L'examen de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur la substance étudiée, se fait avec une réaction spontanée et favorable ( $\Delta G < 0$ ).

Les valeurs positives de  $\Delta H$ , montrent que les réactions sont endothermique.

#### III.2.5. Isotherme d'adsorption du Rouge beneed

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre adsorbant, adsorbat. Il caractérise le processus d'adsorption, et

exprime la quantité d'adsorbé présente sur l'adsorbant  $x/m$  (exprimée mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbé restant en solution  $C_{eq}$  (exprimée en mg/L).

### Mode opératoire

Dans une série de béchers contenant 25 ml de solution de concentrations qui varient entre 400 mg/L à 2000 mg/L, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé, puis centrifugé et analysé.

La quantité  $x/m$  (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) est déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m \times 1000}$$

Où :  $C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbé (mg/L),

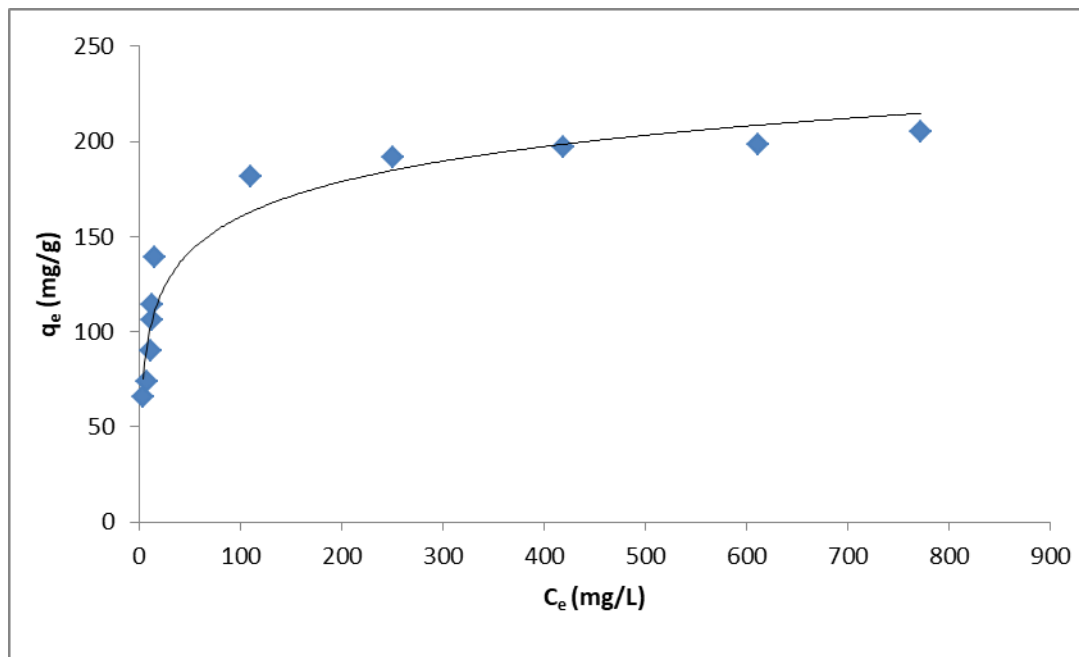
$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbé (mg/L),

