



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة عبدالحميد ابن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem  
كلية العلوم الدقيقة والاعلام الألي  
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique



## MEMOIRE DE FIN D'ETUDE DE MASTER EN CHIMIE

Filière : CHIMIE

Spécialité : ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE

### *Thème*

**ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE PAR  
LE NOYAU D'ABRICOT ACTIVE**

Présenté par :

**MEGOUMANE Enock Franck**

**Soutenu le 31/ 05 / 2016 devant le jury composé de :**

Président	: A.BELHAKEM	M.C.A	Université de Mostaganem
Examineur	: A.KADI	M.A.A	Université de Mostaganem
Encadreur	: F.BELHALFAOUI	M.C.B	Université de Mostaganem

**Année Universitaire 2015 / 2016**

# SOMMAIRE

---

## – CHAPITRE I : Les colorants

I.1. Généralités .....	02
I.2. Définition .....	02
I. 3. Nature des colorants .....	02
I.3.1. Colorants naturels.....	02
I.3.2. Colorants synthétiques .....	03
I.4. Classification des colorants .....	03
I.5.Utilisation des colorants .....	03
I.6. Toxicité des colorants .....	04
I.6.1. Toxicité des colorants des colorants azoïques .....	04
I.6.2. Toxicité des colorants Indigoïdes .....	04
I.6.3. Toxicité des colorants xanthènes .....	05
I.7. Traitement des effluents textiles .....	05
I.7.1 Le danger des rejets textiles .....	05
I.7.1.1 Les dangers évidents .....	05
Eutrophisation .....	05

## SOMMAIRE

---

La Sous-oxygénation .....	<b>05</b>
Couleur, turbidité, odeur .....	<b>05</b>
I.7.1.2. Les dangers à long terme .....	<b>06</b>
I.8. Actions curatives .....	<b>06</b>
I.8.1. Méthodes biologiques .....	<b>08</b>
I.8.1.1. Traitement aérobie .....	<b>08</b>
I. 8.1.2. Traitement anaérobie .....	<b>08</b>
I.8.2 Méthodes physiques .....	<b>09</b>
I.8.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux .....	<b>09</b>
I.8.2.2. Filtration sur membrane .....	<b>09</b>
I.8.2.3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation .....	<b>09</b>
I.8.3. Méthodes chimiques .....	<b>10</b>
I.9. Le Bleu de Méthylène .....	<b>10</b>

# SOMMAIRE

---

## – CHAPITRE II : Les adsorbants

II.1. Les adsorbants : propriétés générales .....	12
II.2. Principaux types d'adsorbants .....	12
II.3. Le Charbon actif .....	13
II.3.1. Généralités .....	13
II.3.2. Définition .....	13
II.3.3. Texture du charbon actif .....	13
II.3.4. Différents types de charbon actif .....	14
II.3.4.1. Charbon actif en poudre (CAP) .....	14
II.3.2. Charbon actif granulé (CAG) .....	14
II.3.5. Principales applications .....	16
II.3.6. Production et activation du charbon actif .....	16
II.3.7. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption .....	17
II.4. Le Noyau d'abricot .....	17

# SOMMAIRE

---

## – CHAPITRE III : L'adsorption

III.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption .....	19
III.2. Adsorption sur charbon actif .....	19
III.3. Différents types d'adsorption .....	20
III.3.1. Adsorption chimique .....	20
III.3.2. Adsorption physique .....	20
III.4. Facteurs influençant l'adsorption .....	20
III.5. Applications de l'adsorption .....	21
III.6. Isothermes d'adsorption .....	22
III.6.1. Classification des isothermes .....	22
III.6.2. Modèles d'isothermes .....	23
III.6.2.1. Isotherme de Langmuir .....	24
III.6.2.2. Isotherme de Freundlich .....	24
III.7. Cinétique d'adsorption .....	25
III.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	26

## SOMMAIRE

---

III.7.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre .....	26
III.8. Etude des paramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption .....	26
III.8.1. Coefficient de distribution .....	27
III.9. La Spectrophotométrie .....	28
III.9.1. Définition .....	28
III.9.2. Le spectrophotomètre .....	28
III.9.3. Les principes de la loi de Beer-Lambert .....	29
III.9.4. Les avantages de l'analyse spectrophotométrique .....	30
 <b>– CHAPITRE IV : Etude expérimentale</b>	
IV.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	31
IV.2. Effet du pH de la solution sur l'élimination du Bleu de Méthylène .....	32
IV.3. Etude cinétique de l'élimination du B.M par le NAA .....	33
IV.4. Modélisation de la cinétique .....	33
IV.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	33

## SOMMAIRE

---

IV.4.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre .....	34
IV.5. Isothermes d'adsorption .....	35
IV.5.1. Modèle de Freundlich .....	36
IV.5.2. Modèle de Langmuir .....	37
IV.6. Effet de la température .....	37
IV.7. Régénération du support .....	39
IV.7.1. Régénération et réutilisation du matériau .....	39
Conclusion .....	41
Références bibliographiques .....	42

### Liste des figures

#### Chapitre I :

Figure I.1 : Structure chimique du Bleu de Méthylène .....	10
--	----

#### Chapitre II :

Figure II.1 : Charbon Actif en Poudre .....	14
---	----

Figure II.2 : Charbon Actif en Grain .....	15
--	----

Figure II.3 : Noyau d'Abricot .....	18
-------------------------------------	----

#### Chapitre III :

## SOMMAIRE

---

Figure III.1 : Les différents types d'isothermes d'adsorption .....	23
Figure III.2 : Schéma d'un spectrophotomètre HACH DR/4000U .....	28
Figure III.3: Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre .....	29
<b>Chapitre IV :</b>	
Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène .....	31
Figure IV.2 : Effet du pH sur l'élimination du B.M par le NAA .....	32
Figure IV.3 : Cinétique d'élimination du B.M par NAA .....	33
Figure IV.4. : Représentation graphique du modèle cinétique de premier ordre .....	34
Figure IV.5 : Représentation graphique du modèle cinétique du deuxième ordre .....	35
Figure IV.6 : Isothermes d'adsorption du B.M par NAA .....	36
Figure IV.7 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du B.M par le NAA .....	36
Figure IV. 8 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du B.M par le NAA .....	37
Figure .IV.9 : Influence de la température sur l'adsorption du B.M par le NAA .....	38
Figure IV.10 : Comparaison du pourcentage d'élimination du B.M par le NAA après première utilisation et deux cycles de régénération .....	40

### Liste des tableaux

#### Chapitre I :

Tableau I.1 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants .....	07
--	----

## SOMMAIRE

---

Tableau I.2 : Propriétés Physico-chimiques du Bleu de Méthylène .....	11
<b>Chapitre II :</b>	
Tableau II.1 : caractéristiques des principaux adsorbants industriels .....	12
Tableau II.2 : Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif .....	15
Tableau II.3 : Composition du noyau d'abricot .....	18
<b>Chapitre IV :</b>	
Tableau IV.1 : Variation de la densité optique en fonction de la concentration .....	31
Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques d'adsorption du B.M sur NAA .....	35
Tableau IV.3 : Paramètres des isothermes d'adsorption du B.M sur le NAA .....	37
Tableau IV.4 : Paramètres thermodynamiques de l'élimination du B.M par le NAA ....	39

# INTRODUCTION

---

La pollution de l'eau, des rivières, des lacs et des mers, a plutôt pour origine les rejets domestiques et municipaux (eaux usées), les déchets nucléaires et les rejets industriels, ainsi que le déversement dans les milieux aquatiques d'hydrocarbures de diverses origines (pollution par les hydrocarbures) [1]. Le traitement des rejets industriels (textiles, papeteries, ...) représente un défi majeur pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable [2]. En effet, les eaux résiduaires des industries textiles (par exemple) sont chargées de nombreux micropolluants organiques notamment certains détergents et colorants, souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et, de ce fait ces eaux se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables [2].

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. En général, ces colorants de synthèse présentent un aspect pratique et économique plus attractif mais également une source de pollution plus importante. Les colorants de synthèse, toxiques pour la plupart, sont largement utilisés dans l'industrie du textile. Ces substances sont classées en deux familles, les colorants solubles dans l'eau et insolubles dans l'eau. Les colorants solubles dans l'eau sont néfastes pour l'environnement, leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants et leur couleur affectent énormément l'efficacité des traitements classiques appliqués [3].

