



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued



Faculté de la Technologie
Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER ACADEMIQUE

Domaine :Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés et Pétrochimie
Spécialité: Raffinage et Pétrochimie

Présenté par:

BENALI Med Aymen

BERRACHED Oussama

THEME

**Elimination du colorant bleu de
méthylène en solution aqueuse par
adsorption sur charbon actif**

Soutenu le :29/05/ 2017

Devant le jury composé de:

Mr.BOUGHAZAL Abd elsalam

Président

Université d'El Oued

Mr.BERRANI Djamel

Examineur

Université d'El Oued

Mr.ZEGHOUD Laid

Encadreur

Université d'El Oued

Année Universitaire: 2016/2017

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail. Louanges et remerciements à **ALLAH** qui nous a permis aujourd'hui de nous rassembler pour soutenir ce modeste travail. C'est pour nous un honneur, un privilège, en même temps un devoir et une dette de reconnaissance méritée de rendre hommage à travers ce manuscrit à notre encadreur *Zeghoud laid*

Nous la remercions tout d'abord pour ses nombreuses lectures et relectures attentives de notre mémoire et aussi pour la patience et la méticulosité dont elle a fait preuve. Ses conseils judicieux, les innombrables corrections qu'elle a apportées à nos écrits, ses encouragements, et sa grande disponibilité et ouverture d'esprit nous ont énormément aidées à mener ce projet à bien.

Nous exprimons une grande gratitude aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Aymen

Oussama

Abréviations

S: Sigmoide .

L: Langmuir.

H : Haute affinité .

C: partition Constante .

qe: quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_f : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n: paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

Ce: concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

qm : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L.g⁻¹).

BM: bleu de méthylène.

H: humidité.

CA: charbon actif.

ρ_a : La masse volumique apparente .

ρ_R : La masse volumique réelle

ϵ : la porosité

UV: Ultra violet.

q: La quantité adsorbée (mg/g).

Ci: La concentration initiale de la solution de Bleu de méthylène (mg/L).

Ce: La concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

V: Le volume de la solution (L).

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

qe: la quantité adsorbé à l'équilibre (mg/g).

qt: la quantité adsorbé au temps (mg/g).

k₁: constant de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre.

k₂: constant de vitesse d'adsorption de pseudo-seconde ordre.

qm: Quantité de substance adsorbée à la maximum par unité de poids de l'adsorbant

K_f et $\frac{1}{n}$: constantes de Freundlich

Liste des figures

Figure I.1	Azobenzène	3
Figure I.2	Anthraquinone	4
Figure I.3	Anthraquinone	4
Figure I.4	Indigo	5
Figure I.5	xanthène	5
Figure I.6	pigment synthétique	6
Figure I.7	Ortho nitro phenol	6
Figure I.8	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	14
Figure I.9	classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	15
Figure I-10	Représentation de Stoeckli de la microstructure d'un CA	20
Figure I-11	Les différents formes du CA	20
Figure II.1	Spectroscopie <i>UV-Visible</i>	25
Figure II.2	courbe d'étalonnage	25
Figure (III.1)	Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de la charbon actif	30
Figure (III.2)	influence de pH sur l'adsorption de BM par CA à $T=27^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{ml}$, $C=25\text{mg/l}$, $m=0.3\text{g}$	31
Figure (III.3)	influence de concentration initial sur l'adsorption de BM par CA à $T=27^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{ml}$, $m=0.3\text{g}$, $t=60\text{ min}$	32
Figure (III.4)	influence de temps de contact sur l'adsorption de BM par CA à $T=27^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{ml}$, $m=0.3\text{g}$, $C=25\text{mg/l}$	32
Figure (III.5)	modèle du pseudo- premier ordre	33
Figure (III.6)	modèle de pseudo-seconde ordre	33
Figure (III.7)	modèle de Langmuir	35
Figure (III.8)	modèle de Freundlich	35

Liste Des Tableau

Tableau I-1	Principaux groupements chromophores et auxochrome	3
Tableau I-2	les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.	7
Tableau I-3	Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ)	20
Tableau II-1	Quelques caractéristiques du bleu de méthylène	22
Tableau III.3	les paramètres cinétique d'adsorption de BM par CA.	34
Tableau III.2	les différentes paramètres les deux modèles.	35