$m$  : Masse d'adsorbant (g),

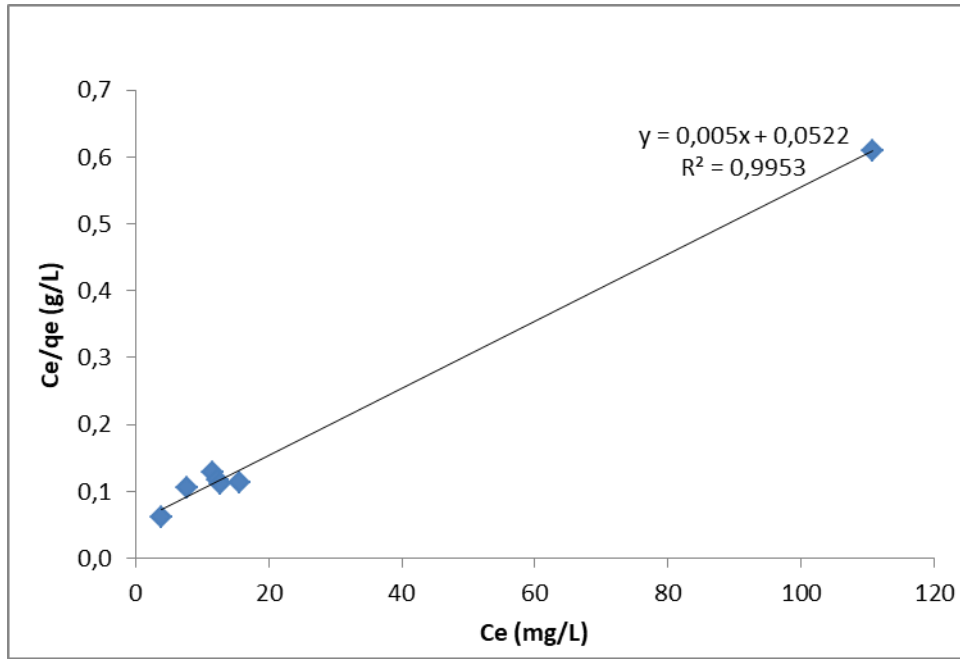
$V$  : Volume d'adsorbé (ml),

1000 : Coefficient de conversion.

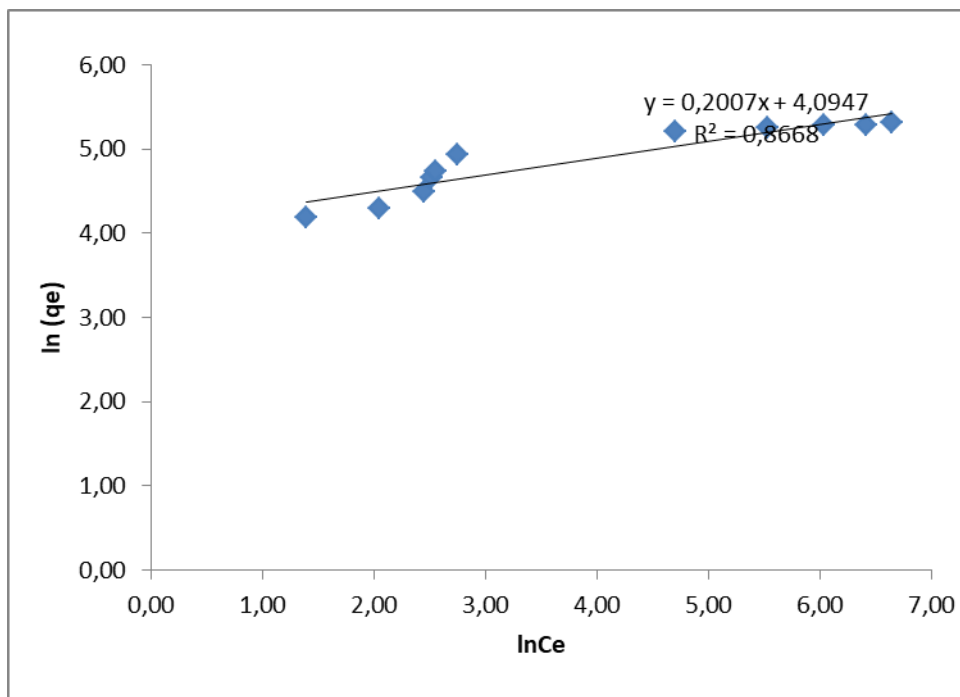
Les valeurs de cette étude sont représentées graphiquement sur les figures : III-7, III-8 et III-9.



**Figure III.7 :** Isotherme d'adsorption du Rouge bened par l'adsorbant.



**Figure III.8 :** Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Rouge bened.



**Figure III.9 :** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Rouge bened.

Les figures III.7, III.8 et III.9 nous montre que :

- la capacité d'adsorption du Rouge beneed par l'adsorbant augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale.
- L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche

La linéarité de droite de la figure III.8 avec un coefficient de régression  $R^2=0,99$  montre que le système étudié suit le modèle de Langmuir.

La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption  $b$  ainsi que la constante  $K$  pour l'adsorbant étudié.

**Tableau III.7** : Constantes Freundlich & Langmuir d'adsorption du Rouge beneed

| Freundlich         |       |       | Langmuir           |            |       |
|--------------------|-------|-------|--------------------|------------|-------|
| $y = 0.200x+4,094$ |       |       | $y = 0.005x+0.052$ |            |       |
| $K_f$              | $n$   | $R^2$ | $K$ (L/mg)         | $b$ (mg/g) | $R^2$ |
| 59.979             | 5.000 | 0.866 | 0.096              | 200        | 0.995 |

Le tableau III.7 donne les équations des droites obtenues ainsi que les constantes et les coefficients de corrélation et confirme que ce système est bien décrit par le modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption de 200 mg/L.