L'adsorption est généralement considérée comme une méthode efficace pour baisser la concentration des colorants dissous dans un effluent [4].

Notre étude a porté sur l'élimination d'un colorant cationique en fonction de différents facteurs susceptibles d'affecter le rendement de cette élimination.

Ce manuscrit comporte deux parties :

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

Dans la seconde partie l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention du colorants y est décrite et discutée ; nous avons donc effectué une étude expérimentale, en étudiant l'effet de certains paramètres importants influençant le pouvoir d'adsorption du matériau utilisé, en particulier, le pH de la solution, la cinétique d'adsorption, l'isotherme d'adsorption, la température et la régénération de ce matériau.

Pour clore, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

## I.1. Généralités

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (aniline, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation [5].

On sait que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre la rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part, elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à-dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées). Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est également connu que les substances colorées doivent cette coloration à une conjugaison très étendue de plusieurs insaturations qui contribuent hautement à l'intensité appelées chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S ainsi que les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe [6].

## I.2. Définition

Un colorant par définition est une substance chimique fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles, C'est le plus souvent un composé organique (insaturé et aromatique) [7].

Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude...) ou même animales (carmin, tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [8].

## I.3. Nature des colorants

Il existe deux types de colorants : les colorants naturels et les colorants synthétiques.

### I.3.1. 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 des 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. L'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve [9].

## **I.3.2. Colorants Synthétiques**

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèse sont communément appelés colorants de goudron de houille. À partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques qui, en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers [9].

## **I.4. Classification des colorants**

Les classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie sont basées sur la structure chimique, la nature de groupements selon le domaine d'utilisation, la méthode d'application aux différents substrats (textiles, papiers, cuirs, matières plastiques, ....), etc..... [2].

Ainsi on distingue une classification :

- Chimique qui repose sur la nature du groupement chromophore (colorants anthraquinoniques, colorants azoïques, colorants indigoïdes, colorants nitrés et nitrosés, .....
- Tinctoriale qui repose sur la solubilité des colorants vis-à-vis de l'eau et regroupe les colorants solubles dans l'eau (colorants anioniques ou acides ; exemple le Rouge Congo et les colorants cationiques ou basiques ; exemple le Bleu Crétyl) et les colorants insolubles dans l'eau (Cette classe est caractérisée par la solubilité des colorants dans des milieux autres que l'eau). Ces derniers ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose [2].

Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau à savoir les colorants de cuve, colorants au soufre et colorants d'oxydation [10].

## **I.5. Utilisation des colorants**

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

Textiles : 60%

Papiers : 10%

Matières plastiques et élastomères : 10%

Cuirs et fourrures : 3%

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

## **I.6. Toxicité des Colorants**

### **I.6.1. Toxicité des colorants azoïques**

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 (Dose Létale 50) avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques. La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez les ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal. L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA, l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [12].

### **I.6.2. Toxicité des colorants Indigoïdes**

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostique du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients]. Il peut également causer des irritations gastro-

intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris et une toxicité à court terme chez le porc [12].

### **I.6.3. Toxicité des colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins et ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène, était phototoxique pour la troisième étape des larves de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthènes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques. Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photoxydation légère dépendante, précédemment connu sous le nom d'action photodynamique. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère d'ofa colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique [12].

## **I.7. TRAITEMENT DES EFFLUENTS TEXTILES**

### **I.7.1. LE DANGER DES REJETS TEXTILES**

#### **I.7.1.1. Les dangers évidents**

##### **a. L'Eutrophisation:**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [12].

##### **b. La Sous-oxygénation:**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [12].

##### **c. Couleur, turbidité, odeur:**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 10-6g/L. En dehors de l'aspect

inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [12].

### **I.7.1.2. Les dangers à long terme**

**La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

**La Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

**Le Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés.

**Les Sous produits de chloration (SPC):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [12].

### **I.8. Actions curatives: Traitements des colorants**

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I.1). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

## CHAPITRE I LES COLORANTS

**Tableau I.1 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [12]**

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, Nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay, Buckley et kurbus se divisent en trois types [12] :

Biologique:

- ✓ Traitement aérobie,
- ✓ Traitement anaérobie

Physique:

- ✓ Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- ✓ Adsorption (sur charbon actif),
- ✓ Osmose inverse, filtration,
- ✓ Incinération.

Chimique :

- ✓ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- ✓ Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),
- ✓ Méthode complexométrique,
- ✓ Résine échangeuse d'ions.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes qui suivent, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

### **I.8.1. Méthodes biologiques**

Les polluants organiques ont toujours été présents dans les eaux ou dans le sol. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [12].

#### **I.8.1.1. Traitement aérobie**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation [12].

#### **I.8.1.2. Traitement anaérobie**

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature. Venceslau a estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques [12].

## **I.8.2. Méthodes physiques**

### **I.8.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [12].

### **I.8.2.2. Filtration sur membrane**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran». L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [12].

### **I.8.2.3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [12].

## I.8.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées

- ✓ pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- ✓ en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante,
- ✓ pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation,
- ✓ en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [12].

Les deux réactifs les plus souvent utilisés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [12].

## I.9. Le Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-(diméthylamino)phenazathionium. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876.

C'est un colorant industriel, dont la structure chimique est donnée ci-dessous. Il appartient à la famille des colorants cationiques (basiques) solubles dans l'eau.

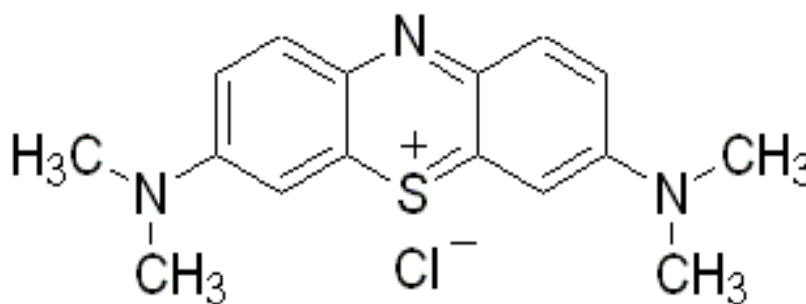


Figure I.1 : Structure chimique du Bleu de Méthylène

**Tableau I.2 : Propriétés Physico-chimiques du Bleu de Méthylène**

<b>Propriétés chimiques</b>	<b>Propriétés physiques</b>
Formule brute : $C_{16}H_{18}ClN_3S$	T° fusion : 180 °C
Masse molaire : $319,852 \pm 0,022$ g/mol	Solubilité : $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à 20 °C dans l'eau
C 60,08 %, H 5,67 %, Cl 11,08 %, N 13,14 %, S 10,03 %,	

### II.1. Les adsorbants : propriétés générales

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A coté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [13]. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et pouvant atteindre quelques milliers de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  [14]. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm.

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tels adsorbant pour une séparation particulière [15].

### II.2. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau II.1 : caractéristiques des principaux adsorbants industriels [16].**

Adsorbant	Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

### **II.3. Le Charbon actif**

#### **II.3.1. Généralités**

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique.

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [17] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [18]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...etc.). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agriculture sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [19]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon [18].

#### **II.3.2. Définition**

L'expression «charbon actif» désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation) dans le but de lui faire acquérir la propriété d'adsorber des gaz, des vapeurs, des liquides ou des solutés. C'est l'extrême finesse de ses pores et le grand développement de sa surface interne, pouvant atteindre 2000 – 4000 m<sup>2</sup>/g qui lui confèrent cette propriété.

#### **II.3.3. Texture du charbon actif**

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité [12]. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores. Il s'agit des :

## CHAPITRE II LES ADSORBANTS

---

➤Macropores : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m<sup>2</sup>/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption [12].

➤Mésopores : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores [12].

➤Micropores : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif [12].

### II.3.4. Différents types de charbon actif

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

#### II.3.4.1. Charbon actif en poudre (CAP):

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP [11].



