

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Chimie
Filière : Chimie appliquée

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie appliquée
Option : **Chimie appliquée**

THEME :

Adsorption du bleu de méthylène par deux adsorbants

Étudiant(e) : M^{me} LAKEB Soumia

M^r BENMERIDJA Tahar

Encadrant : M^r TABTI CHAREF Université de Mostaganem

Président: M^r BOURAADA MOHAMED

Examineur: M^r KADI ABDELKADER

Année Universitaire 2020-2021

Remerciement

Avant tout, nous aimerions commencer par remercier Dieu tout puissant de nous avoir donné le courage et la santé pour faire ce travail.

Nous tenons à remercier **Mr C. Tabti** de nous avoir accueilli dans son équipe et de nous avoir supervisé tout au long de cette thèse.

Nous tenons à remercier également **Mr M. Bouraada** Professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem pour son attention de tout instant sur nos travaux. Qu'il veuille ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nos plus vifs remerciements vont également à **Mr A. Kadi** pour nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Finalement; nos remerciements vont aussi à toutes personnes qui nous ont aidé de près ou de loin pour faire ce modeste travail.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mon père

A ma mère

Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui ma poussé

Ver le succès vous été toujours les plus important dans ma vie.

A mon Grand père, SADEK LAKEB que Dieu bénisse son âme

A mon frère, YUCEF LAKEB

A mes sœurs, ASMAA HOUAS, FATIMA LAKEB, NADIA LAKEB, AOUDA LAKEB

Enfants : ABDILLAH, KHADIDJA, SIDAHMED, SANAA, SADEK

A Toute ma famille LAKEB

A mes chers amis : MEKRARBECH ZINEB, HACHELAF CHERIFA, MEKRARBECH HADJER, HASSANI FATIMA, FARAH AHLEM, HIDRA SOUMIA, HIDRA AMINA, FARAH FERIEL, LATRECH KHALIDA, MELLAH FARAH, BOUABDELLAH SARA, CHERRATI KHADIDJA.

Soumia

Dédicace

Je dédie ce travail :

À *ma mère* Fatiha et *mon père* M'Hammed

mes plus proche dans ce monde qui m'ont soutenue afin de suivre mes études

À *mes grandes parentes*, Tahar « Que Dieu bénisse son âme » et Mimouna

Mohammed et Touatia que Dieu les bénisse.

À *mes frères et sœurs*, Asmaa, Zakaria, Ismahane et Yanis

Et à toute *ma famille* qui est la source de Joy dans ma vie.

À *mes amis et mes proches* dans l'université et hors, Mohammed, Djilali, Kamal, Nouredine, Youcef, Oussama, Fouad, Moulay, Omar, Abdelatif, Sohaib, Kadirou, Mansour.

Hadjer, Marwa, Soumia, Sara, khadidja.

À tous ceux qui m'ont soutenu et m'ont poussé

Tahar

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralité sur le Charbon actif	4
I.1. Généralité :	4
I.2. Définitions:	5
I.3. Structure du charbon actif:	5
I.4. Matériaux constitutifs:	6
I.6. Formes du charbon actif:	8
I.7. Structure poreuse:	10
I.8. Fabrication du charbon actif:	11
I.9. Utilisations du charbon actif:	13
I.10. Régénération du charbon actif:	13
Chapitre II : Généralité sur les colorants	15
II.1. Généralité :	15
II.2. Définition des colorants:	16
II.3. Classification des colorants:	16
II.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau:	18
II.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau:	18
II.4. Nature des colorants:	18
a- Colorants naturels:	19
b- Colorants synthétiques:	19
II.5. Utilisation des colorants:	19
II.6. Toxicité des colorants:	20
II.7. Procédés d'élimination des colorants:	20
II.8. Bleu de méthylène:	21

Chapitre III : ADSORPTION ET CINETIQUE	25
III.1. Théorie d'adsorption:	25
III.1.1.2. Définition:	26
III.1.1.3. Différents types d'adsorption:	26
III.1.1.4. Physisorption par opposition à chimisorption:	28
III.1.1.5: Facteur influençant l'adsorption:	28
III.1.1.6: Structure de l'adsorbant:	29
III.1.1.7: Mécanisme d'adsorption:.....	30
III.2:la cinétique d'adsorption:	31
III.3. Isotherme d'adsorption:.....	33
III.4. Modèles d'adsorption:.....	35
III.5: Spectrophotométrie:	41
Chapitre IV : Étude expérimentale et discussion des résultats	44
IV.1. Introduction :	45
IV.2. Matériels et Appareillages :.....	45
IV.3. Les produits utilisés :.....	47
IV.4. Préparation de la matière première (roseau RB) :	48
IV.5. Établissement la courbe d'étalonnage de RB :	49
IV.6. Élimination du bleu de méthylène :.....	51
IV.6.1.1. Point de charge zéro (PZC) de RB :.....	51
IV.6.1.2. Effet du pH du RB:	52
IV.6.1.3. Cinétique d'adsorption:.....	55
IV.6.1.4: Isotherme d'adsorption:.....	62
IV.7. Préparation du charbon actif:.....	68
IV.8. Processus de Préparation du charbon actif:.....	68
IV.9. Élimination du bleu de méthylène:.....	70
IV.9.1.1 Point de charge zéro (PZC) de RA :.....	70
IV.9.1.2 Effet du pH :	71
IV.9.1.3. L'étude cinétique :.....	73
IV.9.1.4. Les isothermes d'adsorption :.....	77

Chapitre V : Étude comparative	82
V.I. Introduction:	83
V.1. L'effet pH :	83
V.2. Cinétique d'adsorption:	84
V.3. Isotherme d'adsorption:	85
V.3.1.1. Isotherme de Langmuir :	86
V.3.2.1 Isotherme de Freundlich:	86
V.4 Conclusion:	87
Conclusion générale :	89

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'eau est la source de la vie et le vecteur le plus important pour réalisation de développement durable. C'est une ressource naturelle indispensable pour la survie de l'humanité et de toute espèce animale ou végétale et pour l'environnement. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée [1].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix.

Est une technique efficace et facile à mettre en œuvre pour l'élimination de certains polluants Organiques et inorganique. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc [2].

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) Pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilise dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpirations et sueurs froides abondantes (GHOSH et BHATTACHARYYA, 2002) [3]. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques,

chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants.

Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

Dans le présent travail, Nous avons fait cette recherche pratique pour détecter l'étude de l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène est un colorant cationique sur la matière brute et le charbon actif en poudre, ce travail comporte deux parties essentielles:

La première partie est consacrée à une étude bibliographique sur l'adsorption, les adsorbants, et les colorants.

La deuxième partie nous avons effectué une étude expérimentale portera sur des solutions synthétiques de composé organique (Bleu de Méthylène), dissous dans l'eau distillée, on étudiait l'effet de certains paramètres influençant le pouvoir d'adsorption du matériau utilisé. Il s'agit des effets de pH de la solution, pH de point de charge zéro (pH PZC). On étudiait aussi la capacité d'adsorption en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich, la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.

Enfin une conclusion générale.

Chapitre I

Généralité sur le Charbon actif

Chapitre I

Généralité sur le Charbon actif

I.1. Généralité :

Le charbon actif est historiquement parlant les premiers matériaux adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé dans Égypte antique. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuilles (carbone de type Sp^2) Figure (I.1). Ces feuilles sont plus ou moins organisés sous forme d'empilements de quelques dizaines (ou moins) de feuilles en une structure de type papier froissé, traversé des pores allant de quelques Angströms à quelque dizaine de nanomètres. Cette structure poreuse permet aux particules de charbon actif de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur [4]. La structure interne de carbone activé est constituée d'un assemblage plus ou moins aléatoire de feuilles élémentaires aromatiques. L'espace entre ces feuilles constitue la micro porosité du charbon. L'aspect aléatoire de la distribution de tailles pores peut rendre la sélectivité du matériau très faible.

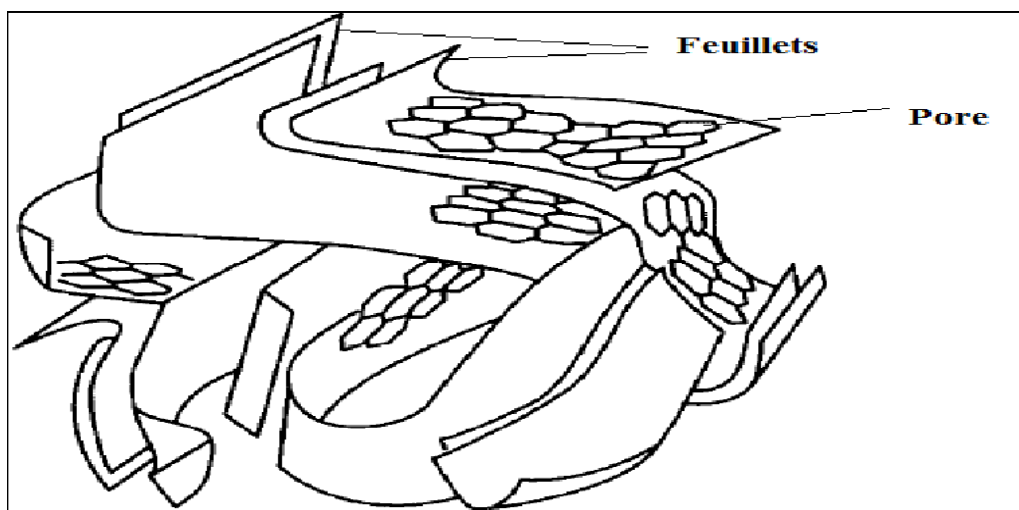


Figure I.1: La structure de charbon actif [4].

I.2. Définitions:

Le charbon actif (CA) est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et ultérieurement comme catalyseur.

Le charbon actif est le principal adsorbant utilisée en le pratique, il est obtenu à partir d'une matière organique (bois, tourbe) carbonisé, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Certains adsorbants à base de charbon actif commercialisés utilisés pour l'élimination des colorants des eaux usées [5].

I.3. Structure du charbon actif:

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone régulier, comparables aux cycles aromatiques Figure (I.2). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant.

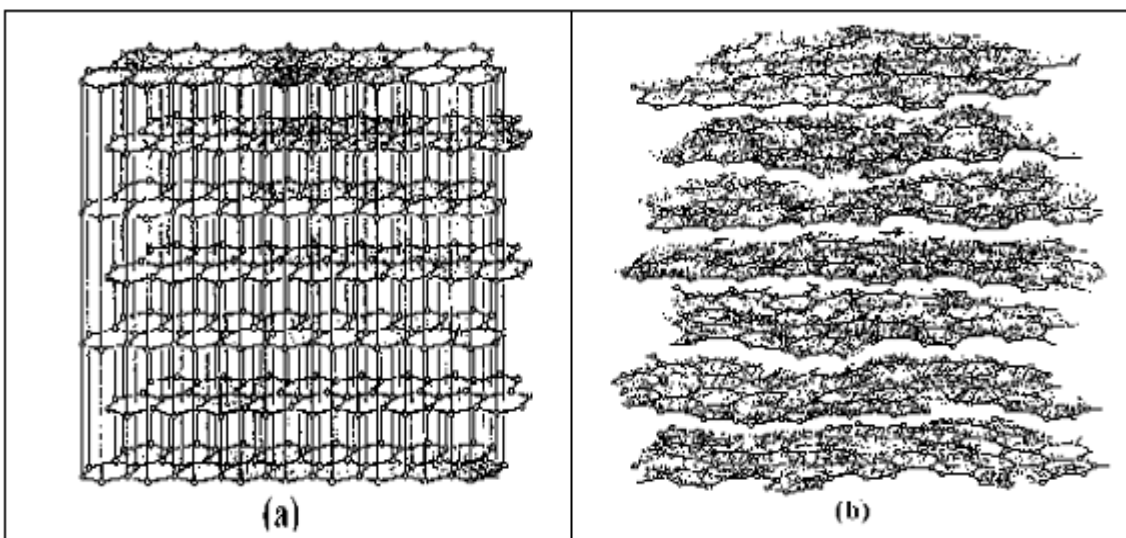


Figure I.2: Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif.

I .4. Matériaux constitutifs:

Le charbon actif peut être produit à partir de nombreux matériaux contenant du charbon. Le plus souvent, on utilise houille, le bois, la noix de coco, ou le lignite pour des raisons économiques. On distingue le charbon actif végétal et le charbon actif minéral en fonction du matériau d'origine.

Tableau I.1 : Principales caractéristiques du charbon activé [Benefield *et coll.*, 1982][6].

Caractérisations	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur Des grains diminuent.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Évolution du volume d'AC utilisé.

I.5. Propriétés du charbon actif:

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif et de déterminer ses conditions d'utilisation. Ils sont détaillés ci-dessous.

- ✧ Le volume poreux et la taille des pores: Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 classes [7].
- ✧ Micro pore $< 1\text{nm}$ ($1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$)
- ✧ Méso pore $1 - 25\text{ nm}$
- ✧ Macro pore $> 25\text{nm}$

Le volume poreux total des charbons actifs est de $0,5$ à $1\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ (50 à 70% en volume).

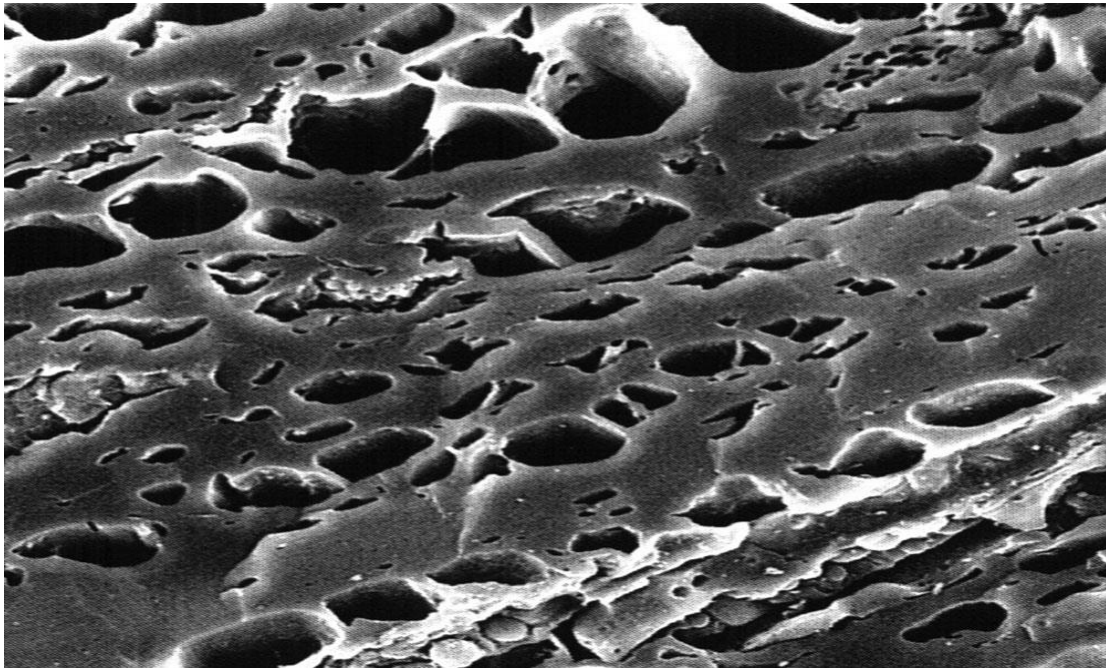


Figure I.3: Exemple de pores du charbon actif.

- ✧ **La surface spécifique:** Elle correspond à la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à $1500\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce sont

essentiellement les micros pores et méso pores qui créent de la surface. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface.

- ✧ **La taille des grains:** Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit.
- ✧ **La dureté:** Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage.
- ✧ **La densité:** Plus le charbon est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant de son prix. La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0.20 et 0.55 g/cm³ (RICHARD Y., 1970s) [8].
- ✧ **La teneur en cendres:** Elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10% (RICHARD Y., 1970s).

I.6. Formes du charbon actif:

Le charbon actif est principalement disponible sous deux formes différentes : en poudre ou en grain.

a. Charbon actif en poudre (CAP):

Le charbon actif en poudre se présente sous forme de fines particules de granulométrie comprise entre 1 et 100 µm. Les particules ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion μ la vitesse d'adsorption est très rapide. Le charbon actif en poudre

est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides. Par contre il est difficile à manipuler et à récupérer ce qui pose des problèmes de régénération. (Lenntech, 2004)[9]



Figure I.4: Charbon actif en poudre.

b. Charbon actif en grain:

Le charbon actif peut-être fabriqué sous forme de grains formés de particules de taille supérieure à 1 mm. Il est caractérisé par une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ainsi la cinétique D'adsorption est beaucoup plus lente que dans le cas d'un charbon actif en poudre (Lenntech, 2004).