Sommaire

Abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I :Etude bibliographique

I. Introduction	2
I.1.1. Généralités sur les colorants	2
I.1.2. Définition	2
I.1.3. Classification des colorants	3
I.1.4. Utilisations des colorants	7
I.1.5. toxicité des colorants	7
I.1.6. Procédés d'élimination des colorants	9
I.1.6.1. Procédés chimiques	9
I.1.6.1.1. Les procédés d'oxydation classique	9
I.1.6.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)	10
I.1.6.2. Procédés physicochimiques	11
I.1.6.2.1. La coagulation-précipitation	11
I.1.6.2.2. Les techniques membranaires	12
I.1.6.2.3. L'échange d'ions.....	12
I.2.1. Généralités sur l'adsorption	12
I.2.2. Types d'adsorption	12
I.2.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)	13
I.2.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption).....	13
I.2.3. Description du mécanisme d'adsorption	13
I.2.4. Cinétique d'adsorption	14
I.2.5. Isothermes d'adsorption	15
I.2.5.1 . Classification des isothermes d'adsorption	15
I.2.5.2 . Modèles d'isothermes	16
a) Isotherme de Freundlich.....	16
b) Isotherme de Langmuir.....	17
I.2.6. Applications de l'adsorption	17
I.2.7. Le matériaux adsorbants	18
I.2.7.1. Charbons actifs.....	18
I.2.7.2. L'argile.....	20
I.2.7.3. La zéolithe.....	20

. I.2.7.4.L'alumine activée.....	21
. I.2.7.5.Le gel de silice.....	21

Chapitre II : Méthodes et Matériels expérimentale

II.1.Introduction.....	22
II.2. Propriétés et Choix du colorant	22
II.3.Caractéristiques physico-chimiques de charbon active.....	22
. II.3.1. La teneur en humidité	22
. II.3.2. Indice d'iode	23
. II.3.3. La porosité	23
. II.3.4.La masse volumique apparente.....	24
. II.3.5.La masse volumique réelle.....	24
. II.3.6.Mesure de pH.....	24
II.4. Protocoles expérimentaux	24
. II.4.1. Préparation des solutions	24
. II.4.2. Méthodes de dosage par spectroscopie <i>UV-Visible</i>	24
. II.4.3. Le courbe d'étalonnage.....	25
II.5. Application d'adsorption.....	25
. II.5.1.Influence de la masse	25
. II.5.2.Influence du pH	26
. II.5.3.Influence de concentration initiale de colorant	26
. II.5.4. Influence de temps de contact (Cinétique d'adsorption).....	26
II.6.Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	26
. a) Modèle réversible de pseudo premier ordre.....	27
. b) Modèle réversible de pseudo-seconde ordre	27
II.7. Isothermes d'adsorption.....	27
II.7.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	28

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1.Introduction	30
III.2. les Caractéristiques physico-chimiques de charbon utilisé	30
III.3. Application d'adsorption.....	30
. III.3.1.Influence de la masse.....	30
. III.3.2 Influence du pH.....	31
. III.3.3.Influence de concentration initiale de colorant	32
. III.3.4. Influence de temps de contact (Cinétique d'adsorption)	32
III.4. Modélisation de la résultats	33
. III.4.1.Modélisation de la cinétique.....	33
. III.4.2.Modélisation des isothermes.....	34
conclusion générale.....	36

Introduction générale

Introduction générale

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreux industries tel que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries.

Il existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisé pour l'élimination des colorants des eaux usées on peut citer : L'adsorption , échange ionique, coagulation-floculation, oxydation .

Parmi Ces procédés de traitement, l'adsorption reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation. Certainement le coût est un paramètre important pour l'application de ce procédé, de ce fait, au cours des dernières années de nombreux chercheurs s'intéressent de plus en plus sur l'utilisation des adsorbants qui seront à la fois efficace et de faible coût.

Bon nombre d'études se focalisent sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de charbon actif on cite à titre d'exemple : le conditionnement de l'air , la décoloration. Le présent travail vise à étudier une méthode pratique et économique pour l'enlèvement du colorant bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur charbon actif . Des études d'influence de certains paramètres ont été réalisées tels que, la concentration initiale de colorant, la masse d'adsorbant, le pH. Afin de mieux comprendre le mode de fixation du colorant nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique et les isotherme d'adsorption [1].

Pour cela, notre objectif de ce travail est l'étude de l'élimination de colorant bleu de méthylène par l'adsorption sur charbon actif afin de déterminer les principaux points suivants:

- Déterminer l'influence de quelques paramètres tels que: le pH, la masse d'adsorbant, La concentration de colorant, le temps de contact .
- Etablir et modéliser les cinétiques et les isothermes d'adsorption du colorant .

A cette fin, notre mémoire est présenté selon le plan suivant :

Nous commençons cette travail par introduction générale , dans le chapitre (I), nous présenterons une mise au point bibliographique sur les substances colorantes synthétiques et l'adsorption.

Le chapitre (II) nous exposons les propriétés du colorant étudié, bleu de méthylène, et les Caractéristiques physico-chimiques de charbon utilisé et les applications de l' adsorption.

Dans le chapitre (III) nous exposons les résultats et discussions des Caractéristiques physico-chimiques de charbon utilisé, ainsi que nous rapporterons également l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de BM sur le charbon actif et nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I : Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction

L'adsorption, est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination des colorants dans les réseaux des eaux usées. Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, sont relativement chers et par conséquent ces matériaux sont peu accessibles à grande échelle. Au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en ce qui a trait à leur utilisation en traitement d'eaux, a constitué un important sujet de recherche .