Figure II.1 : Charbon Actif en Poudre

#### II.3.2. Charbon actif granulé (CAG):

Les caractéristiques physiques du charbon actif granulé varient considérablement selon les produits. Il peut être soit en forme granulée soit extrudée, il est représenté par des tailles telles que

## CHAPITRE II LES ADSORBANTS

8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [11].



**Figure II.2 : Charbon Actif en Grain**

Le tableau qui suit résume les avantages et inconvénients des deux types de charbon actif [11].

**Tableau II.2 : Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif**

<b>En grain</b>		<b>En poudre</b>	
<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Une grande capacité d'adsorption pour les matières organiques en particulier les solvants</li> <li>- Utilisé surtout pour l'élimination des micropolluants résistant aux traitements physico-chimiques</li> <li>- Sa régénération est possible, ce qui est intéressant du point de vue économique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Durée de vie limitée</li> <li>- Cinétique d'adsorption lente pour certains produits</li> <li>Coût : le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adsorption rapide</li> <li>- Moins coûteux que le charbon en grain.</li> <li>- Il favorise la floculation, la décantation</li> <li>- Possibilité de surdosage en cas de pollution accidentelle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sa régénération est impossible lorsqu'il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.</li> <li>- Difficulté pour enlever les dernières traces d'impuretés</li> <li>- Concentration applicable limitée.</li> </ul>

### II.3.5. Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [12]

✓ Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

✓ Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.

✓ Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.

✓ La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).

✓ l'action catalytique en tant que support de catalyseur. Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2$   
(Eq.II.1)

Ainsi, on effectue la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès.

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation [12].

### II.3.6. Production et activation du charbon actif

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m<sup>2</sup>/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet adsorbant [12].

- ✓ Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc. ...
- ✓ La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.
- ✓ L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 °C environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) à des températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption).

### **II.3.7. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption**

Dans le cas des charbons actifs, l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface).

Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Une modification de la granulométrie du charbon (par broyage par exemple) va augmenter la cinétique effective de l'adsorption : l'accès au cœur du charbon est plus rapide puisque le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible. Le broyage n'a par contre pas affecté la surface spécifique du charbon : la capacité d'adsorption reste la même. La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées.

Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux, il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses [20].

### **II.4. Le Noyau d'abricot**

La matière utilisée dans cette étude se réfère à la graine ou noyau d'un abricot. Il contient de l'amygdaline, un hétéroside toxique. Les amandes de certains abricots cultivés en Asie centrale et autour de la Méditerranée sont suffisamment peu amères pour remplacer les amandes. La liqueur Italienne amaretto et les biscuits amaretti sont aromatisés d'extraits de graines d'abricots et d'amandes. L'huile végétale obtenue des noyaux pressés était utilisée comme huile alimentaire [11].

L'**abricot** est le fruit d'un arbre généralement de petite taille appelé abricotier, de la famille des *Rosaceae*. Le nom scientifique de l'abricotier est *Prunus armeniaca* (prune d'Arménie). Il appartient au sous-genre des *Prunus*, section *Armeniaca* avec les quatre autres abricotiers du monde [11].



**Figure II.3 : Noyau d'Abricot**

**Tableau II.3 : Composition du noyau d'abricot [12]**

Principaux composants		Minéraux et oligo-éléments	
Glucides	9,01g	Calcium	15,6mg
Sucres	8,02	Cuivre	0,066mg
Fibres alimentaires	1,7g	Fer	0,32mg
Protéines	0,9g	Iode	0,29mg
Lipides	0,207g	Magnésium	8,67mg
Saturés	0,019g	Manganèse	0,16mg
Eau	86,1g	Phosphore	16,6mg
		Potassium	237mg
		Sélénium	0,01mg
		Sodium	<2,2mg
		Zinc	0,139mg

### III.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [12].

#### Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [12].

### III.2. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif (CA) est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et, ultérieurement, comme catalyseur. Les propriétés d'absorption ont été utilisées très tôt, par les Egyptiens, en médecine et pour le traitement des odeurs. Les phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. La première utilisation industrielle du charbon n'est apparue qu'au XVIII<sup>ème</sup> siècle pour la décoloration des sirops de sucre.

Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents. Dans ce domaine, les utilisations les plus courantes du charbon en tant qu'adsorbant sont le traitement de l'eau de stations d'épuration industrielles et le traitement de gaz. Dans le cas particulier du traitement d'eaux résiduaires, l'adsorption sur charbon actif est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique.

Cette technique est utilisée également en traitement tertiaire, le charbon fixe alors les composés organiques dissous, réfractaires au traitement biologique situé en amont. Elle permet d'éliminer une grande proportion de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) résiduelle c'est-à-dire le talon dur de la pollution organique [12].

### III.3. Différents types d'adsorption

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle alors de physisorption ou de chimisorption [4].

#### III.3.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [12].

#### III.3.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles [12].

### III.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont :

#### ➤ La concentration

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

### ➤ **La température**

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

### ➤ **La vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

### ➤ **La nature de l'adsorbant**

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

### ➤ **La nature de l'adsorbat**

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne) [21].

### **III.5. Applications de l'adsorption**

L'adsorption est utilisée dans l'industrie, dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [22].

### III.6. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [12].

#### III.6.1. Classification des isothermes

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll [23].

##### ➤ **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 25 Å. [24].

##### ➤ **Isotherme de type II**

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

##### ➤ **Isotherme de type III**

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat 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.

##### ➤ **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 monocouche est totalement réalisée.

##### ➤ **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 polycouche démarre, bien avant que la monocouche 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 [24]. Les cinq types d'isothermes sont représentés dans la figure (III.1).

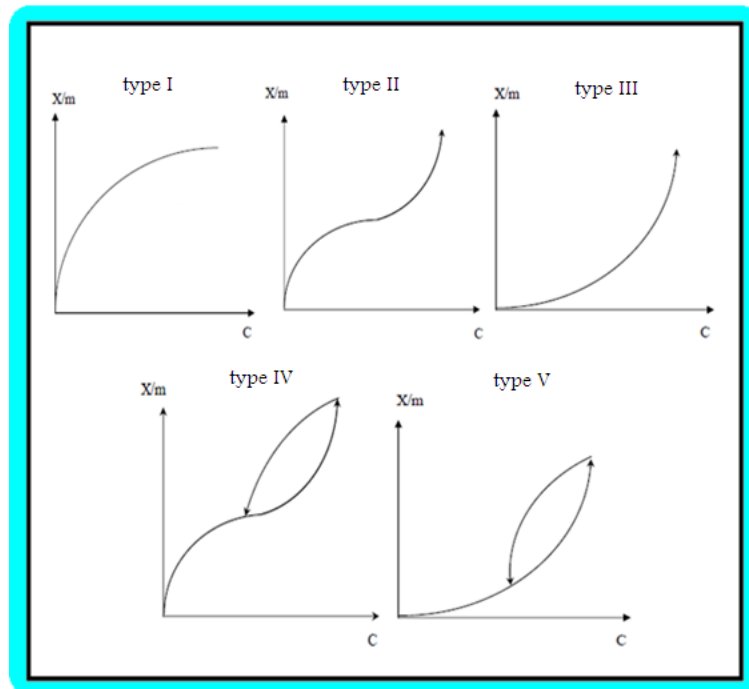


Figure III.1 : Les différents types d'isothermes d'adsorption [25]

### III.6.2. Modèles d'isothermes

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 isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide  $q_e$  (mg /g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre  $C_e$  (mg /l) dans la solution et à la température constante [12].

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$q_e = x/m = (C_i - C_e) \cdot V/m \quad (\text{Eq.III.1})$$

$m$  : masse du solide(g)

$C_i$  : Concentration initiale du soluté en (mg /l)

$C_e$  : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg /l)

$V$  : Volume de la solution (l)

### III.6.2.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Il est le plus souvent formulé par la relation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = Q_0 \left( \frac{b \cdot C_e}{1 + b C_e} \right) \quad (\text{Eq.III.2})$$

Avec :

$C_e$  : concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre (mg /l).

$q_e$  : quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg /g).

$b$  : constante correspondant à l'énergie d'adsorption (l /mg).

$Q_0$  : capacité maximale d'adsorption (mg /g).

Cette isotherme peut-être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou plusieurs sites d'adsorption.

L'ajustement des points expérimentaux avec une relation de type Langmuir ne signifie forcément pas que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites.

Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité d'adsorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée [26].

La linéarisation de l'équation de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (\text{Eq.III.3})$$

Le tracé de la courbe  $C_e/(x/m)=f(C_e)$  permet de déterminer les valeurs de  $Q_0$  et  $b$ .

### III.6.2.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols

et les argiles [12]. Elle est souvent utilisée pour ajuster graphiquement les points expérimentaux lorsque le modèle de Langmuir ne permet pas cet ajustement. Elle se présente sous la forme:

$$q_e = K_F C_{\text{éq}}^{1/n} \quad (\text{Eq.III.4})$$

Où

$q_e$  : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg /g).

$K_F$  et  $n$  : constantes de Freundlich dépendant de la température,  $K$  représente la quantité adsorbée (mg /g) pour une concentration unitaire en soluté dans à l'équilibre.

$1/n$  : est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de linéarité de l'isotherme ; la valeur de  $n$  permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption ainsi pour  $1/n < 1$ , on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [12]:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (\text{III.5})$$

En traçant la courbe  $\ln q_e = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$  permettant de déterminer les valeurs des constantes  $K$  et  $n$  de Freundlich. [2]

### III.7. Cinétique d'adsorption

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

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption [4].

### III.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

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

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq.III.6})$$

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

$$\ln \left( q_e - q_t \right) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Eq.III.7})$$

Avec

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

t : Temps de contact ( heure)

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

$q_t$  : Quantité adsorbée (mg /g) par unité de masse du sorbant à l'instant t [4].

### III.7.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay (71,72) est exprimé par l'équation :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (\text{Eq.III.8})$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (\text{Eq.III.9})$$

Avec

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

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

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

### III.8. Etude des paramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre eux et le coefficient de distribution  $K_d$  [27].

### III.8.1. Coefficient de distribution

Ce coefficient est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant [16] et se traduit par l'expression :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_{eq}} \frac{V}{m} \quad (\text{Eq.III.10})$$

Avec

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

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbant (mg /g)

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

$V$  : Volume de l'adsorbant (ml)

$m$  : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff :  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$ , nous permettent de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Eq.III.11})$$

Avec:

$\Delta G^\circ$  : Energie libre (KJ/mole)

$\Delta H^\circ$  : Enthalpie (KJ/mole)

$\Delta S^\circ$  : Entropie (KJ/mole)

$R$  : Constante de gaz parfaits (J/mole.K)

$T$  : Température (Kelvin)

Le tracé des droites  $\ln K_d = f(1/T)$  permettent de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S$  et  $\Delta H$  à partir de l'ordonnée et de la pente.

L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous indique si le phénomène est exothermique ou endothermique [14].

### III.9. La Spectrophotométrie

#### III.9.1. Définition

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou densité optique d'une substance chimique donnée en solution [11]. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncée par la loi de Beer\_lambert.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

#### III.9.2. Le spectrophotomètre



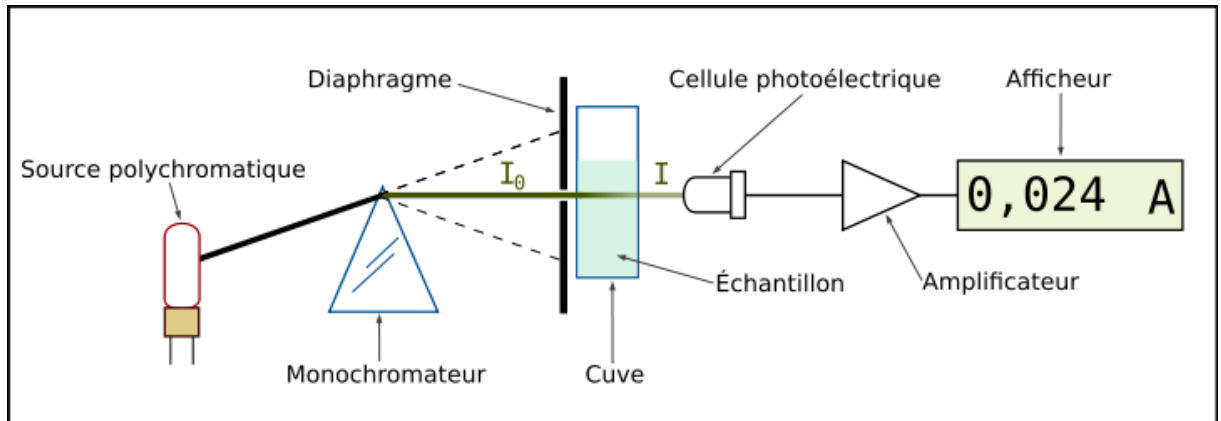
**Figure III.2 : Schéma d'un spectrophotomètre HACH DR/4000U**

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée.

Le spectrophotomètre est constitué de :

- Une Source de lumière visible.
- Un monochromateur permettant de générer à partir d'une source, de la lumière visible. Il est formé d'un réseau qui disperse la lumière blanche.
- Une cuve contenant la solution étudiée, la longueur de la cuve est définie (1 cm du trajet optique en général). La condition principale de la cuve est transparente aux radiations d'étude en plastique ou en quartz.

- Une cellule photoélectrique qui fournit un courant électrique proportionnel au nombre de photons qu'elle reçoit.
- Un détecteur ou récepteur physique pour mesurer le flux incident.
- Un appareil de mesure ou enregistreur qui reçoit, directement ou par l'intermédiaire d'un amplificateur, le courant est délivré par le récepteur.



**Figure III.3: Schéma du trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre**

### III .9.3. Les principes de la loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une 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  $I_0$  [28].

On définit l'absorbance  $A$  de la solution comme suit :

$$A = \text{Log} (I_0 / I) \quad (\text{Eq.III.12})$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = I_0 / I \quad (\text{Eq.III.13})$$

C'est-à-dire que

$$A = - \text{Log} T \quad (\text{Eq.III.14})$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution) [27].

Ainsi, pour une solution limpide contenant une espèce absorbante :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot L \cdot C \quad (\text{Eq.III.15})$$

Avec :

$A_{\lambda}$  est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$

$C$  (en mol.l<sup>-1</sup>) est la concentration de l'espèce absorbante

$L$  (en cm) est la longueur du trajet optique

$\epsilon_{\lambda}$  (en l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution.

Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde  $\lambda$ .

### III.9.4. Les avantages de l'analyse spectrophotométrique

Cette méthode d'analyse est très intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance, et elle n'est pas destructrice vis-à-vis de l'échantillon.

Elle reste toujours l'une des meilleures méthodes de mesure [11].

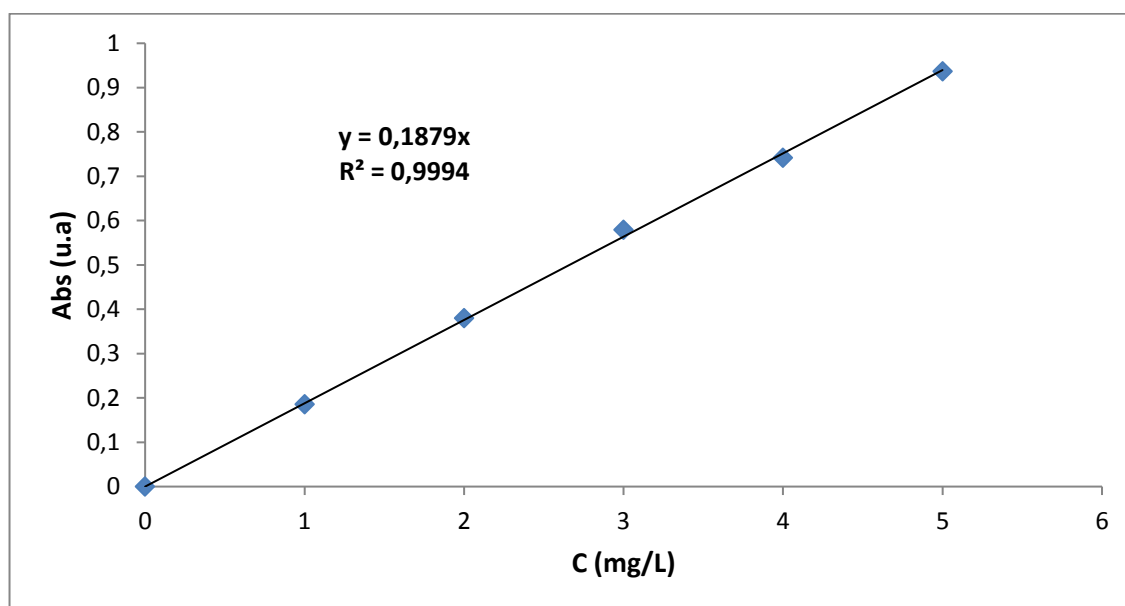
## CHAPITRE IV ETUDE EXPERIMENTALE

### IV.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

L'analyse des solutions du **Bleu de Méthylène (B.M)** a été effectuée avec un spectrophotomètre UV-Visible (UV mini-1240, SHIMADZU). La longueur d'onde utilisée pour le B.M est  $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$ . A cette valeur nous avons établi la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration du colorant pour des valeurs comprises entre 0 et 5 mg/l.