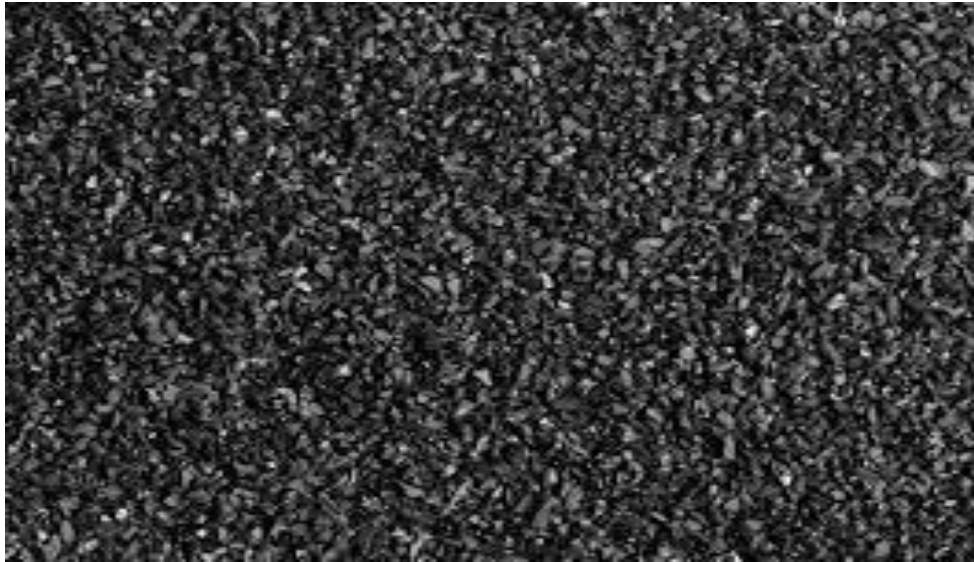


Figure I.5: Charbon actif en grain.

I.7. Structure poreuse:

Un charbon actif est un matériau poreux, qui possède de cavités ou des canaux Figure (I.6), appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'air spécifique. Un pore est par définition une cavité plus profonde que large, qui existe dans un grain de matière. Un volume poreux ouvert peut être défini à partir du volume d'une substance fluide adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouchant à la surface du grain sera accessible au fluide. Ce volume poreux ouvert est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte.

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont répartis en trois groupes:

- (a) les pores de diamètres supérieurs à 50 nm appelés macro pores.
- (b) les pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm appelés méso pores.
- (c) les pores de diamètres inférieurs à 2 nm appelés micro pores.

Les micro pores sont divisés en deux sous-groupes : les super micro pores dont la largeur des pores est comprise entre 0,7 et 2 nm et l'ultra micro pore de largeur inférieure à 0,7 nm [10].

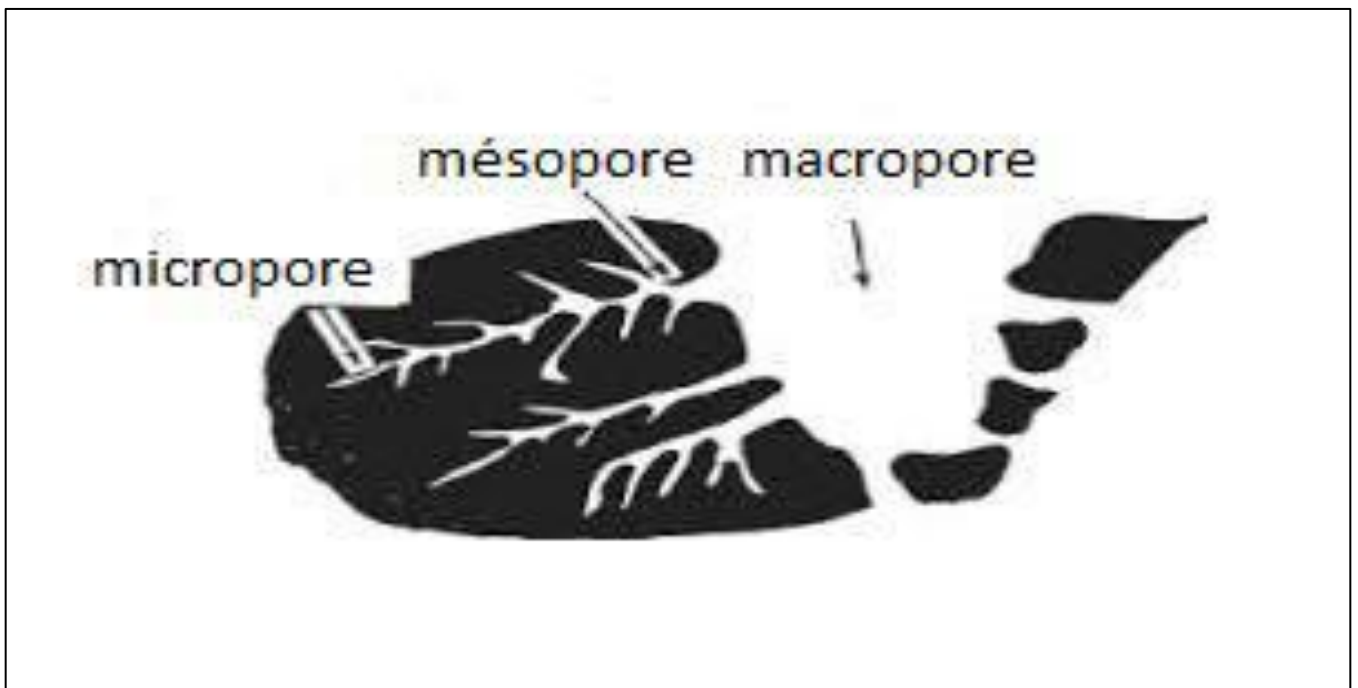


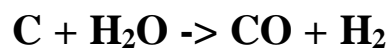
Figure I.6: Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif.
[11]

I.8. Fabrication du charbon actif:

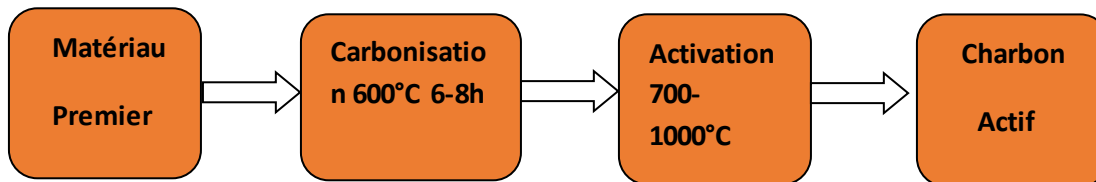
En fonction de la nature du matériau constitutif, de la forme physique du produit désiré et des caractéristiques souhaitées, deux procédés sont appliqués pour la fabrication de charbon actif [12].

a. Procédé physique:

Ce procédé est scindé en deux étapes distinctes. Le matériau premier est d'abord carbonisé à une température d'environ 600 °C pendant 6 à 8 h. Il est ensuite activé par oxydation ménagée à haute température (700 à 1000 °C). Au cours de cette seconde étape, il est mis en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72 h. Le carbone est consommé par la réaction:[13]



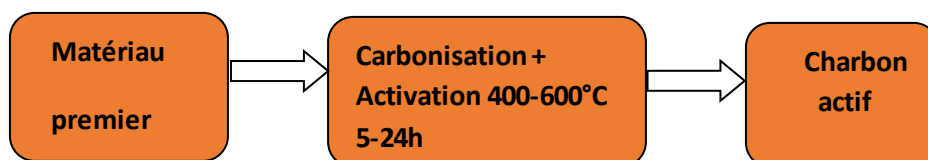
Le procédé est décrit sur le schéma ci-dessous :



Le procédé physique se caractérise par un faible rendement global [13].

b. Procédé chimique :

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600 °C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc. Précisons que ce dernier est interdit pour les applications agroalimentaires. Ces agents interviennent comme catalyseurs d'oxydation et permettent à la fois le développement de la micro porosité et de la méso porosité par élargissement du diamètre des pores. Le procédé est décrit sur le schéma ci-dessous [14]:



En général, les charbons actifs à base de bois sont activés par le procédé chimique, et ceux à base de noix de coco et de houille par le procédé physique.

I.9. Utilisations du charbon actif:

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme :

- ✧ Traitement des eaux potables et résiduaires.
- ✧ Purification de produits industriels.
- ✧ Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
- ✧ Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- ✧ Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.
- ✧ Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées.

I.10. Régénération du charbon actif:

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. Il existe un certain nombre de techniques de régénération du CA: thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique [15].

Chapitre II

Généralité sur les colorants

Chapitre II

Généralité sur les colorants

II. 1. Généralité :

Actuellement les colorants employés pour la teinture des textiles sont presque exclusivement des produits chimiques provenant de la synthèse industrielle du goudron et du pétrole.

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture, la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc.... Jusqu'à la moitié de 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle.

De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels.

Un colorant doit posséder outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultante d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

II. 2. Définition des colorants:

Un colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support, la coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude, campêche) ou même animales (cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [16].

II.3. Classification des colorants:

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières [plastiques](#), etc. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire d'une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent le plus souvent des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables de types NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale : la présence de groupes aminés caractérise un colorant basique ; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés). Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques ; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison

covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine.

II. 3.1. Classification chimique:

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes :

- ✧ Colorants anthraquinoniques.
- ✧ Colorants azoïques.
- ✧ Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane.
- ✧ Colorants indigoïdes.
- ✧ Colorants nitrés et nitrosés.
- ✧ Colorants phtalocyanines.
- ✧ Colorants polyméthiniques.

II.3.2. Classification tinctoriale:

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

II.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau:

- ✧ Colorants acides ou anioniques.
- ✧ Colorants basiques ou cationiques.
- ✧ Colorants à complexe métallique.
- ✧ Colorants à mordant.
- ✧ Colorants de cuve.
- ✧ Colorants directs.

II.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau:

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, colorants d'oxydation [17,18].

II.4. Nature des colorants:

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation [19].

Il existe deux types de colorants:

a- Colorants naturels:

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau.

b- Colorants synthétiques:

Les colorants synthétiques ont progressivement supplanté les colorants naturels. La Mauvéine, le premier colorant de synthèse a été découvert, par hasard, par le chimiste Britannique W.H.Perkin en 1856 [20]. Obtenue à partir de l'aniline tirée du goudron de houille par action de l'acide sulfurique en présence de bichromate de potassium, elle teint la soie en violet [21].

II.5. Utilisation des colorants:

Utilisation et application des colorants Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (Crepy, 2004) : □

- ✧ Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...). □
- ✧ Dans l'industrie de matières plastiques (pigments). □
- ✧ Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments). □
- ✧ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- ✧ Dans l'industrie des cosmétiques. □

- ✧ Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires). □
- ✧ Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles. □
- ✧ Dans l'imprimerie (encre, papier).

II.6. Toxicité des colorants:

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'étude sont montrée les effets toxiques et/ou carcino-géniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel [22].

Parmi les colorants industriels, nous somme intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et/ou rhinite d'origine professionnelle [23].

II.7. Procédés d'élimination des colorants:

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années [24]. Dans notre étude on s'intéresse par un procédé très important qui est le phénomène d'adsorption.

II.8. Bleu de méthylène:

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI52015, sa formule est ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) et sa masse molaire est de 319.85 mol/g (figure 7). C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure (8)[25,26].



Figure II.7: Bleu de Méthylène.

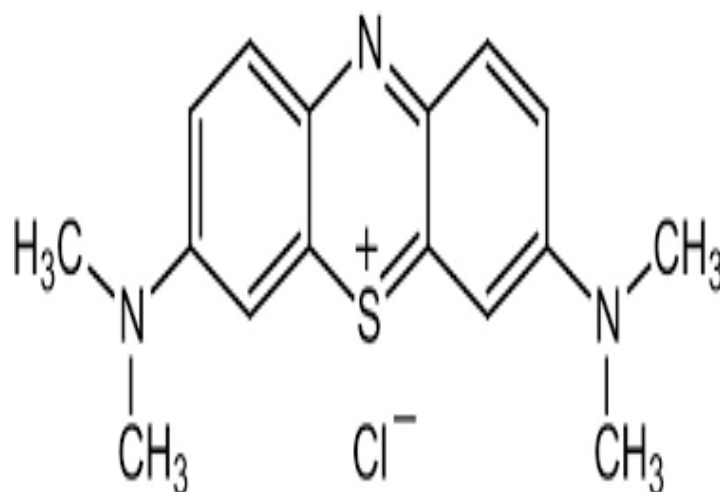


Figure II.8: Structure chimique du bleu de méthylène.

II.8.1. Propriétés physico-chimique de bleu de méthylène:

Tableau II.2: Propriétés physico-chimique de BM

Propriétés chimique	Propriétés physique
Formule brute: $C_{16}H_{18}ClN_3S$	T° de fusion: 180°C
Masse molaire: 319g/mol C 60,08 %, H 5,67 %, Cl 11,08 %, N 13,14 %, S 10,03 %	Solubilité: 50 g·l ⁻¹ eau à 20 °C 10 g·l ⁻¹ éthanol à 20 °C.

II.8.2. Toxicité du bleu de méthylène:

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg.

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hyper tensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

L'exposition aiguë à ce produit causera:

- ▷ Exposition externe: irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.

- ▷ Par l'inhalation: respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- ▷ Par l'ingestion: irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [27].

Chapitre III
ADSORPTION ET CINETIQUE

Chapitre III

Adsorption et cinétiques

III.1. Théorie d'adsorption:

III.1.1 Généralité:

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës: (gaz/liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Les phénomènes d'adsorption se rapportent aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface de solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals [28].

On appelle «adsorbât» la molécule qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est l'adsorption, comme montre la figure (III.9).

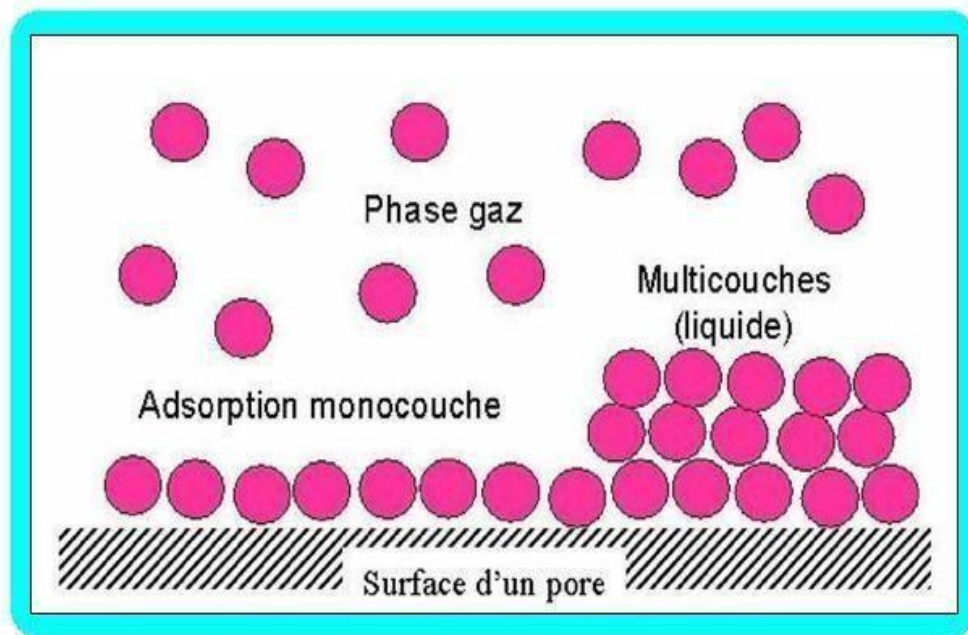


Figure III.9: Schéma représentant le phénomène d'adsorption.

III.1.1.2. Définition:

L'adsorption est l'accumulation (concentration), à la surface d'un solide ou d'un liquide soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions de molécules ou de particules colloïdales provenant de la phase vapeur (ou liquide) et qui modifient les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant. L'espèce est l'adsorbat et la surface adsorbante est l'adsorbant [29].

III.1.1.3. Différents types d'adsorption:

La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption: adsorption physique et adsorption chimique.

a- Adsorption physique:

L'adsorption physique ou physisorption (sorption par lien de van de Waals) est résulté de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas; la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique du point de vue énergétique; la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 kcal/mol tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée. [30]

b- Adsorption chimique:

L'adsorption chimique ou chimisorption est due à la déformation d'une liaison chimique; covalente plus permanente entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier; l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 kcal/mol contre quelques kcal/mol) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée. [31]

Dans ce type d'adsorption; le temps de rétention est long et seul la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches dans le cas où elles existent sont retenues par physisorption.

III.1.1.4. Physisorption par opposition à chimisorption:

Le tableau III.3 regroupe quelques caractéristiques de ces deux types d'adsorption.

Tableau III.3: physisorption et chimisorption. [32]

Paramètre	Adsorption physique	Adsorption chimique
Adsorbant	Tous les solides	Quelques solides
Adsorbât	Tous les gaz en dessous de la température critique	Quelques gaz réactifs chimiquement
Domaine de température	Basse température	A haute température
Chaleur d'adsorption	Basse	Élevée
Vitesse énergie d'activation	Très rapide, et très faible	Non activé et faible Activé et très élevée
Recouvrement	Multicouches possible	Monocouche
Réversibilité	Hautement réversible	Souvent irréversible
Importance	Détermination de la surface spécifique et taille des pores	Elucidation de la cinétique d'adsorption

III.1.1.5: Facteur influençant l'adsorption:

a. Concentration:

Pour des faibles concentrations de produit a dissous, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de 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.

b. Vitesse d'adsorption:

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.

c. 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 [33,34].

III.1.1.6: Structure de l'adsorbant:

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules.