### III-2.6. Cinétique d'adsorption du Rouge beneed

Les modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption du Rouge beneed, en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et pH optimum trouvés au paravent.

L'étude de La cinétique d'adsorption de Rouge beneed le charbon actif commercial a été suivie en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre). Nous citons les modèles cinétiques étudiés pour l'élimination du Rouge beneed par l'adsorbant avec deux concentrations différents 300 mg/L et 400 mg/L.

#### Mode opératoire

Dans une série des béchers nous avons introduit 25 mL de solutions du Rouge beneed, ajusté au pH optimal de solution et nous avons ajouté 0.15 g d'adsorbant, l'ensemble est agité à des temps de 15 ; 30 ; 60 ; 90 ; 120 ; 180 puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont représentés sur les figures III.10, III.11.

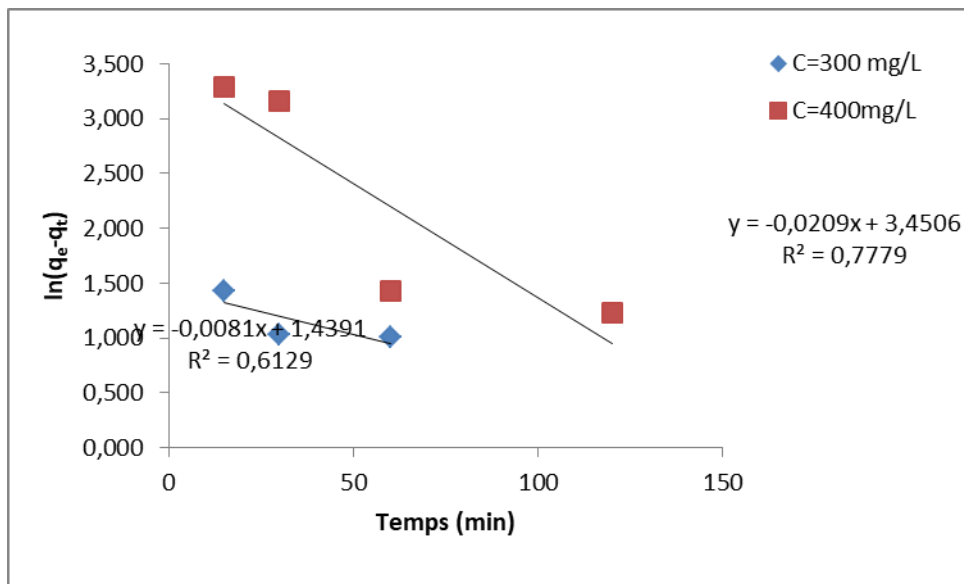


Figure III.10 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du Rouge beneed (1<sup>ier</sup> ordre)