**Tableau IV.1 : Variation de la densité optique en fonction de la concentration**

C (mol/L)	0	1	2	3	4	5
Abs (u.a)	0	0,186	0,38	0,579	0,742	0,937



**Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène**

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du B.M est :  $C = \frac{A}{0,187}$ , avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,999$  ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues du colorant.

### IV.2. Effet du pH de la solution sur l'élimination du Bleu de Méthylène (B.M) par le Noyau d'Abricot Activé (NAA)

Dans une série de béchers, on a pris 50 ml de la solution du B.M de concentration 50 mg/l avec 50 mg de NAA. Dans chacune des solutions, nous avons varié les pH allant de 3 à 12. Ces mélanges sont laissés sous agitation pendant 24h puis centrifugés. Ces échantillons ont été analysés par le spectrophotomètre (UV mini-1240, SHIMADZU) à 665 nm.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre «  $q_e$  » est déterminée par la relation suivante :

$$q_e = x/m = (C_i - C_e) * v/m$$

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$C_i$  : 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 de l'adsorbant (g).

Les résultats d'analyse des surnageants sont illustrés dans la figure qui suit.

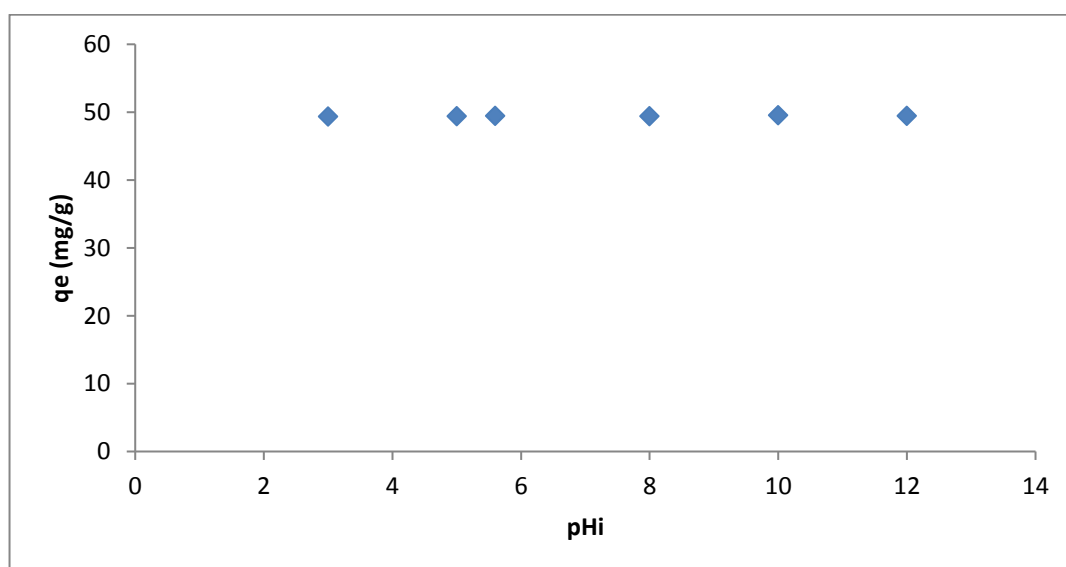


Figure IV.2 : Effet du pH sur l'élimination du B.M par le NAA

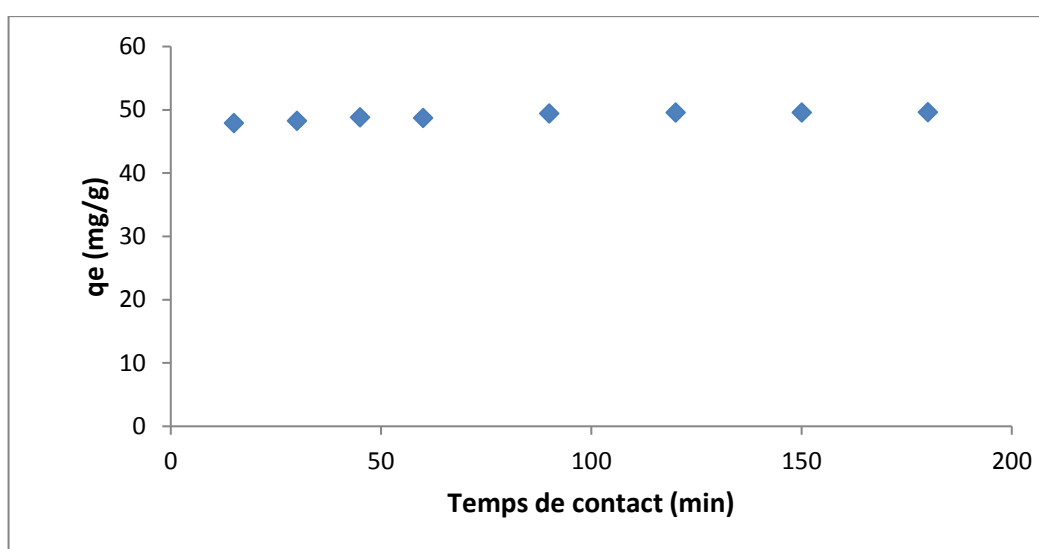
#### Interprétation

L'examen de la figure 8 permet de constater que dans un domaine de pH allant de 3 à 12, les quantités de colorant éliminées par unité de masse de notre support NAA sont presque constantes. Nous pouvons donc conclure que le pH n'a aucun effet sur l'adsorption du B.M.

### IV.3. Etude cinétique de l'élimination du B.M par le NAA

Cette étude a été effectuée pour déterminer le temps de contact au bout duquel l'équilibre s'établit.

A plusieurs aliquotes de 50 ml de solutions de B.M (50 mg/l, à pH initial= 5.6), on ajoute 50 mg de NAA. Ces mélanges sont mis sous agitation pendant des durées allant de 15 à 180 minutes à la température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, les surnageants sont séparés par centrifugation. La concentration résiduelle en colorant est déterminée par un spectrophotomètre à 665 n.m. La représentation graphique de l'évolution de la quantité éliminée du B.M par le N.AA est la suivante :



**Figure IV.3 : Cinétique d'élimination du B.M par NAA**

#### Interprétation

D'après le graphe ci-dessus, on remarque que la quantité maximale adsorbée est atteinte dès les 15 minutes. De 15 minutes jusqu'à 180 minutes la quantité adsorbée par notre support est pratiquement la même et donc nous avons pris 60 minutes comme le temps optimal par mesure de précaution.