En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces

spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations, saturation de la surface par les molécules organiques...). [35]

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité [Houas *et coll.*, 1996]. [36]

III.1.1.7: Mécanisme d'adsorption:

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusifs en particulier, 4 phases peuvent être distinguées:

1. Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule.
2. Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe).
3. Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée immobile. [37]

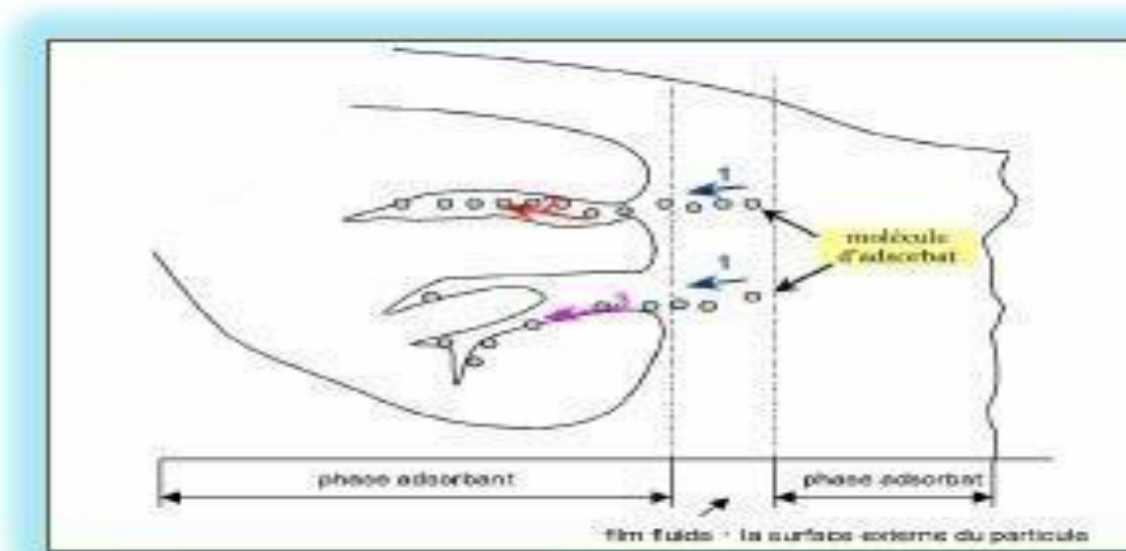


Figure III.10: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain.[38]

III.2: la cinétique d'adsorption:

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbât. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu. Il a été montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [39].

On va présenter quatre modèles cinétiques les plus importants pour interpréter des données empiriques pour les résultats d'adsorption obtenus à partir de charbon actif.

Ces modèles sont:

III.2.1: Modèle du pseudo-premier ordre:

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante:
[40]

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - qt) \quad (\text{Eq III.1})$$

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

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{Eq III.2})$$

Où:

k_1 : constante de vitesse de réaction du pseudo premier ordre.

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t : quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [41].

III.2.2: Le modèle pseudo-second-ordre (PSO):

Le modèle pseudo-second-ordre(PSO) est donné par l'expression suivante [41]:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_{e2} - qt)^2 \quad (\text{Eq III.3})$$

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

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (\text{Eq III.4})$$

Où:

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du BM sur les Cas en (mg/g.min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

On trace $\frac{t}{qt} = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [42].

III.3. Isotherme d'adsorption:

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât–adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de soluté sa solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll.

III.3.1: Isotherme de type I:

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25Å .

III.3.2: Isotherme de type II:

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macro-pores de diamètre supérieurs à 500Å .

III.3.3: Isotherme de type III:

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbé est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly-moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire.

III.3.4: Isotherme de type IV:

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly-couche démarre quand la mono-couche est totalement réalisée.

III.3.5: Isotherme de type V:

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis,

Elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la poly-couche démarre, bien avant que la mono-couche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores.

De présents cinq types d'isothermes dans la figure (III.11).

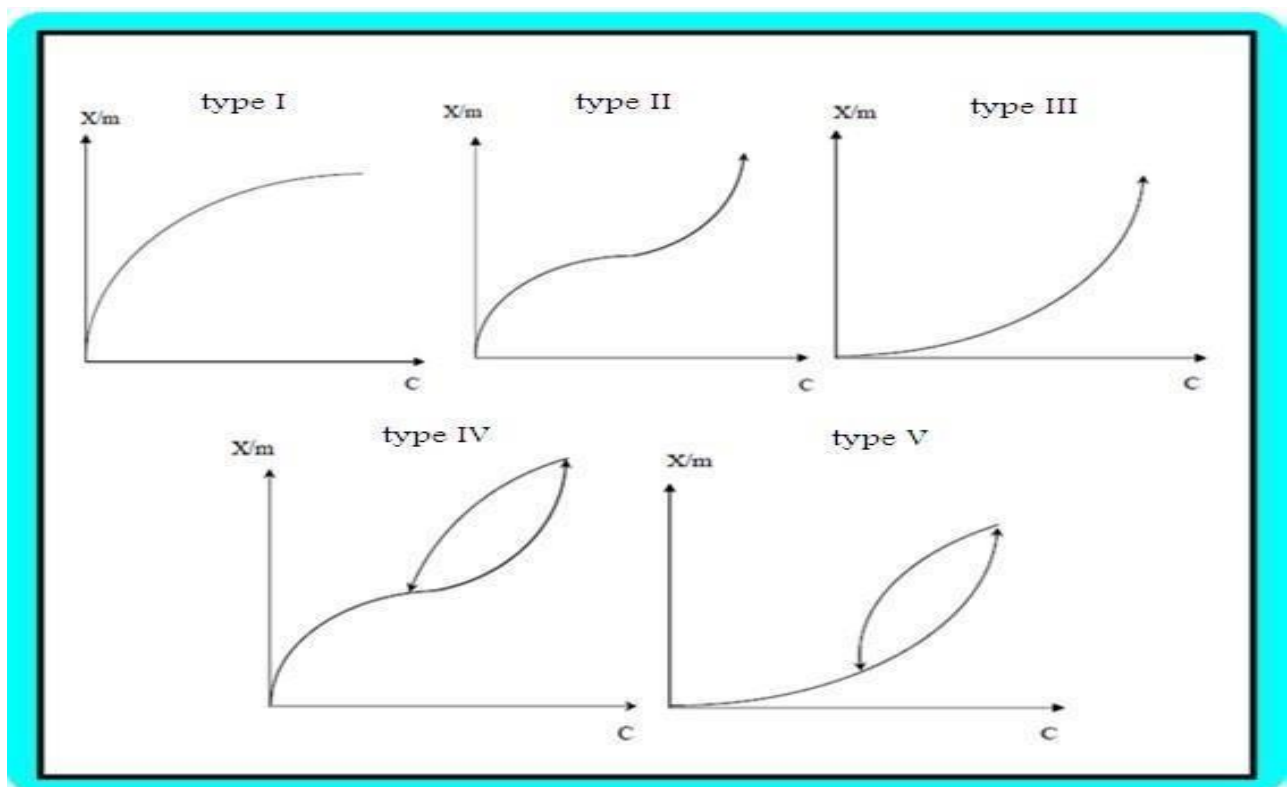


Figure III.11: Les différents types d'isothermes d'adsorption.

III. 4. Modèles d'adsorption:

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliqués dans le cas des phénomènes d'échange, si les sites d'échange sont assimilés à des sites d'adsorption et cela, lorsque la répartition de ces sites est régulière; et proportionnelle à la surface spécifique du matériel solide.

Cette utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreux travaux de la littérature dans des études se rapportant au phénomène, qui régissent les interactions entre les solides et les espèces chimiques.

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse, mais seuls les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse de solide Q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg/g) dans la solution et à la température constante.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation Eq (III.5):

$$Q_e = \frac{C_i - C_e}{m} * v \quad (\text{Eq III.5})$$

m: masse du solide (g).

C_i : concentration initiale du soluté (mg/g).

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/g).

V: volume de la solution (l).

a. Isotherme de Langmuir:

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes:

- ✧ La surface du solide est uniforme, tous les sites sont identiques.
- ✧ Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption est localisée et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quel que soit le taux de recouvrement.
- ✧ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- ✧ L'adsorption se produit en monocouche.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [Dipa *et coll.*, 2002 ; Avom *et coll.*, [2001][43]:

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \text{ (Eq.III.6)}$$

Avec :

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

a : Capacité d'adsorption à la saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).

b : coefficient d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

$a \cdot b = K_L$: constante d'équilibre de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

La linéarisation de l'équation (a-1) conduit à l'équation suivante

[Demirbas *et coll.*, 2006 ; Gilles *et coll.*, [1960][44]:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a} \text{ (Eq.III.7)}$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure 12). Les valeurs des constantes **a** et **b** peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (B) (figure 12).

La valeur de **a** peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par $Q_e = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

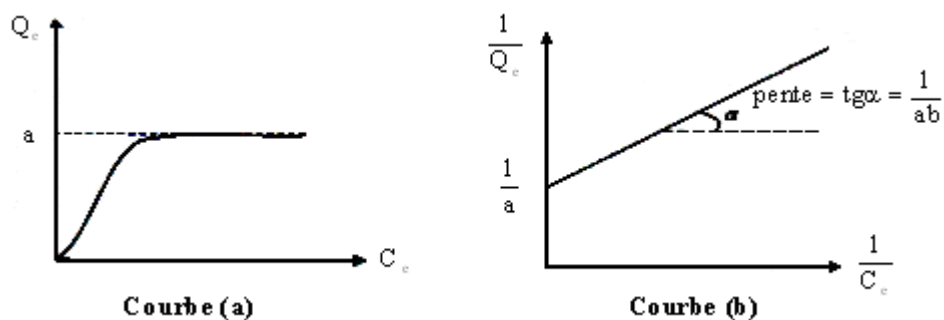


Figure III.12: Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.

b. Isotherme de Freundlich:

En 1962, Freundlich a proposé un modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en site localisé. Il peut être décrit par l'équation :

$$V = K_f p^{1/n} \quad (\text{Eq.III.7})$$

Avec:

K_f et n : constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme

Logarithmique, soit :

$$\ln V = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln p \quad (\text{Eq.III.8})$$

Ainsi, si l'on porte $\ln V$ en fonction de $\ln P$, on doit obtenir une droite en pente $\frac{1}{n}$ et l'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

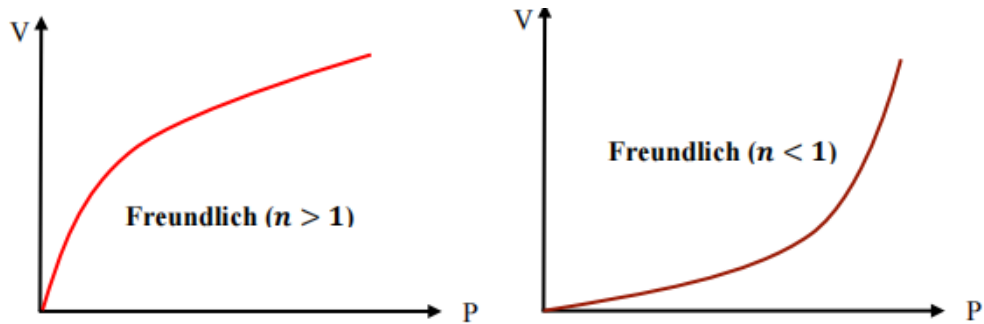


Figure III.13: Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich.

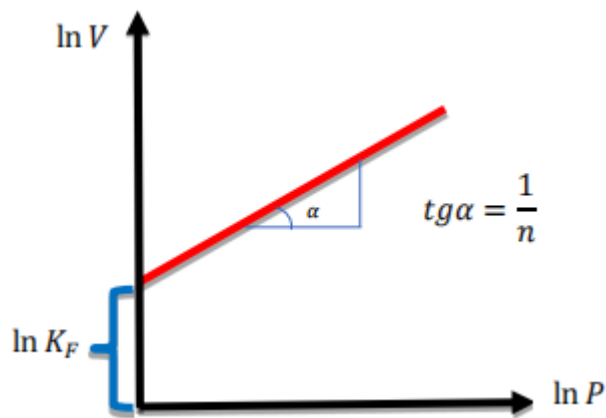


Figure III.14: Évaluation graphique des constantes d'adsorption de modèle Freundlich.

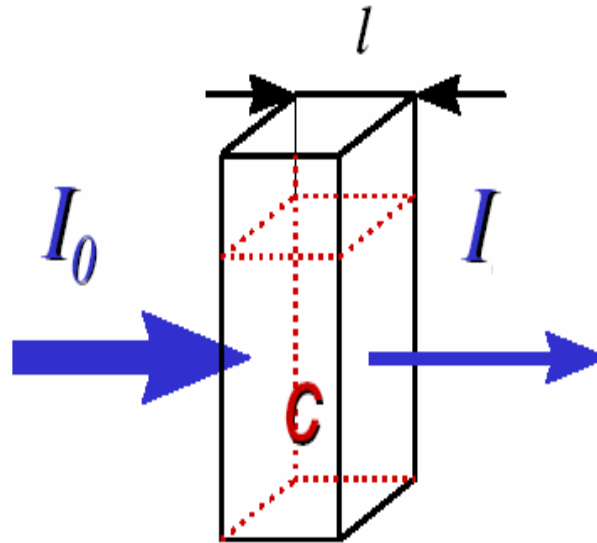
III. 5: Spectrophotométrie:

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qui repose sur l'absorption de radiations lumineuses par une ou plusieurs espèces chimiques.



Figure III.15: Spectromètre.

Une solution aqueuse contenant une espèce chimique colorée X de concentration molaire C , contenue dans une cuve à faces parallèles de largeur L , est traversée par une radiation monochromatique de longueur d'onde λ .



I_0 : intensité de la lumière incidente.

I : intensité transmise.

L : épaisseur de la cuve (cm).

C : concentration des espèces absorbantes.

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 .

On définit l'absorbance de la solution comme suit:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{Eq.III.9})$$

On parle aussi transmittance définie par la relation:

$$T = \frac{I_0}{I} \text{ c'est-à-dire que } A = -\log T.$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de loi Beer-Lambert décrit que à une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur d'onde du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

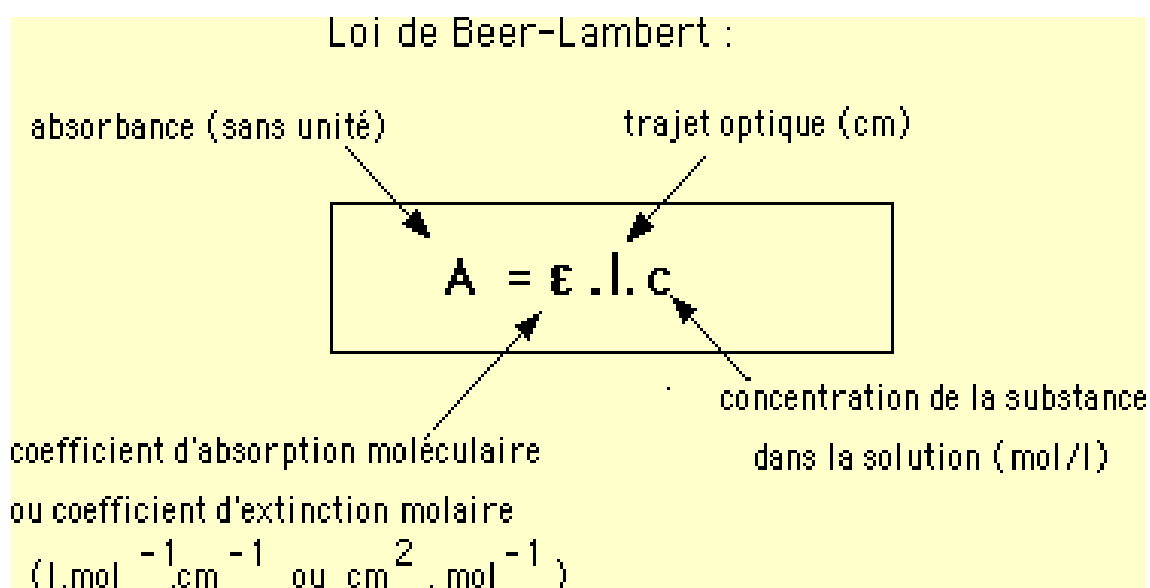


Figure III.16: Schéma représentant la loi de Beer-lambert.

Chapitre IV :
Étude expérimentale et discussion
des résultats

IV.1. Introduction :

Ce chapitre est réalisé au laboratoire pédagogique de filière chimie appliquée dans l'université Abdelhamid ibn-badis, nous avons exposé les réactifs et les matériels pour faire une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un grand rôle sur l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur le charbon actif artificiel et leur matière brute puis nous avons discuté des résultats de ces paramètres sur un adsorbant activé noté RA et une matière brute notée RB.

IV.2. Matériels et Appareillages :

IV.2.1. Matériels :

- ✧ Béchers (50 ml, 250 ml).
- ✧ Balance analytique.
- ✧ Erlenmeyer.
- ✧ Fioles jaugée (25 ml, 50 ml, 200 ml, 1000 ml).
- ✧ Verre de montre.

- ✧ Éprouvettes graduée.
- ✧ Burette graduée.
- ✧ Pipettes (2 ml, 5 ml, 10 ml).
- ✧ Plaque chauffante.
- ✧ Entonnoir.
- ✧ Spatules.
- ✧ Barreaux magnétique.
- ✧ Tubes d'essais.
- ✧ Papier filtre.

IV.2.2. Appareillages :

- ✧ Spectres d'absorption en UV-visible.
- ✧ pH-mètre.
- ✧ Centrifugeuse.
- ✧ Agitateur magnétique.



Figure IV.16: Spectroscopie.



Figure IV.17: PH-mètre.



Figure IV.18: Centrifugeuse.



Figure IV.19: Agitateur magnétique.

IV.3. Les produits utilisés :

- ✧ Bleu de méthylène.
- ✧ Matière brute (RB).
- ✧ Charbon actif en poudre (RA).

- ✧ Eau distillé.
- ✧ Hydroxyde de sodium (NaOH).
- ✧ Chlorhydrique (HCL).
- ✧ Chlorure de sodium (NaCL).