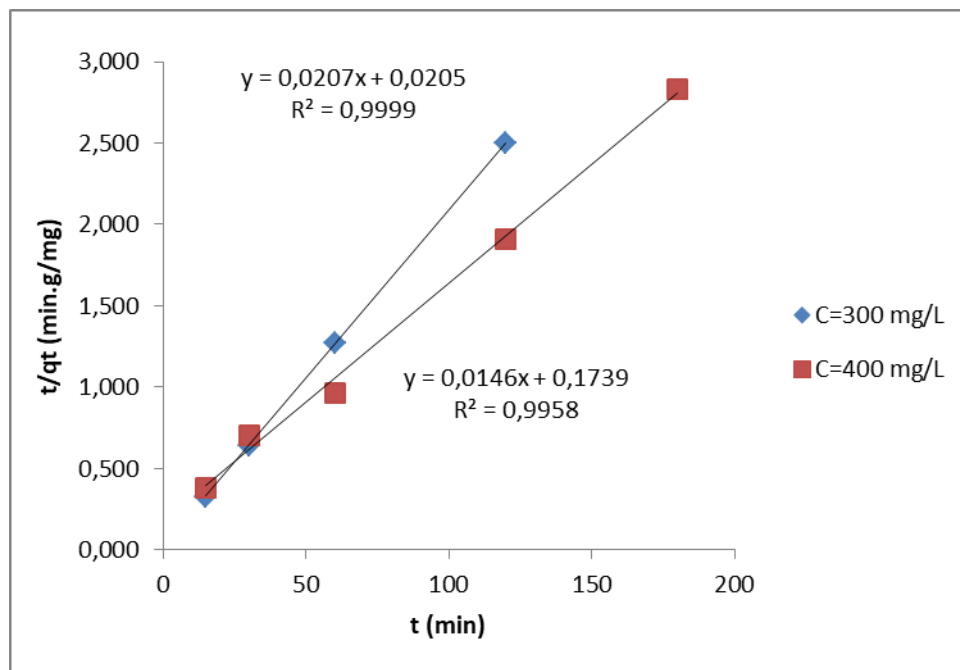


Figure III.11 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du Rouge beneed (2<sup>eme</sup> ordre)

**Tableau III.8** : Résultats de la cinétique d'adsorption du Rouge beneed

| $C_0$ (mg/L)                      |                            | $C_0= 300$ mg/L | $C_0= 400$ mg/L |
|-----------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|
| $Q_{exp}$ (mg/g)                  |                            | 48,23           | 63,51           |
| Pseudo<br>1 <sup>ier</sup> ordre  | $Q_e$ (calculée)<br>(mg/g) | 0,201           | 0,032           |
|                                   | $K_1$ (min <sup>-1</sup> ) | 0,008           | 0,02            |
|                                   | $R^2$                      | 0,61            | 0,777           |
| Pseudo<br>2 <sup>ième</sup> ordre | $Q_e$ (calculée)<br>(mg/g) | 50              | 71,42           |
|                                   | $K$ (g/mg min)             | 0,02            | 0,001           |
|                                   | $R^2$                      | 0.99            | 0.99            |

D'après ces résultats nous remarquerons que, l'adsorption du Rouge beneed par la matière le charbon actif commercial obéit la cinétique d'adsorption pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation  $\approx 1$  et une capacité d'adsorption expérimentale presque égale à la capacité calculé.

CONCLUSION

GENERAL

## Conclusion générale

---

Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité du charbon actif dans le processus d'adsorption.

Les tests d'adsorption ont été réalisés en système batch avec le charbon actif commercial. L'étude de l'influence de certains paramètres comme, le temps de contact, la dose et le pH sur l'élimination de ce polluant à partir de solutions aqueuses a montré que :

- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 180 minutes.
- Le meilleur taux d'élimination du Rouge bened est obtenu pour une dose de charbon actif commercial égale à 6g/L et à pH acide égal à 2,3.

Le comportement thermodynamique a révélé que nos adsorptions sont toutes spontanées et endothermique.

D'après la classification de Giles et al, toutes les adsorptions étudiées sont de type L. L'isotherme qui décrit le mieux nos différentes adsorptions est le modèle de LANGMUIR, avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,99 et une capacité d'adsorption maximale égale à 200 mg/L.

L'adsorption du Rouge bened par le charbon actif commercial obéit la cinétique d'adsorption pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation  $\approx 1$  et une capacité d'adsorption expérimentale presque égale à la capacité calculé.

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

---

- [1] L.NAIDJA, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, 2010, p 23.
- [2] I. BOUNOUR, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, 2009, p 3.
- [3] S. ARRIS, CHEBIRA, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008 p 26.
- [4] S.BENDOUCHE, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magistère, université M'Hamed Bougera Boumerdes, 2009, p 32.
- [5] A.REFFAS, Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylons et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2010, p 48.
- [6] Giles, C.H., Smith, D, Huitson, A, 1974, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J, Colloid ,Int, Sci*, 47 (3),755-765.
- [7] L.AMIROUCHE, OUTIOUA, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, 2011, p
- [8] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6214–6222 ;
- [9] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de  $Cs^+$ ,  $Ni^{2+}$  ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005.
- [10] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [11] Acemioglu, J. *Colloid Interface Sce.*274 (2004) 371-379.
- [12] P. K Malik, *Dyes pigments* 56 (2003) 239-249.
- [13] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, *J.Am. Chem. Soc.*73 (1951) 373-380.
- [14] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Chem. Eng.J.*70 (1998) 115-124.

## Références bibliographiques

---

- [15] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Process Biochem.*34 (1999) 451-465.
- [16] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007.
- [17] Marc Clause. Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat, 2003.