### IV.4. Modélisation de la cinétique

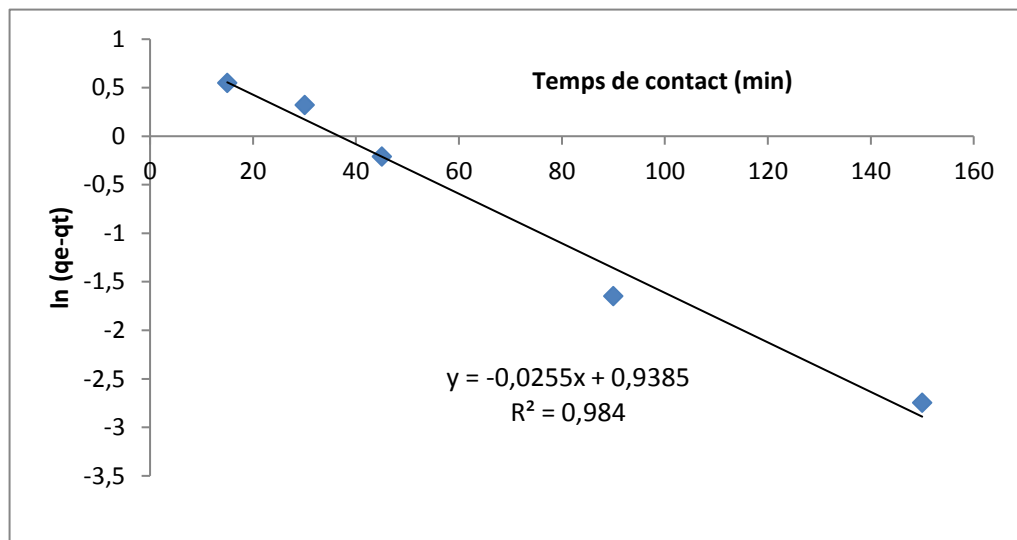
Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme qui décrit le phénomène de sorption sont le modèle cinétique du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo second ordre de Ho et Mckay.

### IV.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

L'exploitation des résultats de la **figure IV.3** nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre. Le tracé de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps de contact  $t$  en utilisant l'équation

$\ln(q_e - q_t) = k_1 \cdot t + \ln q_e$  donne une droite linéaire de pente  $-k_1$  et l'ordonnée à l'origine  $\ln q_e$  nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$  et la capacité de sorption à l'équilibre  $q_e$ .

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du premier ordre (voir **tableau IV.2**) ont de larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Pour cela nous avons testé le modèle cinétique du deuxième ordre.



**Figure IV.4. : Représentation graphique du modèle cinétique de premier ordre**

### IV.4.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

L'exploitation des résultats de la **figure IV.3** a permis de tracer les graphes  $\frac{t}{qt}$  en fonction du temps  $t$  en utilisant l'équation  $\frac{t}{qt} = \frac{t}{qt} + \frac{t}{k_2 q_e^2}$  donnant une droite linéaire de pente  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{t}{k_2 q_e^2}$ .

Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la capacité de sorption à l'équilibre  $q_e$ . Les valeurs calculées de  $k_2$  et de  $q_e$  ainsi que les valeurs linéaires correspondantes aux coefficients de détermination  $R^2$  et les résultats numériques sont regroupés dans le **tableau IV.2**.

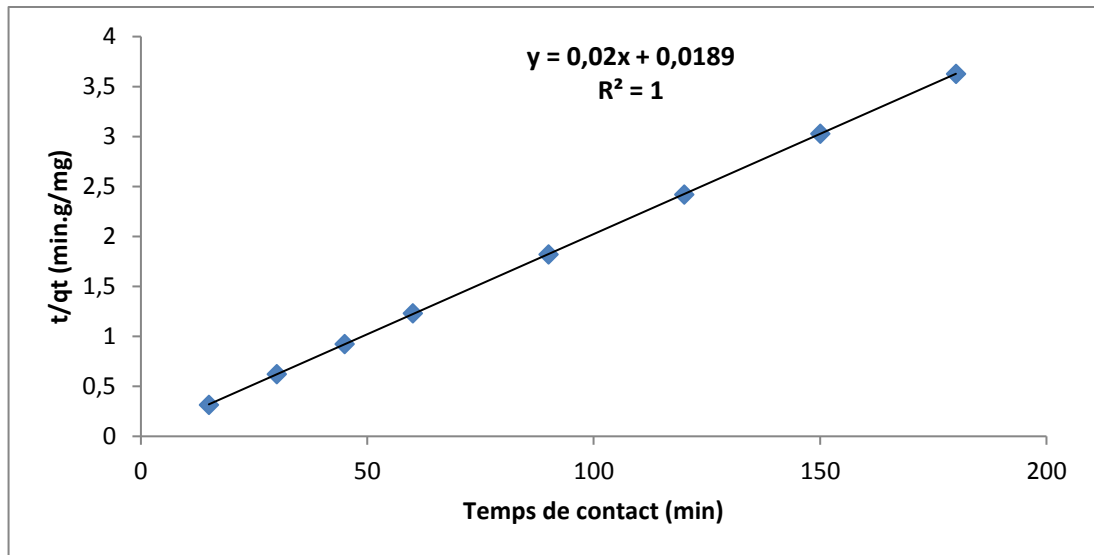


Figure IV.5 : Représentation graphique du modèle cinétique du deuxième ordre

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques d'adsorption du B.M sur NAA

Matériau	Colorant	Cinétique du premier ordre			Cinétique du deuxième ordre			
		$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$q_e$ exp (mg/g)	$q_e$ cal (mg/g)	$K_2$ (g/mg/mn)	$R^2$
NAA	B.M	0,025	2,55486657	0,984	49,6149	50	0,022222222	1

### Interprétation

En comparant les coefficients de détermination et les quantités adsorbées calculées à l'équilibre des deux modèles cinétiques (premier et deuxième ordre), il apparaît après analyse de ces résultats que l'élimination du B.M est mieux décrite par le modèle cinétique du deuxième ordre.

### IV.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions ont été établies en utilisant une quantité de 50 mg de

NAA, dans 50 ml de solution dont la concentration en B.M varie entre 20 et 300mg/l à pH naturel=5,6 pendant un temps de contact de 60 minutes. Les résultats obtenus nous permettent de tracer les isothermes d'adsorption qui sont finalement traitées selon les équations linéaires de Freundlich et Langmuir.

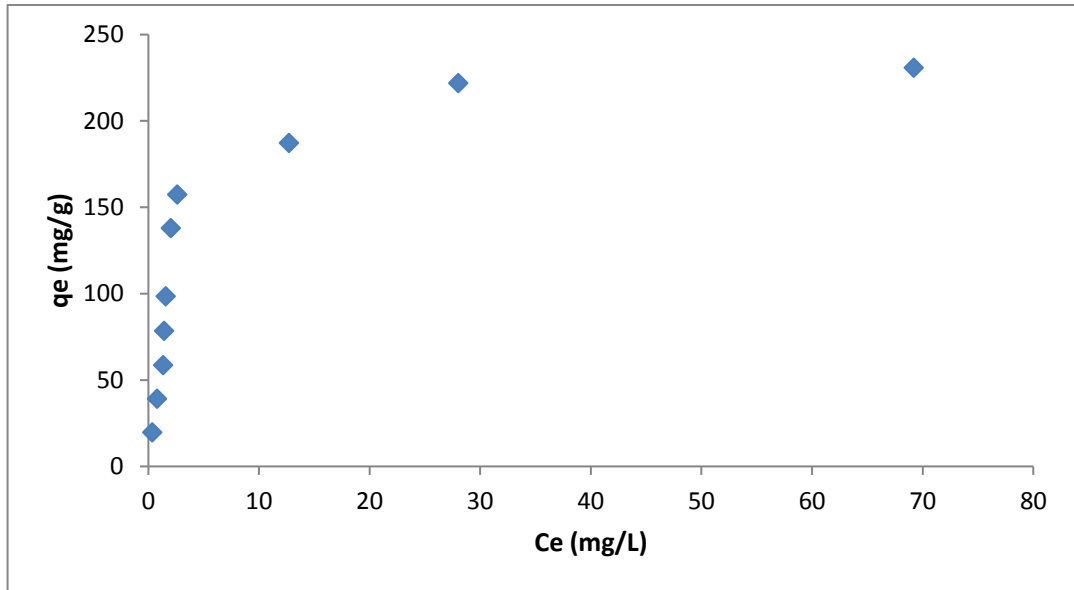


Figure IV.6 : Isothermes d'adsorption du B.M par NAA

**Interprétation**

L'allure du graphe indique que la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration du colorant à l'équilibre augmente jusqu'à atteindre la stabilité de la quantité adsorbée qui correspond au seuil de saturation maximale d'adsorption.