IV.4. Préparation de la matière première (roseau RB) :

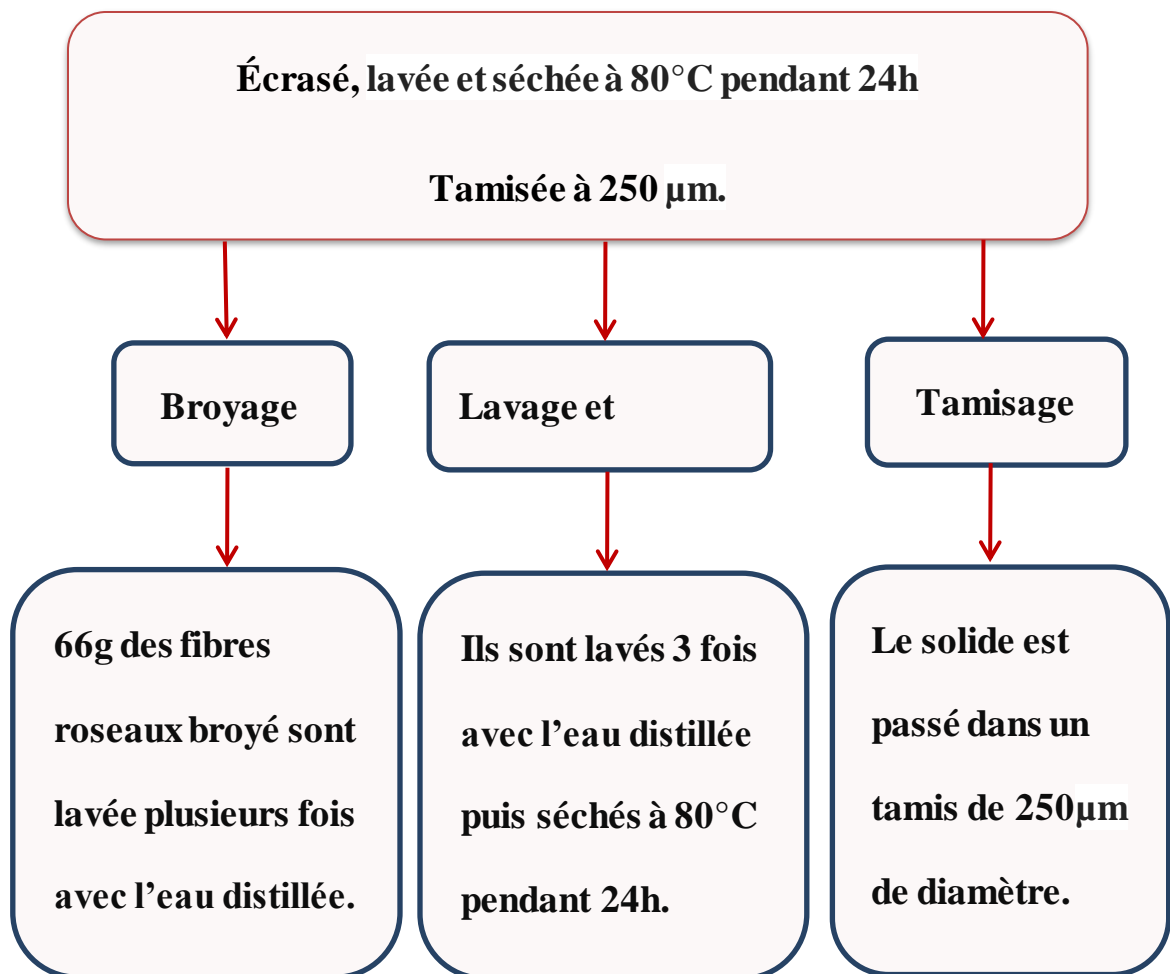




Figure IV.20 : processus Lavage et Tamisage.

IV.5. Établissement la courbe d'étalonnage de RB :

Les analyses des solutions de bleu de méthylène sont effectuées par spectrophotomètre d'absorption atomique. La longueur d'onde utilisée pour le violet cristal est de 664 nm, à cette valeur λ (max) nous avons établi la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène, dans un domaine de concentration comprise entre 0 et 10 (mg/l).

Tableau IV.4 : Variation de la densité optique en fonction de la concentration.

C(mg/l)	0	1	2	4	5	6	10
abs	0	0.185	0.363	0.715	0.921	1.106	1.794

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration de bleu de méthylène est : $A = 5.5223.C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0.9996$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du bleu de méthylène.

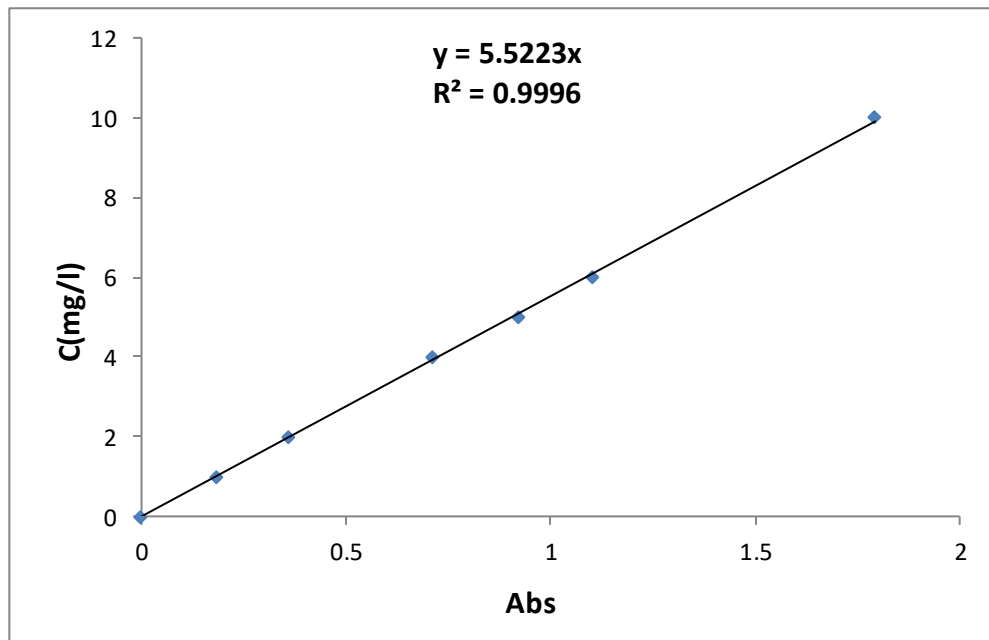


Figure IV.21 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

IV.6. Élimination du bleu de méthylène :

IV.6.1. Les modes opératoires :

IV.6.1.1. Point de charge zéro (PZC) de RB :

Le PZC a été déterminé par une méthode électrochimique simple [45], nous avons ajouté dans une série de béchers de 50 ml le NaCl (0.01M), puis ajusté le pH_i de chacun des valeurs précises de 2 à 11,95 (par addition de NaOH et HCl 0.1M) tableau (IV.5) ensuite nous avons ajouté dans chaque bécher 25 mg de la matière brute (RB). Les suspensions ont été maintenues en agitation pendant 24 h, afin de déterminer le pH final. Le point de charge zéro (PZC) correspond à l'intersection de la courbe portant $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ en fonction de pH_i avec l'axe des abscisses (figure IV.22).

Tableau IV.5 : variation de pH_f-pH_i en fonction de pH_i.

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH _i	2	3	3,9	5	6,1	7	8	9	10	11,95
pH _f	2,04	2,93	4,45	5,47	5,38	5,75	5,98	6,27	6,78	9,65
pH _f -pH _i	0,04	-0,07	0,55	0,47	-0,72	-1,25	-2,02	-2,73	-3,22	-2,3

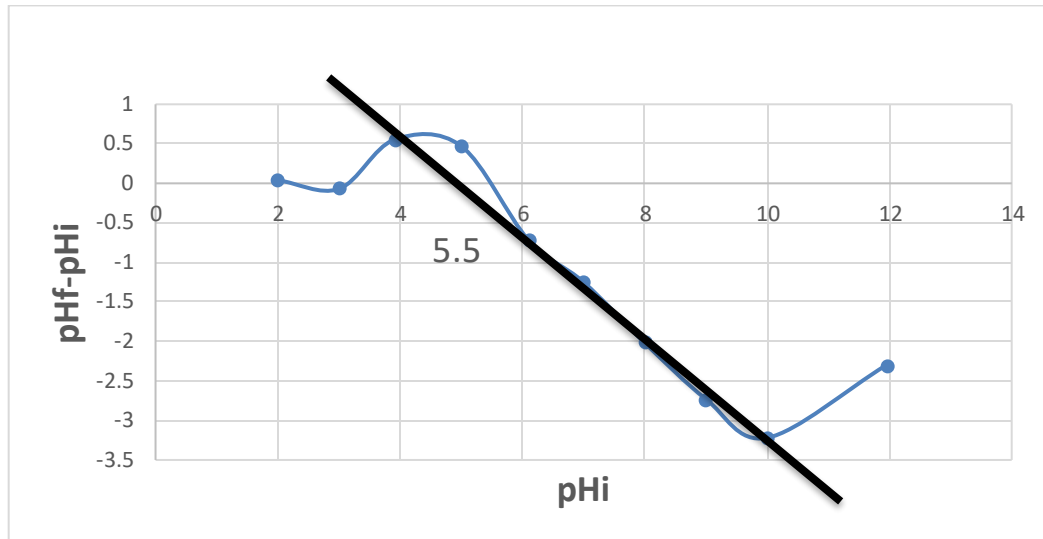


Figure IV.22 : Point de charge zéro de RB.

Le PZC de RB est de 5.5 ce qui signifie que la surface d'adsorbant est chargée positivement au pH inférieur à 5.5, et négativement à un pH supérieur à 5.5.

IV.6.1.2. Effet du pH du RB:

L'effet du pH a été étudié en utilisant un pH-mètre. Des échantillons de matière brute (RB) de masses égales à 25 mg ont été mélangés avec des volumes différents de solutions de bleu de méthylène à $C_i = 10$ (mg/ L) dans des béchers de 50 ml. Le pH des solutions a été

ajusté des valeurs précises de: 2; 4.20 ; 6.20; 5 (neutre); 8; 9 ; 10 ; 12 (pH initial) par additions de quelques gouttes de solutions concentrées de HCl (0.1M) et de NaOH (0,1M). Les mélanges ont été ensuite agités pendant 24h. Une fois le temps de contact épuisé, le matériau est laissé décanté puis séparé. Les concentrations résiduelles du colorant ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda = 664$ nm. Les résultats obtenus sont présentés soit par des taux d'élimination R (%) du colorant soit en terme des quantités adsorbées Q_e exprimées en (mg/g) déduite par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{C_i - C_e}{m} * V \quad (\text{Eq IV.10})$$

Où:

- ✧ C_i : concentration initiale du soluté (mg/L).
- ✧ C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L).
- ✧ V : volume de la solution (L).
- ✧ m : masse des matériaux (g).

Le tableau (IV.6) et la figure (IV.23) représentent les résultats de l'effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau IV.6: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur RB.

pH	2	4.2	6.2	5 (neutre)	8	9	10	12
Q_e (mg/g)	0.89	3.44	5.54	6.34	6.66	7.58	13.79	14.57

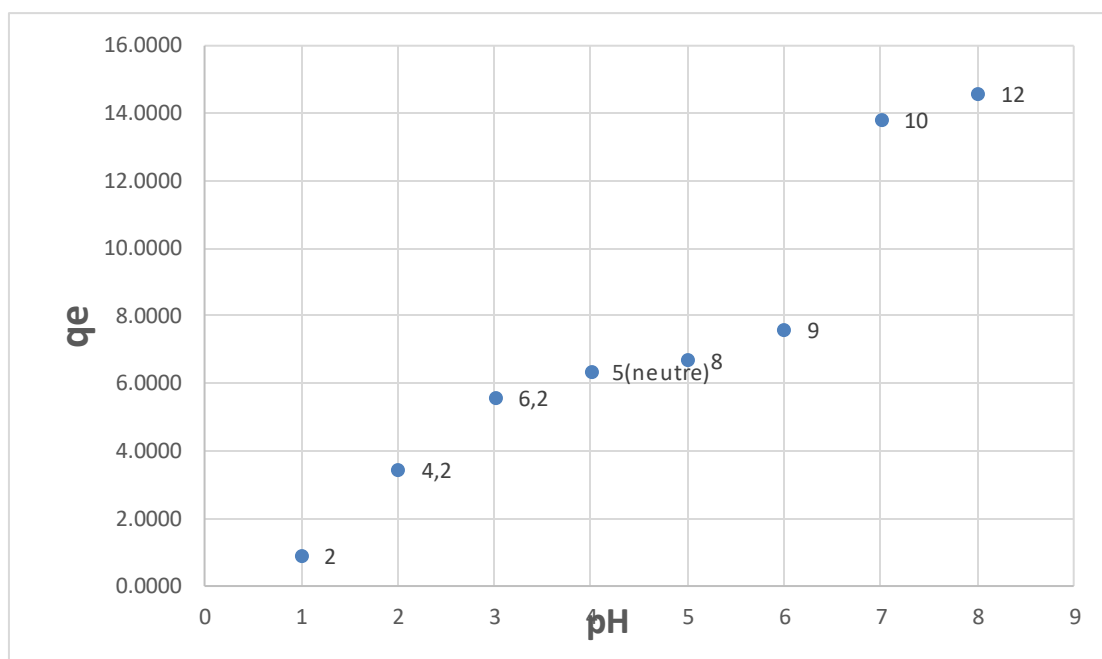


Figure IV.23: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur BR.

La figure montre une augmentation de la quantité adsorbée du colorant BM, lorsque le pH de la solution passe de 2 à 4, en passant de 1.5 (mg/g) à 4 (mg/g). Au-delà du pH= 4 on remarque une augmentation du Q_e jusqu'à le pH= 12.

Ces résultats nous a permis de travailler à un pH naturel (5).

IV.6.1.3. Cinétique d'adsorption:

Dans la littérature différents modèles cinétique ont été utilisés pour évaluer le processus d'adsorption [46], pour définir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur la matière brute (RB), nous mettons 9 béchers de 50 ml, chaque bécher contient 25 mg de la masse de RB et 50 ml du BM de concentration 10 (mg/l) et pH= 5 (neutre). Les mélanges sont mis sous agitation magnétique pendant des durées différents (10 min ; 20 min ; 30 min ; 45 min ; 60 min ; 90 min ; 120 min ; 150 min ; 180 min).

Les suspensions sont séparées par centrifugation à 4000 tr/mn. Le filtrat contenant les concentrations restantes du bleu de méthylène est analysé à 664 nm par spectroscopie UV-Visible.

Le tableau (IV.7), et la figure (IV.24), représentent les résultats sur l'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau IV.7: Cinétique d'adsorption du BM sur RB.

t min	Abs	C _e	R% (taux d'élimination)
0	0	0	0
10	0.328	1.8113	9.4343
20	0.322	1.7782	11.0910
30	0.32	1.7671	11.6432
45	0.319	1.7616	11.9193
60	0.319	1.7616	11.9193
90	0.318	1.7561	12.1954
120	0.318	1.7561	12.1954
150	0.318	1.7561	12.1954
180	0.318	1.7561	12.1954

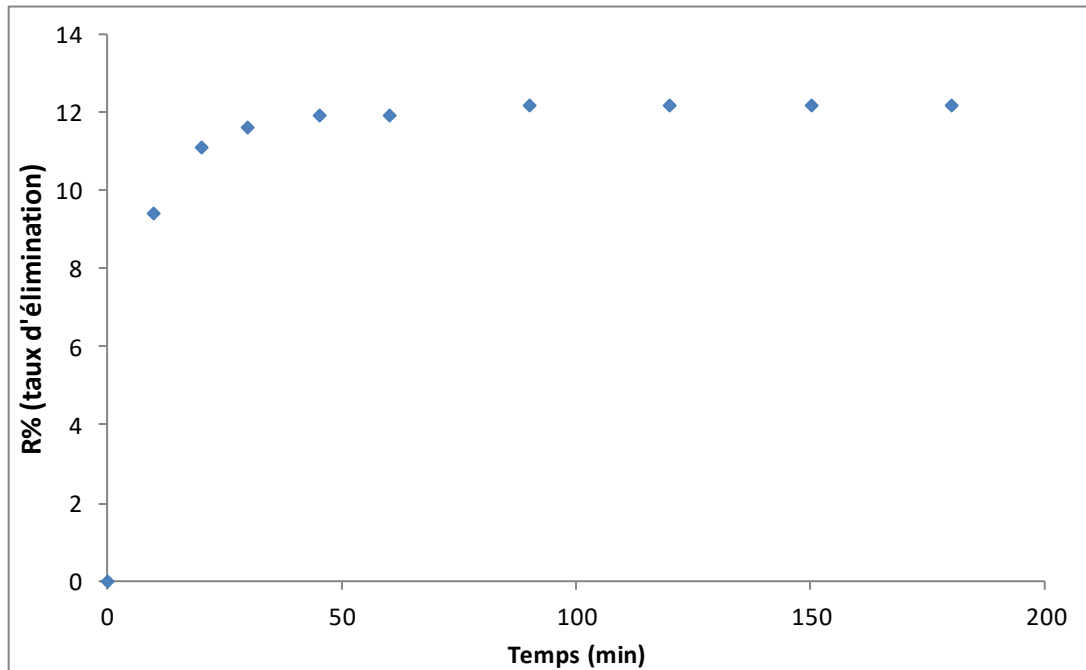


Figure IV.24: Cinétique d'adsorption du BM sur RB.

Noter que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène est rapide et augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du temps de contact.

La quantité absorbée reste constante jusqu'à 180 minutes d'interaction. Dans le reste de notre étude, nous allons travailler avec un temps de contact: 180 minutes (3 heures).

Afin de modéliser la cinétique impliquée dans l'adsorption du BM sur RB, nous avons considérés deux modèles cinétiques : pseudo premier ordre (PPO) et pseudo second ordre (PSO).

IV.6. 1. 3. 1 Modèle pseudo premier ordre (PPO):

Le modèle de pseudo-premier ordre présenté par la relation de Lagerre [47], est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption.

Ce modèle est représenté par la formule suivante :

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{Eq IV.11})$$

Le tableau (IV.8), et la figure (IV.25), représentent les résultats sur la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau IV.8: Constantes cinétiques du modèle de PPO.

Modèle de pseudo premier ordre (PPO)			
K_1 (g/mg.min)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
0.0452	2.439086	0.610181	0.8744

On trace $\ln(q_e - qt) = -kt + \ln q_e$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

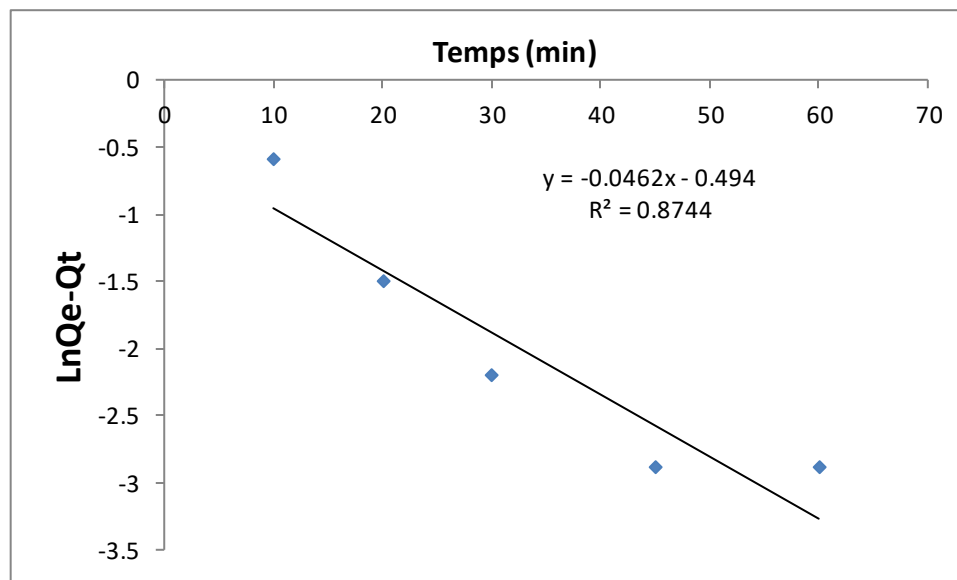


Figure IV.25: Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur RB. Le modèle de pseudo-premier ordre.

IV.6.1.3.2. Modèle pseudo second ordre (PSO):

Le modèle pseudo second ordre(PSO) est donné par l'expression suivante:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq IV.12})$$

Le tableau (IV.9), et la figure (IV.26), représentent les résultats sur la cinétique d'adsorption de modèle pseudo second ordre du bleu de méthylène.

Tableau IV.9 : Constantes cinétiques du modèle de PSO.

Modèle de pseudo second ordre (PSO)			
K ₂ (g/mg.min)	q _{e,exp} (mg/g)	q _{e,cal} (mg/g)	R ²
0.140516	2.439086	2.514458	0.9995

On trace $\frac{t}{qt} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{(k \cdot q_e^2)}$, on obtient une droite qui donne k₂ et q_e.

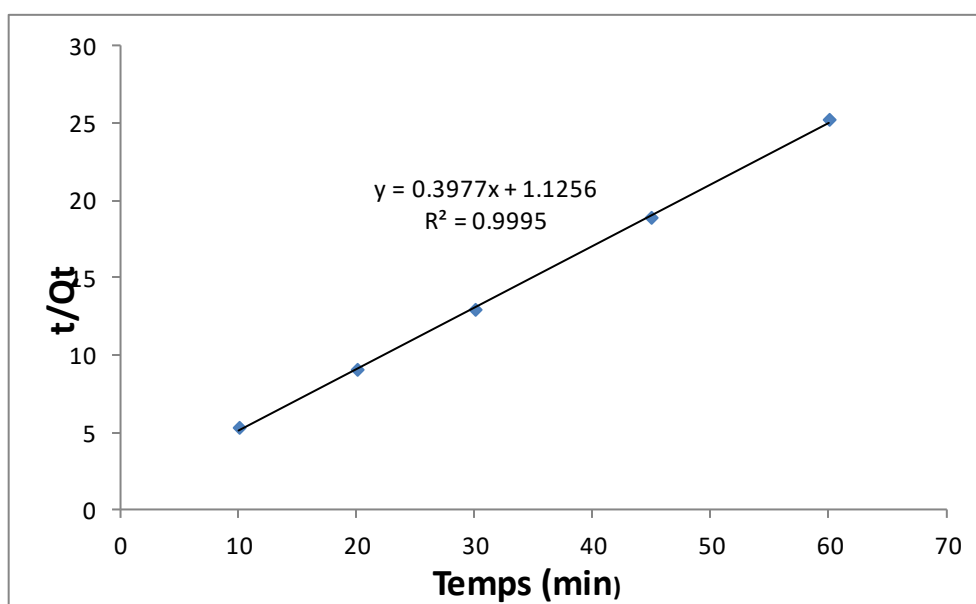


Figure IV.26: Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur RB. Le modèle pseudo-second ordre.

Les figures (IV.25 et IV.26) montre que la cinétique d'élimination de bleu de méthylène s'accord mieux avec le modèle du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation $R^2= 0.9995$ de l'ordre de l'unité.

D'après les calculs des paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre et second ordre on remarque que la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (K_1) est largement supérieure à celle du second ordre (K_2). Ainsi que la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale $q_e(\text{exp})$ de premier ordre égale à la capacité d'adsorption à l'équilibre $q_e(\text{exp})$ de la cinétique du deuxième ordre, dans l'autre côté pour cinétique du pseudo-second ordre la valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre calculé $q_e(\text{cal})$ de deuxième ordre supérieur à valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre calculé $q_e(\text{cal})$ de premier ordre.

IV.6.1.4: Isotherme d'adsorption:

L'étude des isothermes d'adsorption, nous permet de mieux comprendre la façon dont les molécules de BM adsorbées interagissent avec l'adsorbant (RB). Les isothermes d'adsorption assurent de nombreuses données physico-chimiques fondamentales pour estimer l'applicabilité du processus d'adsorption, exprimer les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant et peuvent également être utilisés pour trouver la capacité maximale d'adsorption d'une masse [48].

Nous étudions l'effet de l'isotherme de l'adsorbant sur l'adsorption.

Nous avons préparé 8 échantillons d'une solution de BM de concentration (10 mg/l ; 15 mg/l ; 20 mg/l ; 25 mg/l ; 30 mg/l ; 35 mg/l ; 40 mg/l ; 45 mg/l) et un volume de 50 ml; pH= 5 (neutre);

et nous avons ajouté dans chaque échantillon 25 mg de matière brute RB et sous une agitation magnétique pendant le temps de contact précédent environ 180 min. Les suspensions sont séparées par centrifugation à 4000 tr/mn et à la fin de la réaction On mesure l'absorbance de la solution pour les différentes concentrations avec une longueur d'onde $\lambda = 664 \text{ nm}$.

Le tableau (IV.10), et la figure (IV.27), représentent les résultats sur l'effet de la concentration du bleu de méthylène sur le phénomène d'adsorption.

Tableau IV.10 : isotherme d'adsorption du BM sur RB.

Ci	pHf	Abs	C _e	Q _e
10	5.3	0.172	0.949836	16.20066
15	5.3	0.192	1.060282	21.51775
20	5.28	0.289	1.595945	24.04055
25	5.25	0.462	2.551303	24.48697
30	5.3	0.64	3.534272	24.65728
35	5.2	0.82	4.528286	24.71714
40	5.2	1.275	7.040933	9.590675
45	5.2	1.601	8.841202	1.587977

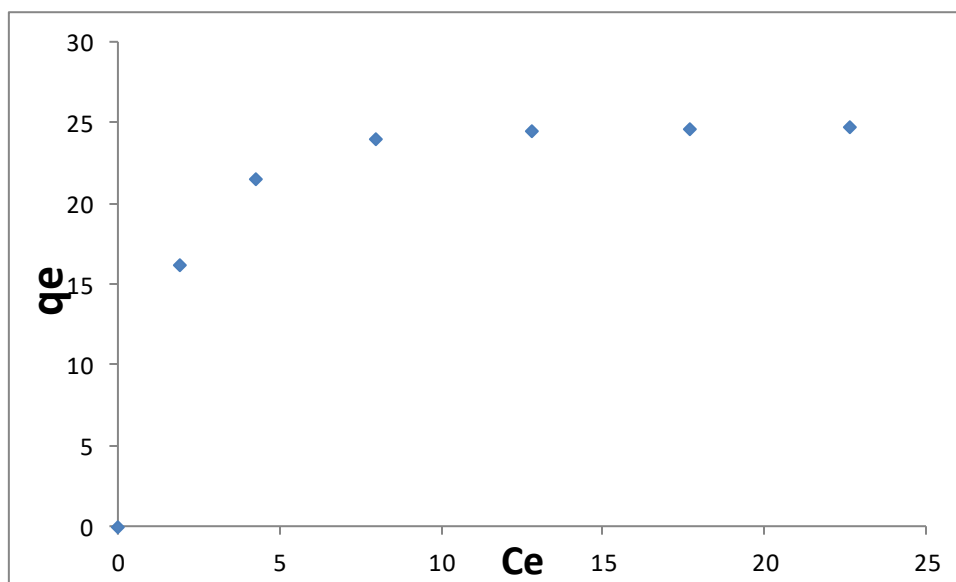


Figure IV.27: L'isotherme d'adsorption du BM sur RB.

Les résultats présentés dans la figure (IV.27) montré que l'isotherme d'adsorption de BM est de type I.

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croit à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis.

IV.6.1.4.1. Modèle de Langmuir:

Le modèle d'isotherme de Langmuir prévoit la formation d'une seule couche des molécules adsorbées (monocouche moléculaire) sur des sites spécifiques, et sans interaction entre elles avec une chaleur d'adsorption indépendante de la surface. [49]

Le tableau (IV.11), et la figure (IV.28), représentent les résultats sur l'effet de la concentration du bleu de méthylène de modèle de Langmuir.

Tableau IV.11: Paramètre d'isotherme d'adsorption du BM sur RA.

Modèle de Langmuir		
penste	b	R ²
0.0387	1.162162	0.9994

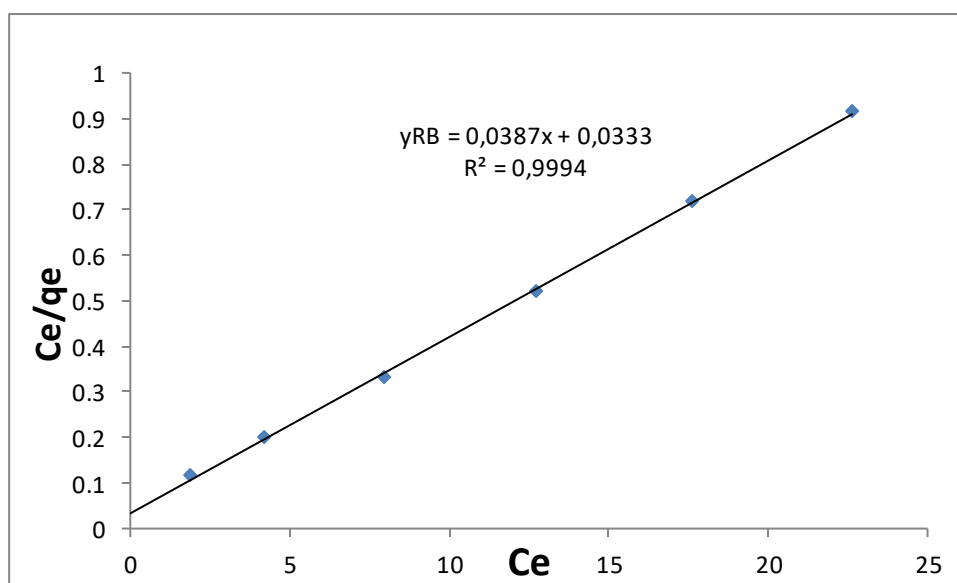


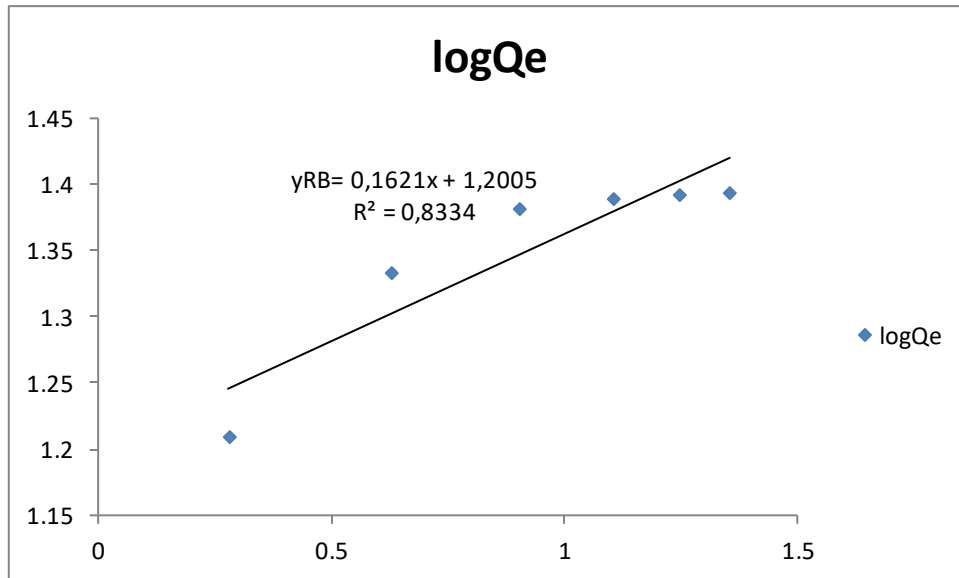
Figure IV.28: Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur RB. Modèle de Langmuir.

IV.6.1.4.2. Modèle de Freundlich:

Le modèle d'isotherme de Freundlich suppose une hétérogénéité de la surface d'adsorption avec des sites de différentes énergie d'adsorption, ainsi que la possibilité de formation de multicouches des molécules adsorbées à l'équilibre entre elle [50].

Tableau IV.12: Paramètre d'isotherme d'adsorption du BM sur RB. Modèle de Freundlich.

Modèle de Freundlich				
penne	1/n	n	Kf	R ²
0.1621	0.1621	6.169031	15.86719	0.8334



FigureIV.29: Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur RB. Modèle de Freundlich.

On se basant sur les coefficients de corrélation, on peut dire que le modèle de Langmuir est le meilleur modèle pour étudier l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la matière brute (RB) avec un coefficient de corrélation $R^2=0.9994$. Ainsi, la formation d'une monocouche à la surface de l'absorbant donne un meilleur résultat que le modèle de Freundlich.

IV.7. Préparation du charbon actif:

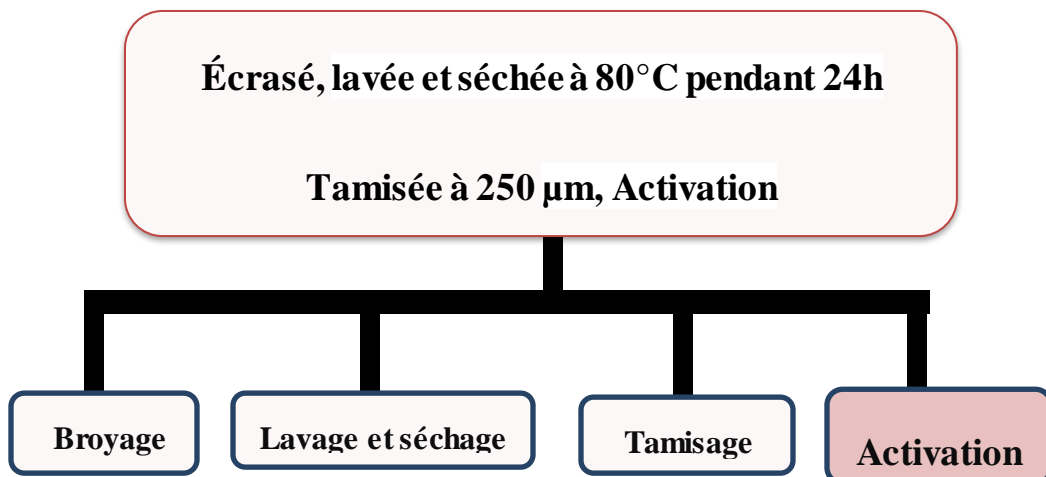
IV.7.1. Introduction:

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant d'un carbone; ou matériau végétal par exemple dans notre étude nous avons utilisé les fibres des roseaux comme matière première pour conduire à un charbon.



Figure IV.30 : fibre du roseau concassé.