**IV.5.1. Modèle de Freundlich**

L'équation du modèle de Freundlich peut être donnée selon l'équation suivant :

$$\ln \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K$$

Le tracé de la courbe  $\ln (x/m) = f(\ln C_e)$  permet de déterminer les valeurs des constantes K et n de Freundlich

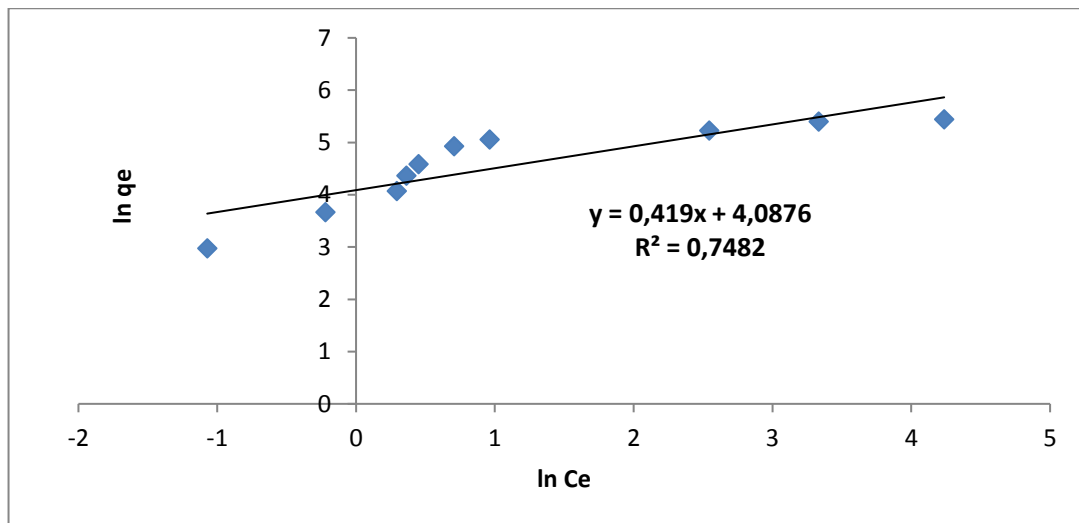


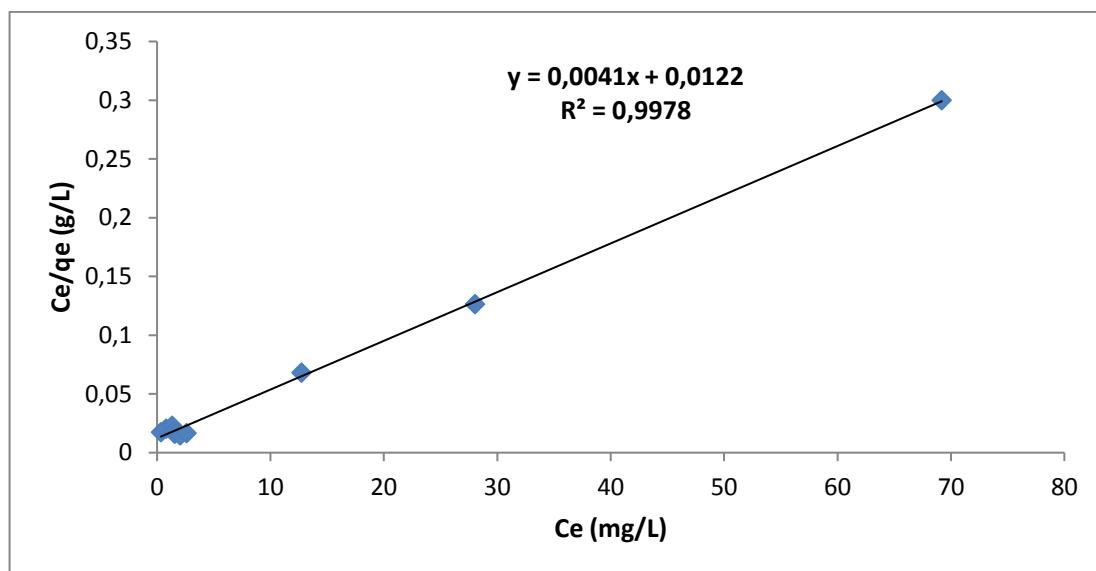
Figure IV.7 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du B.M par le NAA

## IV.5.2. Modèle de Langmuir

L'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{q_{max}.b} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

Le tracé de la courbe  $C_e/(x/m)=f(C_e)$  permet de déterminer les valeurs de  $q_{max}$  et  $b$ .



**Figure IV. 8 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du B.M par le NAA**

**Tableau IV.3 : Les paramètres des isothermes d'adsorption du B.M sur le NAA**

Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
$R^2$	$b$ (l/mg)	$Q_{max}$ (mg/g)	Pente	$R^2$	$K_F$	$n$	pente
0,997	0,33	250	0,004	0,748	59,560941	2,3866348	0,419

## IV.6. Effet de la température

Nous avons étudié l'influence de trois températures : 25 ,35 et 45 °C. Des flacons contenant 50 mg de NAA et 50 ml de solution du B.M à 50 mg/l sont placés dans un bain marie. Les suspensions sont mélangées pendant 60 minutes puis elles sont séparées par centrifugation.

Les surnageants sont analysés par spectrophotométrie à 665 nm.

Les résultats obtenus à différentes températures nous permettent de déterminer le coefficient de distribution «  $K_d$  », ainsi que les paramètres thermodynamiques selon l'équation ci-dessous:

## CHAPITRE IV ETUDE EXPERIMENTALE

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T}$$

On trace la droite le coefficient représentant  $\ln K_d = f(1/T)$  permet de calculer ces paramètres.

Le coefficient de distribution est calculé à partir de formule suivante:

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} * \frac{V}{m}$$

Avec:

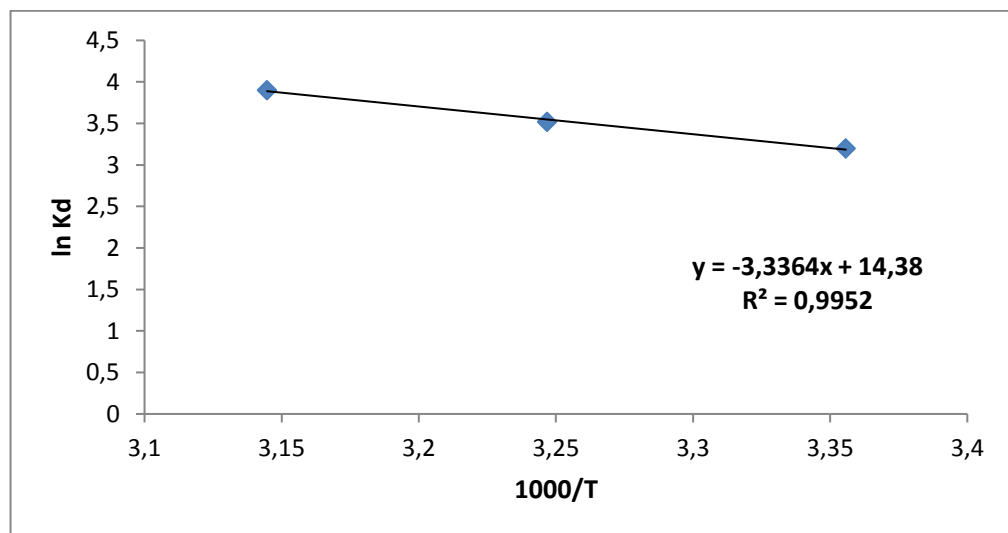
$C_i$  : concentration initiale du soluté (mg/l).

$C_e$ : concentration résiduelle de soluté à l'équilibre (mg/l).

$V$  : le volume de la solution en ml.

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

Le graphe ci-après **figure IV.9** présente l'influence de la température sur l'adsorption du B.M par le NAA.



**Figure .IV.9 : Influence de la température sur l'adsorption du B.M par le NAA**

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau qui suit :

**Tableau IV.4 : Valeurs des paramètres thermodynamiques de l'élimination du B.M par le NAA**

$\Delta S$ (J/mol.k)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta G$ (KJ/mol)		
		298K	308K	318K
119,55532	27,735504	-7,89198136	-9,0875346	-10,2830878

### Interprétation

La valeur positive de  $\Delta H$  a montré que le processus est endothermique.

$\Delta S$  peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène d'adsorption.

La valeur négative  $\Delta G$  indique que le processus d'élimination est spontané.