IV.8. Processus de Préparation du charbon actif:



Le matériau obtenu est mélangé avec 66ml du H₂SO₄ concentré 96%. Le mélange est laissé au repos pendant 24h puis repris avec l'eau distillée; filtré et lavé jusqu'à neutralité de l'eau de lavage (PH 6-7). Le solide est ensuite mis en suspension dans une solution aqueuse de NaOH 0.1M.



Figure IV.31 : processus d'activation avec l'acide sulfurique (H₂SO₄) concentré 96%.



Figure IV.32 : Charbon actif en poudre.

IV.9. Élimination du bleu de méthylène:

IV.9.1. Les modes opératoires:

IV.9.1.1 Point de charge zéro (PZC) de RA :

Nous avons ajouté dans une série de béchers de 50 ml le NaCl (0.01M), puis ajusté le pHi de chacun des valeurs précises de 2 à 11,95 (par addition de NaOH et HCl 0.1M) tableau (IV.13) ensuite nous avons ajouté dans chaque bécher 25 mg de la matière activé (RA). Les suspensions ont été maintenues en agitation pendant 24 h, afin de déterminer le pH final.

Tableau IV.13 : variation de pHf-pHi en fonction de pHi.

N °	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pHi	2	3	4	5	6.1	7	8	9	10	11.95
pHf	3.71	7.27	8.5	8.8	8.98	9.01	9.04	9.14	9.65	9.25
pHf-pHi	1.71	4.72	4.5	3.8	2.79	2.01	1.04	0.14	-1.65	-2.7

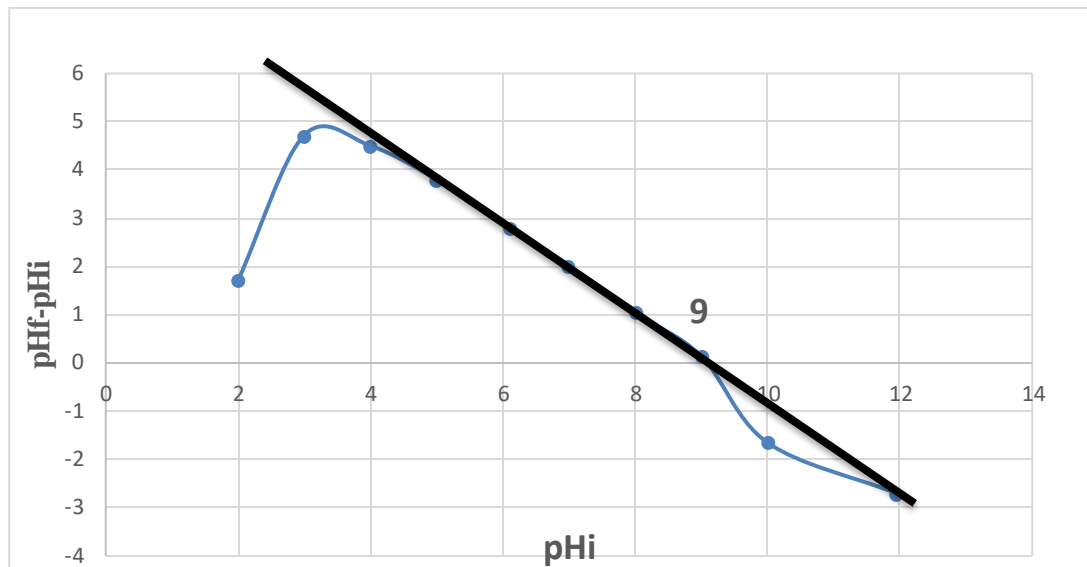


Figure IV.33 : Point de charge zéro de RA.

Et donc le PZC de RA est égale à 9.

IV.9.1.2 Effet du pH :

L'effet du pH a été étudié en utilisant un pH-mètre. Des échantillons de matériaux (RA) de masse égale à 25 mg ont été mélangés avec des volumes 50 ml de solutions de bleu de méthylène à $C_i=150$ (mg/ L) dans des béchers de 50 ml. Le pH des solutions son été ajusté sur les valeurs suivantes : 2.75 ; 4.20 ; 6.80 ; 7.10 ; 8.30 ; 9.30 ; 10.00 ; 11.55 ; 6,8 (pH initial). En ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCl (0.1M) ou NaOH (0,1M). Les mélanges ont été ensuite agités pendant 24h. Une fois le temps de contact épuisé, le matériau est laissé décanté puis séparé. Les concentrations résiduelles du colorant ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde λ max 664 nm. Les résultats obtenus sont présentés soit par des taux d'élimination R (%) du colorant soit en terme des quantités adsorbées q_e exprimées en (mg/g).

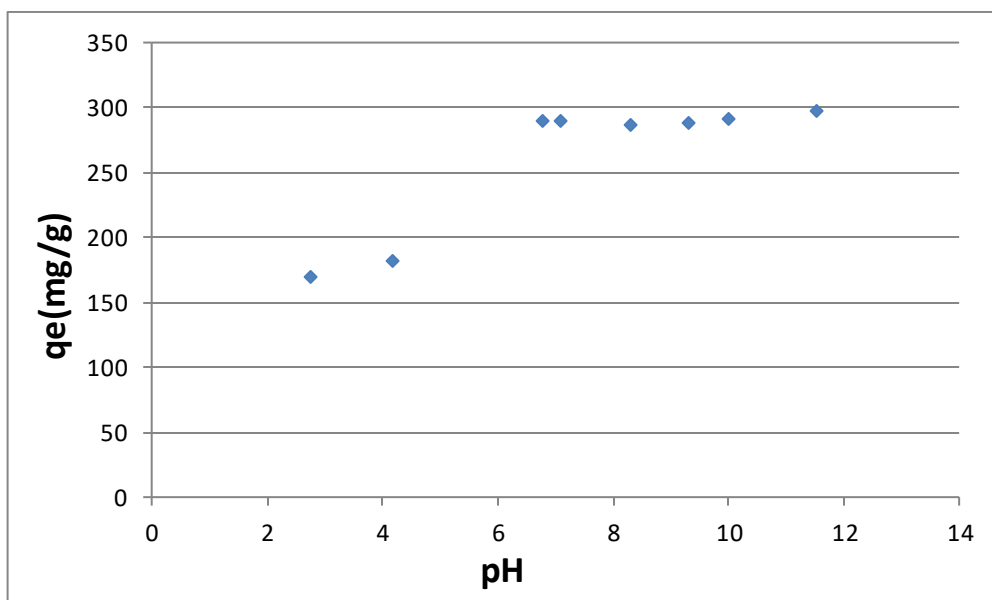


Figure IV.34 : Effet du pH sur l'élimination de bleu de méthylène par charbon actif R.A

On remarque que la variation du pH n'a aucun effet sur l'adsorption de bleu de méthylène sauf les pH acides L'adsorption est très faible.

Tableau IV.14 : Effet de pH sur l'adsorption de bleu de méthylène par R.A

pH	2.75	4.2	6.8 (pH naturel)	7.1	8.3	9.3	10	11.55
qe (mg/g)	169.67	182.70	290.94	289.72	286.63	288.62	291.93	297.94

Ces résultats nous a permis de travailler à un pH naturel (**6.8**) puisque les valeurs très rapprochées.

IV.9.1.3. L'étude cinétique :

Nous avons effectué une étude sommaire de la cinétique pour déterminer le temps de contact au bout duquel l'élimination maximale de bleu de méthylène s'établit. A plusieurs béchers de 50 ml de solutions contenant une concentration initiale en bleu de méthylène de 150 (mg/l) à pH initial=6.8, on ajoute une masse de 25 mg de matériau charbon actif R.A. Les mélanges sont mis sous agitation magnétique pendant des durées variant de 10 à 180 minutes. Les suspensions sont séparées par centrifugation à 4000tr/mn. Le filtrat contenant les concentrations restantes du bleu de méthylène est analysé à $\lambda = 664$ nm par spectroscopie UV-Visible.

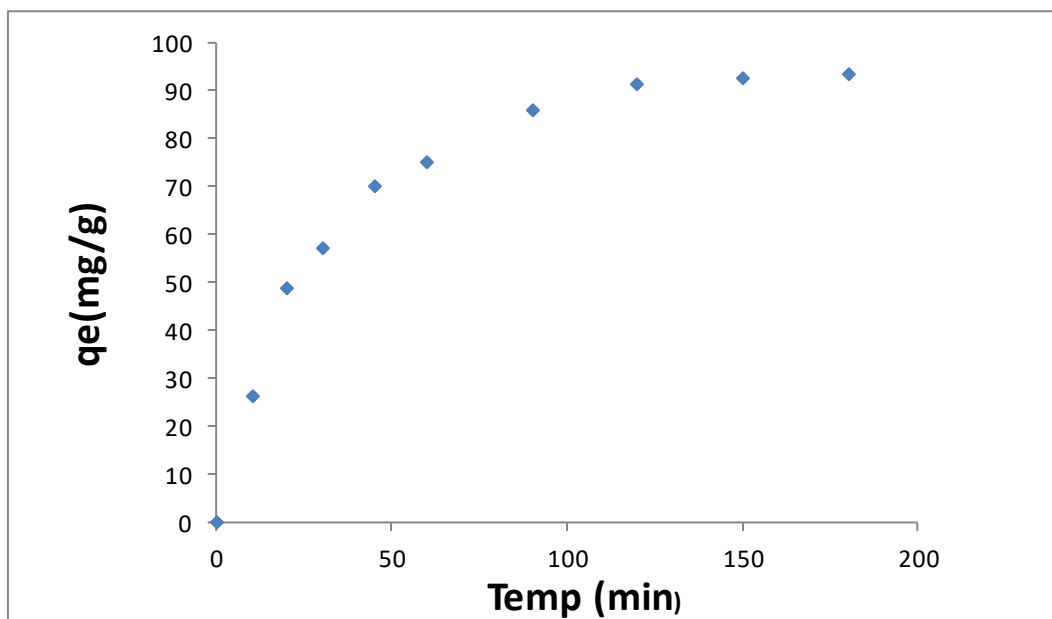


Figure IV.35 : Cinétique d'élimination du bleu de méthylène par R.A

Tableau IV.15: Cinétique d'adsorption du BM sur RA.

t min	Abs	C _e	R% (taux d'élimination)
0	0	0	0
10	1.004	5.544	26.075
20	1.393	7.693	48.716
30	1.173	6.478	56.816
45	0.821	4.534	69.775
60	0.68	3.755	74.966
90	0.77	4.252	85.826
120	0.467	2.579	91.404
150	0.406	2.242	92.526
180	0.371	2.049	93.171

Les suivis des quantités adsorbées de bleu de méthylène par matériaux R.A en fonction du temps d'agitation est tracé sur le graphe de la figure (IV.35). D'après l'allure du graphe et les résultats de tableau IV.15 on remarque que le phénomène d'adsorption de l'équilibre est atteint en 180 minutes de temps de contact avec un pourcentage d'élimination de 93.17% pour le matériau activé (RA).

IV.9.1.3.1 Modèles cinétique du pseudo-premier ordre :

La variation de $\log(q_e - q_t)$ en fonction de temps (t) représenté sur la figure donne une droite linéaire de pente (-0.0307) et d'ordonnée à l'origine $\log q_e$ nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e . Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour la sorption de bleu de méthylène sur le matériau (RA)

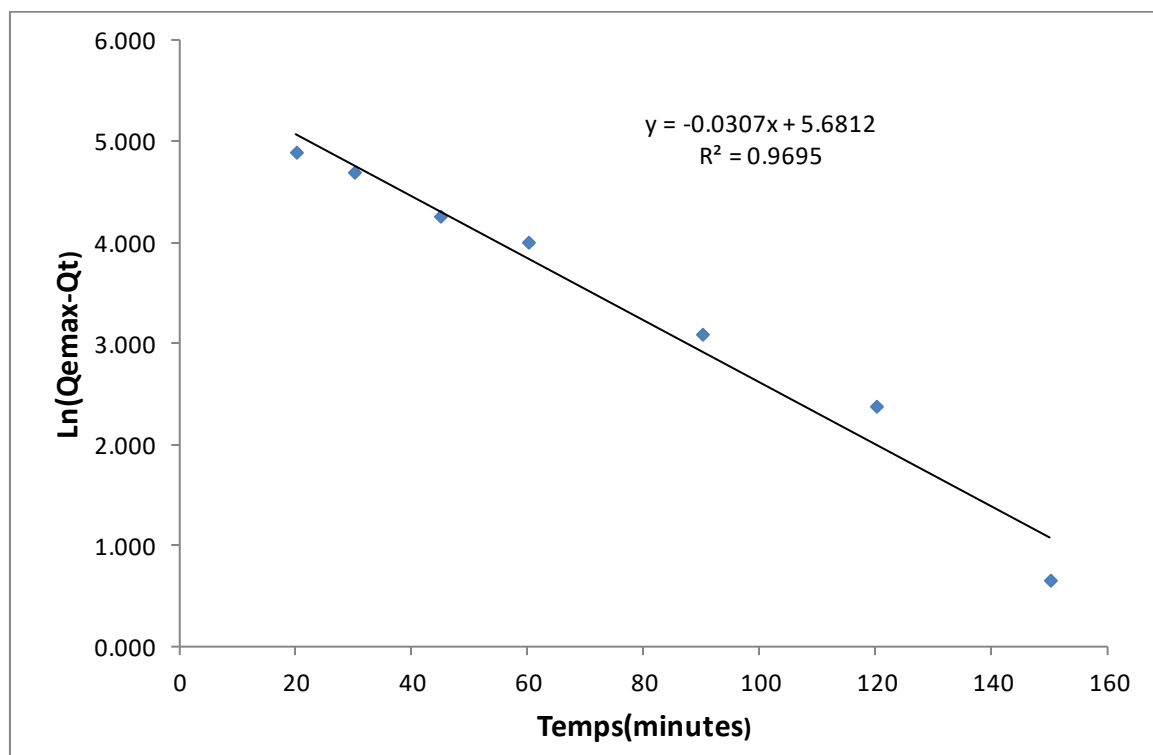


Figure IV.36 : Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

IV.9.1.3.2 Modèles cinétique du pseudo-second ordre :

Le tracé de t/qt en fonction du temps t , représenté sur la figure donner une droite linéaire de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 \cdot q_e^2$, nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

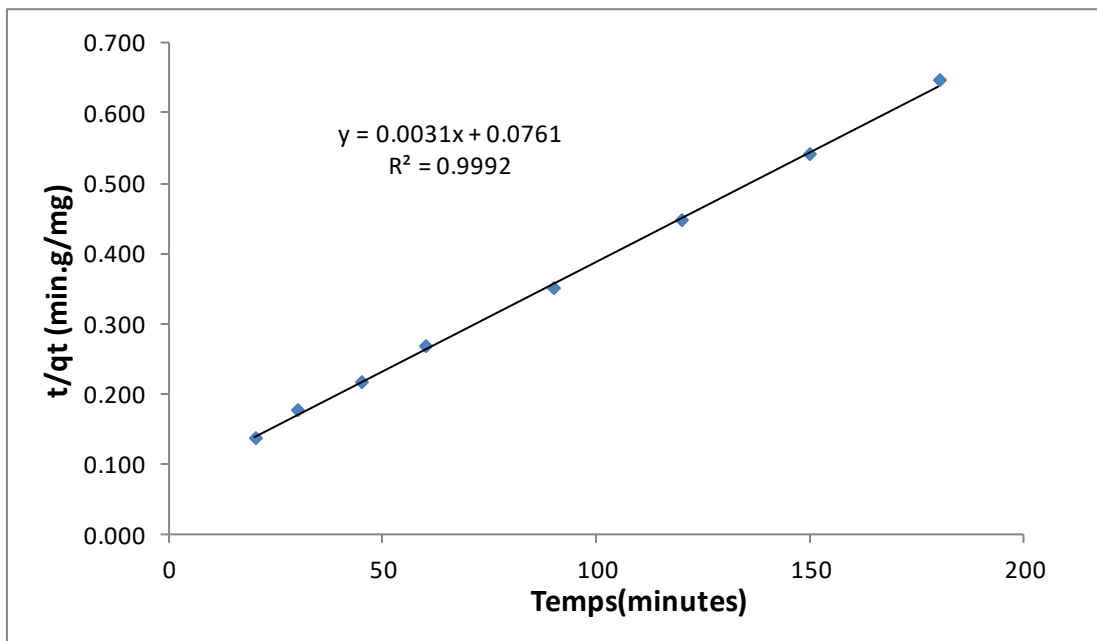


Figure IV.37 : Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-second ordre

Comme montrent les figures (IV.36 et IV.37), la cinétique d'élimination de bleu de méthylène s'accorde mieux avec le modèle du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation R^2 de l'ordre de l'unité.

D'après les calculs des paramètres cinétiques du premier et second ordre représentés dans le tableau, on remarque que la constante de vitesse de pseudo-premier (K_1) ordre est largement supérieure à celle du second ordre (K_2). Ainsi que la capacité d'adsorption à l'équilibre calculé $q_2(\text{cal})$ varie largement à la capacité d'adsorption à l'équilibre $q_e(\text{exp})$ dans cinétique du pseudo-premier ordre, dans l'autre côté pour Cinétique du pseudo-second ordre la valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre calculé $q_e(\text{cal})$ proche à valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale $q_e(\text{exp})$.

Tableau IV.16 : Paramètre d'adsorption du bleu de méthylène sur R.A

Cinétique du pseudo-premier ordre				Cinétique du pseudo-second ordre			
$K_1(\text{mn}^{-1})$	$q_e(\text{cal})(\text{mg}/\text{g})$	$q_e(\text{exp})$	R2	$K_2(\text{g}/\text{mg}.\text{mn})$	$q_e(\text{cal})(\text{mg}/\text{g})$	$q_e(\text{exp})$	R2
0.0121	31.4878	173.084	0.9695	0.00012	322.581	279.512	0.9992

IV.9.1.4. Les isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorptions ont été établies en utilisant une quantité de 25 mg de matériau (RA) dans 50 ml de solutions dont la concentration en bleu de méthylène varie entre 120 à 220 mg/l à pH initiale = 6.8 pendant de temps de contacts de 180 minutes (3 heures).

Tableau IV.17 : isotherme d'adsorption du BM sur RA.

Ci	Abs	C _e	Q _e
120	0.172	0.055	239.88
130	0.192	0.099	259.80
140	0.289	0.784	278.43
150	0.462	1.181	297.63
160	0.64	10.740	298.51
170	0.82	18.582	302.83
180	1.275	26.148	307.70
190	1.601	36.944	306.11
200	1.663	45.917	308.16

La figure (IV.38) représente la variation des quantités de bleu de méthylène adsorbées par gramme de matériau q_e (mg/g) en fonction de concentration à l'équilibre (C_e).

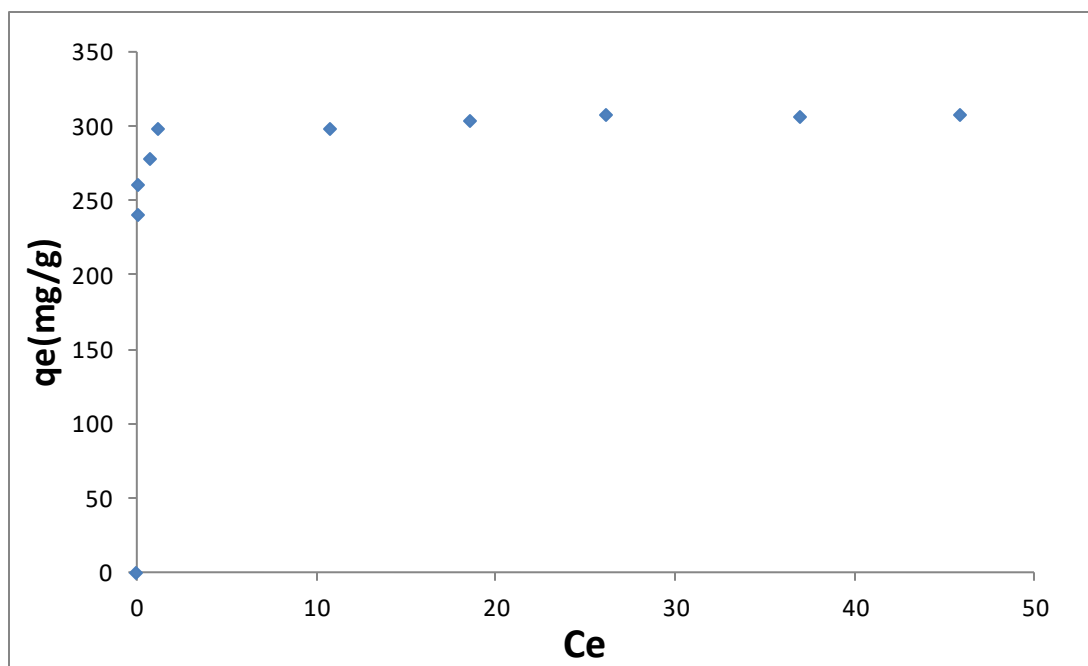


Figure IV.38 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par R.A

On constate d'après la figure (IV.38) qui représente l'Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par (RA) que le tracé suit une isotherme de type I. C'est pourquoi nous avons testé les modèles de Freundlich et Langmuir pour déterminer l'adéquation ou non de nos résultats expérimentaux.

IV.9.1.4.1. Isothermes de Langmuir :

La figure représente la modélisation de de l'isotherme d'adsorption par le modèle de Langmuir.

La valeur de coefficient de détermination pour le modèle de Langmuir est de 0.9999 pour le matériau (RA).

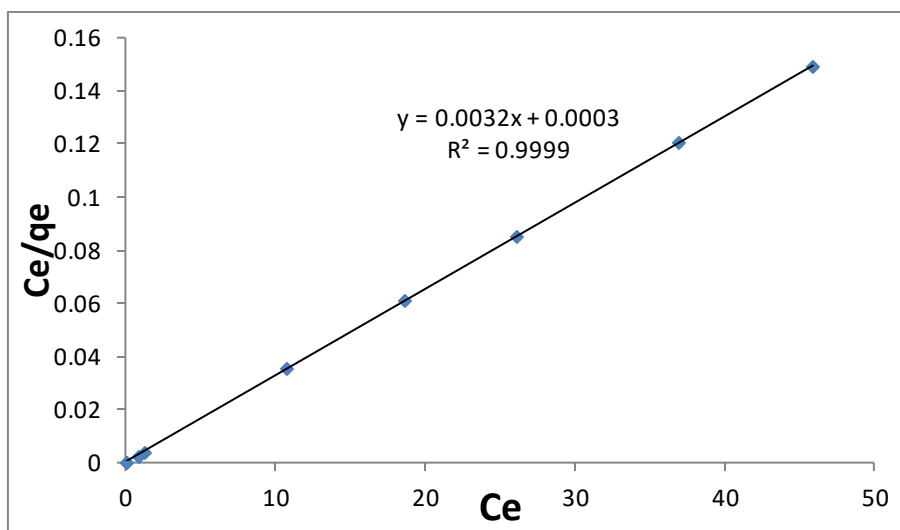


Figure IV.39 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu de méthylène par (RA).

IV.9.1.4.2. Isotherme de Freundlich :

La valeur de coefficient de détermination pour le modèle de Langmuir est de 0.8754 pour le matériau (RA).

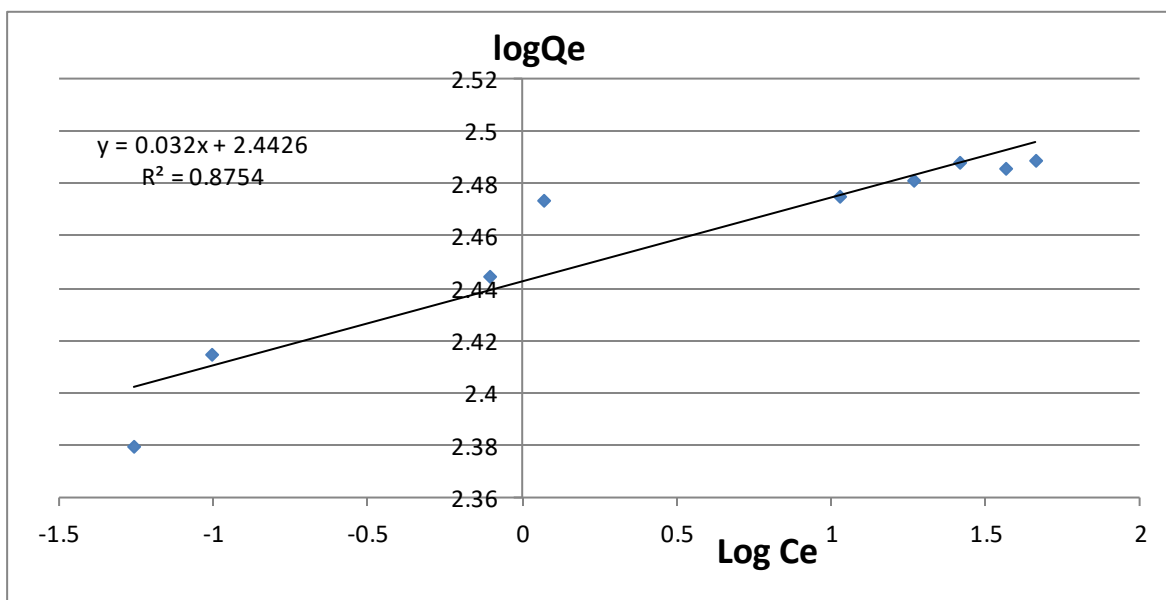


Figure IV.40: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de bleu de méthylène par RA

Tableau IV.18 : Les paramètres des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur R.A

Paramètre de Freundlich			Paramètre de Langmuir		
Kf (mg/g)	1/n	R2	Q max (mg/g)	b	R2
277.076	0.032	0.8754	312.5	10.66	0.9999

Ces résultats montrent que les paramètres des isothermes et les coefficients de corrélation R2 de deux modèles Langmuir, et Freundlich pour la forme linéaire, sont très élevés. Donc l'isotherme d'adsorption de colorant est bien décrite par l'isotherme de Langmuir.

Chapitre V : Étude comparative

V.I. Introduction:

Dans ce dernier chapitre, nous avons réalisé une étude comparative des courbes de paramètres d'adsorption sur un colorant à base de bleu de méthylène en solution aqueuse entre la matière brute (RB) et le charbon actif (RA) et nous avons discuté une comparaison des courbes de chaque paramètre.

V.1. L'effet pH :

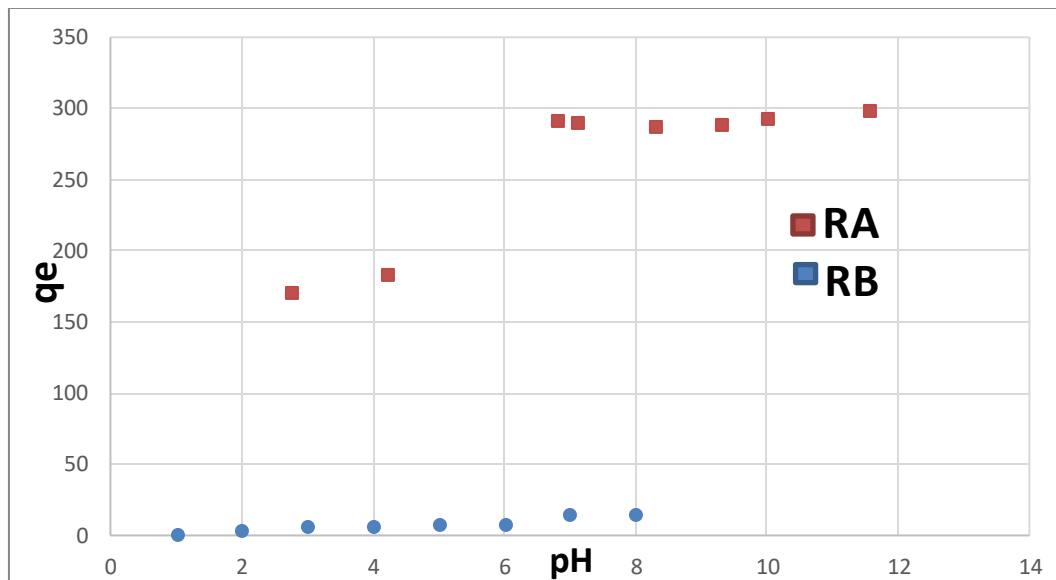


Figure V.41 : Influence de pH sur l'adsorption du BM sur RB et RA.

V.1.1. Discussion :

Le comportement de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les deux adsorbants a été étudié sur un pH neutre. La figure (V.40) montre une légère augmentation de la quantité adsorbée de colorant par charbon actif avec le pH de solution (pH= 6.8) par contre la capacité d'adsorption de la matière brute reste faible dans pH= 5.

V.2. Cinétique d'adsorption:

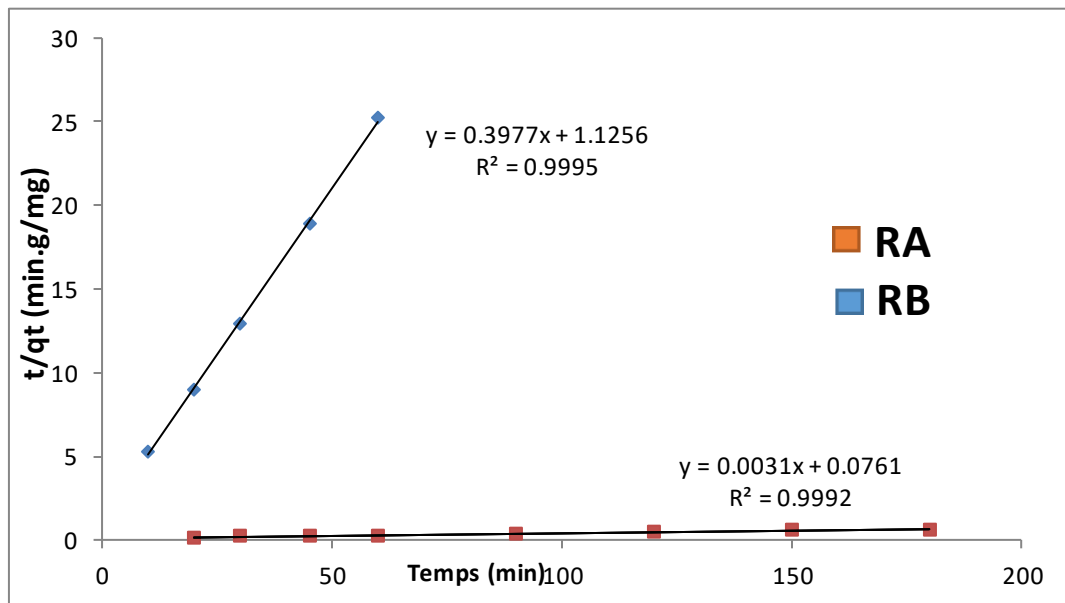


Figure V.42 : modèle cinétique pseudo-second-ordre pour l'adsorption d'une solution du colorant bleu de méthylène sur RB et RA.

V.2.1 Discussion:

Les essais d'adsorption du colorant bleu de méthylène à différentes concentrations initiales sur la matière brute (RB) ou le charbon actif (RA) ont été menés pendant 180 min. La figure (V.41) montre que $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps est non linéaire. On en déduit que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la matière brute ne peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre. Par contre, la représentation linéaire de t/q_t en fonction du temps, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre.

V.3. Isotherme d'adsorption:

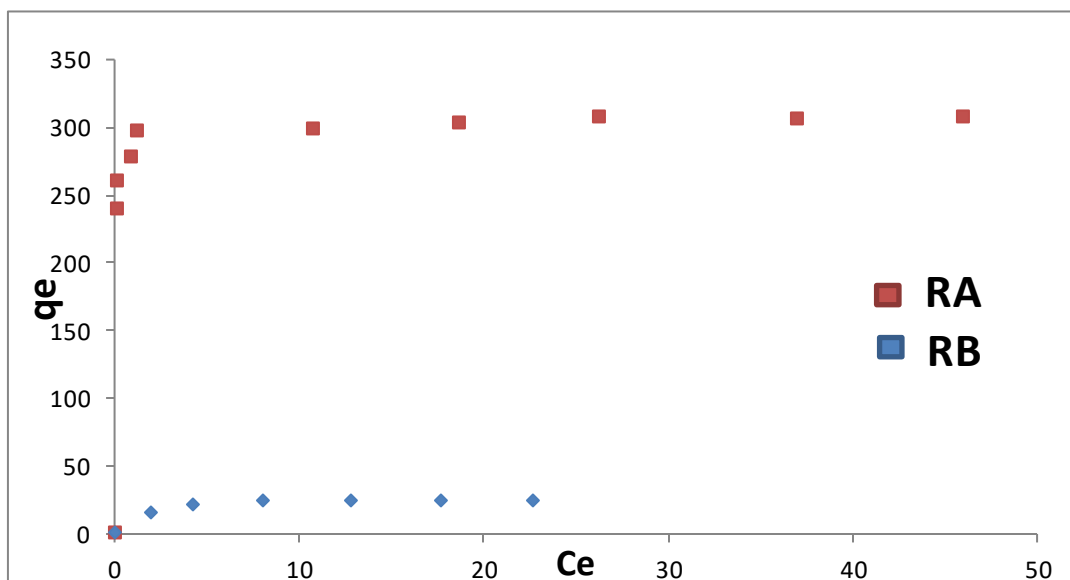


Figure V.43 : Isotherme d'adsorption du BM sur RB et RA.

V.3.1 Discussion:

Les isothermes d'adsorptions ont été établies en utilisant les mêmes paramètres critiques, une quantité de 25 mg des deux matériaux (RA) et (RB) dans 50 ml de solutions dont la concentration en bleu de méthylène varie entre 120 à 220 mg/l pour RA et entre 10 à 35 mg/l pour RB, à pH neutre pendant de temps de contacts de 180 minutes (3 heures).