### IV.7. Régénération du support

Notre matériau utilisé dans l'adsorption du B.M perd ses propriétés d'adsorption après saturation, de même que son rejet dans la nature devient un danger potentiel de contamination de l'environnement.

La réactivation de ce support consiste à faire dissoudre le colorant adsorbé dans un solvant organique approprié.

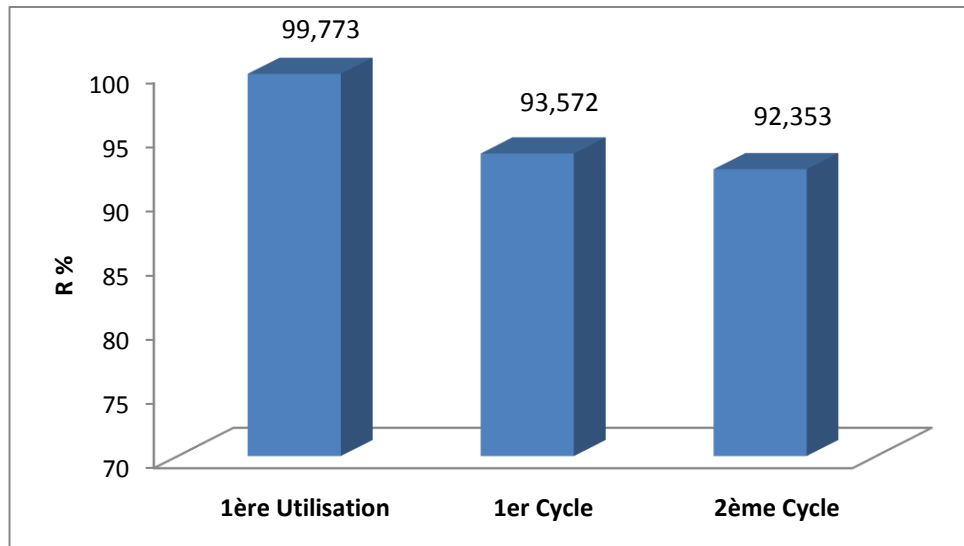
#### IV.7.1. Régénération et réutilisation du matériau

Les cycles de régénération ont été étudiés sur la désorption du **B.M** retenu sur le matériau **NAA** qui a été fait comme suit:

Le matériau **NAA** saturé en B.M a été préparé en utilisant une suspension de 300 mg de solide **NAA** dans 300 ml de solution à 50 mg/l du **B.M** en respectant le rapport solide/solution (g/l).

La suspension est agitée pendant 60 minutes. Après séparation par centrifugation, les surnageants sont analysés par spectrophotométrie. Le solide récupéré est introduit dans 100 ml de solution d'éthanol ensuite placé sous agitation pendant 60 minutes, puis lavé par l'eau distillée.

La matière récupérée est séchée dans l'étuve à une température de 80 °C, Puis les solides sont remis en suspension dans 100 ml de solution d'éthanol. Les suspensions sont agitées pendant 60 minutes. Après filtration et séchage à l'étuve, le matériau est réutilisé pour la sorption du **B.M** pour 2 cycles.



**Figure IV.10 : Comparaison du pourcentage d'élimination du B.M par le NAA après première utilisation et deux cycles de régénération**

### **Interprétation**

L'élimination du **B.M** par le **NAA** a donné un taux maximal égal à **99,773%**. La réutilisation de ce matériau après décoloration avec l'éthanol nous a permis d'obtenir des taux d'élimination appréciables.

# CONCLUSION

---

## Conclusion

Au cours de notre travail, nous avons procédé à une étude de l'élimination d'un colorant basique (le Bleu de Méthylène) par un adsorbant, le Noyau d'Abricot Activé (**NAA**).

Dans la partie expérimentale, nous avons suivi l'influence du temps de contact et de quelques paramètres physico-chimiques et thermodynamiques à savoir effet du pH, isothermes, et effet de la température sur l'élimination de ce polluant.

Les résultats de cette élimination ont montré que :

- Le pH n'a aucune influence sur la rétention du Bleu de Méthylène, ce qui nous a permis de travailler au pH naturel de la solution.
- Le temps de contact déterminé expérimentalement a été de 15 minutes. Un temps suffisant pour atteindre un pourcentage maximal d'élimination du Bleu de Méthylène par le NAA.
- L'étude cinétique s'accorde avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre avec un excellent coefficient de corrélation.
- L'isotherme d'adsorption est mieux décrite par le modèle de Langmuir avec un coefficient de détermination plus élevée que celui de Freundlich. La quantité maximale éliminée par **NAA** étant de 250 mg/g.
- Le processus d'élimination est spontané ( $\Delta G^\circ < 0$ ) et endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ )
- Le matériau peut-être régénéré en utilisant une solution d'éthanol.
- Les tests de régénération ont été concluants et le matériau a pu être réutilisé avec des pourcentages d'élimination proches.

Le **NAA** est un excellent support. Il présente plusieurs avantages à savoir :

- ✓ Adsorbant très compétitif vis-à-vis des colorants (cationiques).
- ✓ Matériau largement répandu dans la nature.
- ✓ Régénération rapide avec des pourcentages d'adsorption presque similaires.

En définitive, nous pouvons dire que, vu l'importance qu'on attache aujourd'hui à l'amélioration de la qualité des eaux et à la protection de l'environnement, l'utilisation de la biomasse s'avère être une solution idéale pour l'élimination des matières organiques non biodégradables.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] " La Pollution" Microsoft Encarta Junior 2009.
- [2] Maman Salifou « Etude de l'élimination du violet cristal par les algues brutes et modifiées ». Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master, Département de Génie de procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem. (2013).
- [3] TERMOUL, M. « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques ». Thèse de doctorat, Département de Chimie, Faculté des Sciences et sciences de l'ingénieur, Algérie. (2009).
- [4] CHERETI Fatima « Elimination d'un colorant par une biomasse activée ». Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes et de L'Informatique, Université de Mostaganem. (2015).
- [5] P.Arnaud. Cours de Chimie organique. 15ème Edition, Dunod, Paris, 1990.
- [6] ALIOUCHE Sihem « Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux ». Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magistère en Chimie, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri- Constantine, 2007.
- [7] ELBOUHALI Hamid « Caractérisation d'un colorant naturel ». Mémoire de Master. Faculté des Sciences Semlalia Marrackech, Université Cadi Ayyad, 2006.
- [8] R.PERRIN, J.PSCHARFF « Chimie Industrielle », 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris, 1999.
- [9] "colorants." Microsoft Encarta 2009. Microsoft Corporation, 2008.
- [10] F.ABDELMALEK « plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2003.
- [11] BELKEBIR Djamila « Elimination d'un colorant cationique par une biomasse activée ». Mémoire de Master, Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique de Mostaganem, 2015.
- [12] Lamri NAIDJA « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption ». Mémoire de Magistère, Université de Constantine, 2010.
- [13] BENAMRAOUI Faouzia « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture ». Mémoire de Magistère, Université de Sétif, 2014.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [14] N.J.KROU « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques ».Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [15] N.Petit « Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse  $TiO_2$  / UV pour l'élimination de composés organiques volatils ». Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, 2007.
- [16] L.M Sun et F.Meunier. Adsorption : Aspects théoriques, techniques de l'ingénieur J2730, 2007.
- [17] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Charbon, New-York, 1988.
- [18] R.Malik, D.S Ranteke, S.R Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 ( 2007), 1129-1138.
- [19] O. Joseph. « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués ». Thèse de Doctorat, Chimie, Lyon, 2009.
- [20] Bestani. B, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique ». Thèse de Doctorat , 2005.
- [21] BELAYACHI. H et BELAYACHI .A « Elimination du rouge de congo par adsorption », mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem.
- [22] BORISALI. A et HAMMOU. M. « adsorption du mercure par une plante Salariâmes. Mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem, 2003.
- [23] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [24] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2013.
- [25] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université KasdiMerbah, 2013.
- [26] H. Zerouali et H. Bessha « Elimination de deux colorants par une bentonite modifiées » Mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem, 2009.
- [27] Bousrih Maamar. Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de master en Chimie Option : Analyse spectrale en chimie, Université de Mostaganem, 2014.