Les essais d'isothermes d'adsorption par les deux matériaux RA et RB montre que la capacité d'adsorption max de matière activé RA ($q_{eA(max)}=308.16\text{mg/g}$) est large en comparaison avec la capacité d'adsorption de RB ($q_{eB(max)}= 24.71 \text{ mg/g}$)

V.3.1.1. Isotherme de Langmuir :

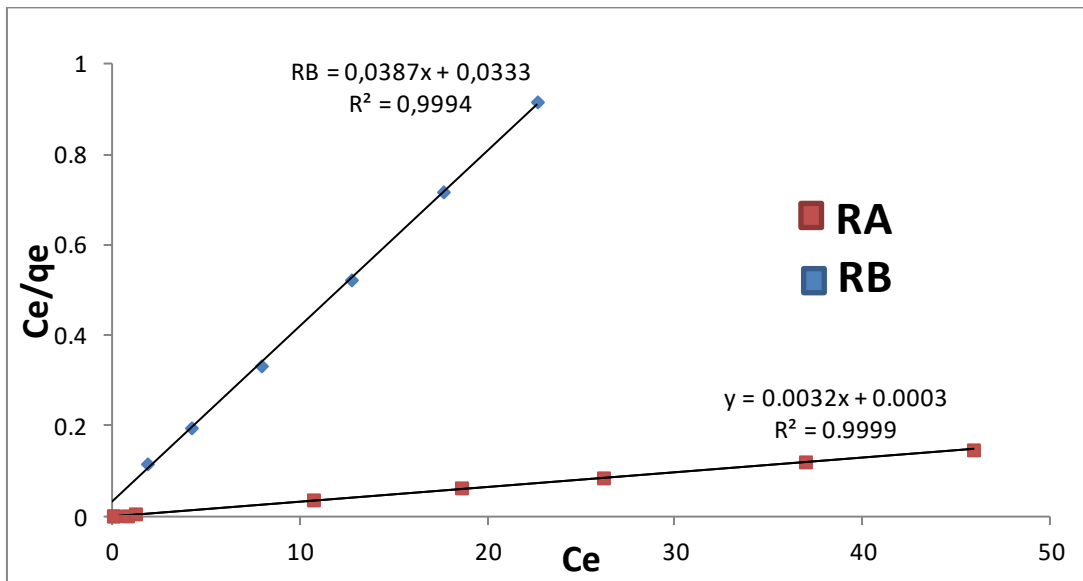


Figure V.44 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du bleu de méthylène sur RB et RA.

V.3.1.2. Discussion:

La figure (V.43) représente une droite pour le charbon actif, ce qui montre que Langmuir a été bien écrit par le charbon actif.

V.3.2.1 Isotherme de Freundlich:

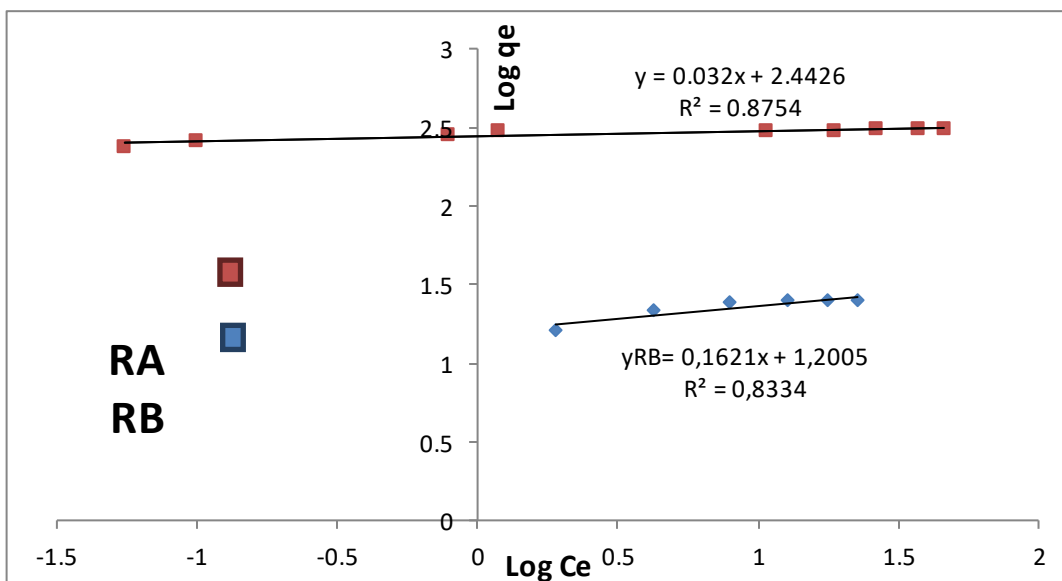


Figure V.45 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène sur RB et RA.

V.3.2.2 Discussion:

La figure (V.44) montre une représentation graphique de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ pour matière brute et charbon actif est une droite de coefficient directeur « $1/n$ » et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_f)$. La valeur de $1/n$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbat. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable. À partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite pour la matière brute et charbon actif la valeur numérique de $1/n = 0,16$ pour la matière brute et 0.032 pour le charbon actif indiquent que l'adsorption est favorable. Ceci indique que l'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption que celle de Freundlich.

V.4 Conclusion:

Cette étude dépend sur l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur la matière brute (RB) et le charbon actif (RA). Les résultats expérimentaux montrent que le processus d'adsorption dépend du pH neutre, L'étude cinétique de l'adsorption du colorant sur la matière brute et charbon actif montre que le processus d'adsorption de RA est très rapide, 99.95 % de la quantité adsorbée du colorant est atteinte pendant (3 heures) et que le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique du pseudo-second-ordre, et Les isothermes d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur la matière brute et charbon actif sont décrites par le modèle de Langmuir

Le point important de cette étude est montré que notre activation de la matière brute (RB) est réussie et comme Aboutissement la matière activé (RA) présente des propriétés d'absorption très élevées par rapport à la matière première.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Cette étude porte sur l'adsorption du colorant de bleu de méthylène sur deux solides: matière brute (RB) et charbon actif (RA) en vue de la dépollution des eaux usées chargées en colorant de bleu de méthylène par le phénomène d'adsorption et nous avons constaté que le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en traitement des eaux polluées.

De ce fait; la partie expérimentale contient deux parties, la première partie présente la caractérisation et les résultats de matériau naturel et dans la deuxième partie nous avons présenté tous les résultats de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif.

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que:

- ✧ Le point de charge zéro de charbon actif est de 9 est supérieure au point de charge zéro de la matière brute est de 5.5, et donc le PZC de RA est supérieure à PZC de RB.
- ✧ Le charbon actif en poudre s'est avéré un bon adsorbant pour éliminer les colorants tels que le bleu de méthylène, présentant un rendement d'élimination de l'ordre de 99.95%.
- ✧ L'influence de pH, le résultat de RA été meilleur que RB et ces résultats permis de travailler à un pH neutre.
- ✧ La rétention du BM sur les solides a montré que la cinétique assez rapide jusqu'à 180 min (3 heures).
- ✧ Pour étudier la cinétique d'adsorption la modélisation des résultats a démontré que le modèle pseudo deuxième ordre de charbon actif offre une meilleure corrélation des données cinétiques.
- ✧ Les isothermes d'adsorption du colorant de bleu de méthylène sur le RA et RB sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. C'est par ce que ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-couches d'adsorbant et le charbon actif présente une bonne capacité d'adsorption.

- ✧ Les essais d'isothermes d'adsorption par les deux matériaux RA et RB montre que la capacité d'adsorption max de matière activé RA ($q_{eA(max)}=308.16\text{mg/g}$) est large en comparaison avec la capacité d'adsorption de RB ($q_{eB(max)}= 24.71 \text{ mg/g}$)
- ✧ Activation de la matière brute (RB) est réussie et comme Aboutissement la matière activé (RA) présente des propriétés d'absorption très élevées par rapport à la matière première.
- ✧ Tous ces résultats on peut conclu que le charbon actif (RA) peut être utilisé efficacement comme adsorbant à faible coût, pour l'élimination du colorant de bleu de méthylène d'une solution aqueuse.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

Référence bibliographique:

[1] **Robinson. T., McMullan. G., Marchant. R., and Nigam. P.** (2001), *Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, *Bioresource Technology*, **77**(3), 247 –255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)

[2] **Robinson. T., McMullan. G., Marchant. R., and Nigam. P.** (2001), *Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, *Bioresource Technology*, **77**(3), 247 –255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)

[3] **Guedidi Ben Slama. H.** (2015) *Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques*, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, présenté le : 16 Février 2015.

[4] **Van Oss. C. J.** (1990), *Active Carbon". R. C. Bansal, J. B. Donnet and F. Stoeckil*, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **11**(3), 323 – 325. <https://doi.org/10.1080/01932699008943255>

[5] **Gupta. V. K., and Suhas** (2009), *Application of low-cost adsorbents for dye removal*, *Journal of Environmental Management*, **90**(8), 2313 – 2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>

[6] **Benefield. L. D., Judkins. J. F., and Weand. B. L.** (1982), *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.

[7] **Sing. K. S. W., Everett. D. H., Haul. R. A. W., Moscou. L., Pierotti. R. A., Rouquérol. J.,**

and Siemieniewska. T.(1985), *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*, Pure and Applied Chemistry, **57**(4), 603 – 619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

[8] **Lu. J.** (2005) *Etude comparative sur les charbons actifs.*

[9] **Charbon actif sous forme de poudre ou de grains**[online]. Available on : http://www.Lemntech.com/fran_cais/charbonactif-grain-poudre.htm

[10] **Ryu. Y. K., Kim. K. L. and Lee. C. H.** (2000), *Adsorption and desorption of hexane, methyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **39**(7), 2510 – 2518. <https://doi.org/10.1021/ie990673u>

[11] **Elabed. A.** (2007) *Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique*, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V - AGDAL, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc, présenté le : 20 Juillet 2007.

[12] **Yahiaoui. N.** (2012) *Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et carbon*, Thèse de Magister en chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie, présenté en 2012.

[13] **Lu. J.** (2005) *Etude comparative sur les charbons actifs.*

[14] **Ferreira de Oliveira. T.** (2011) *Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse*, Thèse de Doc

torat, Université D'Orleans, présenté le : 15 Décembre 2011.

[15] **Ayral. C.** (2009) *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, présenté le : 23 Avril 2009.

[16] **Bouanimba. N.** (2009) *Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution*, Mémoire de Magister, Université Frère Mentouri, Constantine, Algérie, présenté en : 2009.

[17] **Abdelmalk. F.** (2003) *Plasma chimie des solutions aqueuses application à la dégradation de composés toxiques*, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie, présenté en : 2003.

[18] **Ghezzar. M. R.** (2007) *Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels*, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie, présenté en : 2007.

[19] **Doré. M.** (1989) *Chimie des Oxydants et Traitement des eaux*, Technique et Documentation-Lavoisier, Paris.

[20] **Valette. C., Capon. M., and Courilleau-Haverlant. V.** (1996) *Chimie des Couleurs et des Odeurs*, Cultures et Techniques, Berlin Springer.

[21] **Miocque. M., Combet-Farnoux. C., and Moskowitz. H.** (1982) *Fonction Complexes, Molécules d'Intérêt Biologique - Abrégé de Chimie Organique*, Masson, Paris.

- [22] **Chung. K. T., Fulk. G. E., and Andrews. A. W.** (1981), *Mutagenicity testing of some commonly used dyes*, Applied and Environmental Microbiology, **42**(4), 641 – 648.
- [23] **Boulal. A., and Bouachma. M.** (2014) *Étude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation*, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie, Présenté en : 2014.
- [24] **Shirsath. S. R., Patil. A. P., Patil. R., Naik. J. B., Gogate. P. R., and Sonawane. S. H.** (2013), *Removal of brilliant green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay : A comparative study*, Ultrasonics Sonochemistry, **20**(3), 914 – 923. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.11.010>
- [25] **Madani. M. A.** (2014) *Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite)*, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider, Biskra, Algérie, Présenté en : 2014.
- [26] **Zhenwang. L., ZhenLu. C., and Jianyan. L** (2000), *The pt dye molecular structure and its chromophorique luminescence machanism*, 15th Word Conference on Non Destructive Testing, 15 - 21, October, 2000, Rome.
- [27] **Saidi. F. Z** (2013), *Élimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée*, Mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie, Présenté en : 2013.
- [28] **Bougdah N.** *Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite*, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.

- [29] **Chikhi K.** Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université KasdiMerbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [30] **El Azzouzi M.,** Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. (1999). et El Madani M., Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état (2004).
- [31] **Rachidi M. H.** Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. (1994). et Mekaoui M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état. (2001).
- [32] **I.Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Herman, J. hotochem.** Photobiol. A: Chem. 168 (2004).
- [33] **Slejko, F.L.1985.** Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.
- [34] **Suzuki, M.1990.** Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam.
- [35] **Bois L., Ribes A., Petit-Ramel M., Grenier-Loustalot M.F., J. Chem. And Eco., 19,** 263-273, (2003)
- [36] **Houas A., Bakir I., Ksibi M., Elaloui E., J.Chim.Phys., 96,** 497-486, (1996)
- [37] **J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, J. Photochem. Phtobiol. A: Chem.** 141 (1995).
- [38] **A.M. Peiro, J.A. Ayllon, X. Domenech, Appl. Catal. B: Environ.** 30 (2001) 359-373.
- [39] **M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc.** 31 (2) (2001) 125-130.
- [40] **Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 1538-1544-** Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. K. Vasanth Kumar online 28 April 2006.page 1539

- [41] **O. Joseph.** Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon(2009).
- [42] **Y. S. HO, G. Mckay.** Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70 (1998)115-154. Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [43] **Dipa G., Krishna G. B.,** *J. Applied Clay Science*, **20**, 295-300, (2002)
- [44] **Demirbas A., Sari A., Isildak O.,** *J. hazardous Materials B*, **135**, 226-231, (2006) et **Giles C.H., MC Evant M., Nakhawas S.W. and Smith D. J.,** *J. Chem. Soc.*, **3973**, (1960)
- [45] **El Haddad M., Slimani R., Mamouni R., El Antri S., Lazar S.,** Journal of the association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 14(1) (2013) 51-59.
- [46] **Li Y., Wu Gao. T., Sun D., Li X., Wang B., Lu F.,** Water research, 43 (2009) 3067-3075.
- [47] **Lagergren S., Kungliga Svenka Vetenskapsakademiens, Handlingar,** 24 (1898) 1-39.
- [48] **Senturk H.B., Ozdes D., Duran C.,** *Desalination*, 252 (2010) 81-87.
- [49] **Langmuir I.,** *Journal of the American Chemical Soc.*, 38 (1916) 2221-2295.
- [50] **Freundlich H.M.F.,** *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 57 (1906) 385-470.

Listes de figures

Figure I.1: La structure de charbon actif [5].

Figure I.2: Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif.

Figure I.3: Exemple de pores du charbon actif.

Figure I.4: Charbon actif en poudre.

Figure I.5: Charbon actif en grain.

**Figure I.6: Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif.
[13]**

Figure II.7: Bleu de Méthylène.

Figure II.8: Structure chimique du bleu de méthylène.

Figure III.9: Schéma représentant le phénomène d'adsorption.

**Figure III.10: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain.
[42]**

Figure III.11 : Les différents types d'isothermes d'adsorption.

Figure III.12 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.

Figure III.13 : Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich.

Figure III.14 : Évaluation graphique des constantes d'adsorption de modèle Freundlich.

Figure III.15 : Spectromètre.

Figure III.16 : Schéma représentant la loi de Beer-lambert.

Figure IV.16 : Spectroscopie.

Figure IV.17: PH-mètre.

Figure IV.18 : Centrifugeuse.

Figure IV.19: Agitateur magnétique.

Figure IV.20 : processus Lavage et Tamisage.

Figure IV.21 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Figure IV.22 : Point de charge zéro de RB.

Figure IV.23 : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur BR.

Figure IV.24 : Cinétique d'adsorption du BM sur RB.

Figure IV.25 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur RB. Le modèle de pseudo-premier ordre.

Figure IV.26 : Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur RB. Le modèle pseudo-second ordre.

Figure IV.27 : L'isotherme d'adsorption du BM sur RB.

Figure IV.28 : Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur RB. Modèle de Langmuir.

Figure IV.29 : Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur RB. Modèle de Freundlich.

Figure IV.30 : fibre du roseau concassé.

Figure IV.31 : processus d'activation avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré 96%.

Figure IV.32 : Charbon actif en poudre.

Figure IV.33 : Point de charge zéro de RA.

Figure IV.34 : Effet du pH sur l'élimination de bleu de méthylène par charbon actif R.A

Figure IV.35 : Cinétique d'élimination du bleu de méthylène par R.A

Figure IV.36 : Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

Figure IV.37 : Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo-second ordre

Figure IV.38 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par R.A

Figure IV.39 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu de méthylène par (RA).

Figure IV.40 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de bleu de méthylène par RA

Figure V.41 : Influence de pH sur l'adsorption du BM sur RB et RA.

Figure V.42 : modèle cinétique pseudo-second-ordre pour l'adsorption d'une solution du colorant bleu de méthylène sur RB et RA.

Figure V.43 : Isotherme d'adsorption du BM sur RB et RA.

Figure V.44 : Isotherme de Langmuir de l'adsorption du bleu de méthylène sur RB et RA.

Figure V.45 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption du bleu de méthylène sur RB et RA.

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Principales caractéristiques du charbon activé [Benefield *et coll.*, 1982] [8].

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimique de BM.

Tableau III.3 : physisorption et chimisorption. [36]

Tableau IV.4 : Variation de la densité optique en fonction de la concentration.

Tableau IV.5 : variation de pH_f-pH_i en fonction de pH_i .

Tableau IV.6 : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur RB.

Tableau IV.7 : Cinétique d'adsorption du BM sur RB.

Tableau IV.8 : Constantes cinétiques du modèle de PPO.

Tableau IV.9 : Constantes cinétiques du modèle de PSO.

Tableau IV.10 : isotherme d'adsorption du BM sur RB.

Tableau IV.11 : Paramètre d'isotherme d'adsorption du BM sur RA.

Tableau IV.12 : Paramètre d'isotherme d'adsorption du BM sur RB. Modèle de Freundlich.

Tableau IV.13 : variation de pH_f-pH_i en fonction de pH_i .

Tableau IV.14 : Effet de pH sur l'adsorption de bleu de méthylène par R.A

Tableau IV.15 : Cinétique d'adsorption du BM sur RA.

Tableau IV.16 : Paramètre d'adsorption du bleu de méthylène sur R.A

Tableau IV.17 : isotherme d'adsorption du BM sur RA.

Tableau IV.18 : Les paramètres des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur R.A