I.1.1. Les colorants synthétiques :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

I.1.2. Généralités :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [2]. **Le tableau I-1** donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [3].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électron

Tableau I-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes [2]

I.1.3. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [4].

a) Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau I.1).

Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [5]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [5].

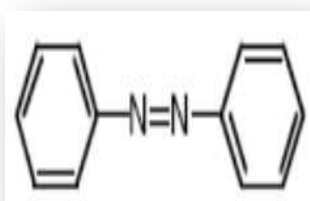


Figure I.1 : Azobenzène

Les colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines[6].

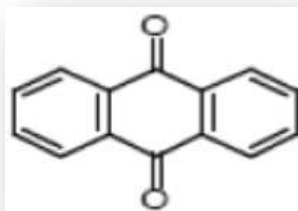


Figure I.3 : Anthraquinone

Les colorants indigoïdes :

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent de changement de coloration pouvant aller de l'orange au turquoise etc...[6] .

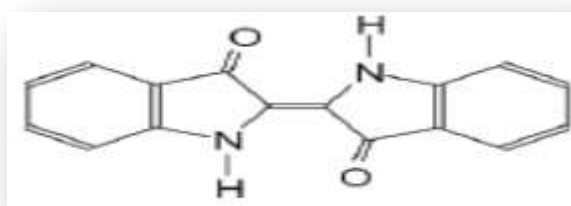


Figure I.4 : Indigo

Les colorants xanthènes :

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines[6].

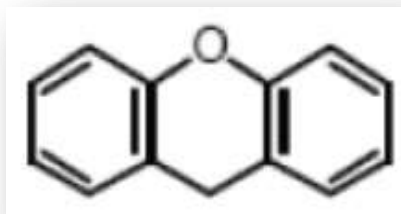


Figure I.5 : xanthène

Les phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...)[6].

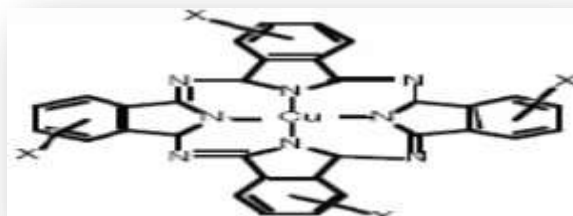


Figure I.6: pigment synthétique

Les colorants nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [6].

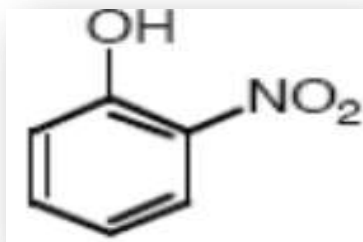


Figure I.7 : Ortho nitro phénol

b) 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.

Dans le **tableau I-2** on représente les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

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

Tableau I-2 : les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile[9].

I.4. Utilisation des colorants :

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

* pigments (industrie des matières plastiques) ;

- * encre, papier (imprimerie) ;
- * colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- * pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- * colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- * colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique);
- * carburants et huiles (industrie automobile etc.,...);
- * colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [7] .

I.5. Toxicité des colorants [8] :

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'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer ! .

Miller s'est 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 1978 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

I.5.1. Toxicité des colorants azoïques :

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 des 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 qui 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 toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) 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.

I.5.2. Toxicité des triphénylméthanes :

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères. Fernandes et al., Rao et Culp et al. ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par voie bactérienne ou levure. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

I.5.3. Toxicité des colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques et leur contact peut causer des irritations de peau et d'oeil, 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 aigüe. On a également établi que ces colorants provoquent des tumeurs à l'emplacement de leur application. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, des effets cardiovasculaires et

respiratoires pour les patients. Il peut également causer des irritations gastrointestinales avec nausées, vomissements 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 .

I.5.4. Toxicité des colorants xanthènes :

Les colorants xanthènes sont toxiques pour un large spectre d'insectes . Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins et Hawkins et al. quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tétraiodofluorescéine, était phototoxique pour le troisième stade des larves (L3) de ces parasites. Plus récemment, les colorants xanthènes ont été utilisés 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 photooxydation légère dépendante ,

I.6. Procédés d'élimination des colorants :

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

I.6.1. Procédés chimiques

I.6.1.1. Les procédés d'oxydation classique :

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration [10].

✚ L'hypochlorite de sodium

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit [10], notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

✚ L'ozone

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [11].

✚ Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer [10] Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

I.6.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA) :

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [11].

➤ Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un

sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [10].

➤ **Procédés d'oxydation avancée électrochimique**

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [12].

➤ **Procédés d'oxydation avancée photochimique**

La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [11].

I.6.2. Procédés physicochimiques

I.6.2.1. La coagulation-précipitation :

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} [13]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine.

I.6.2.2. Les techniques membranaires :

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc.... Les techniques

membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [14,15] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

I.6.2.3. L'échange d'ions :

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [12].

I.1 Généralité sur l'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 [16]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [17]. 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 respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I.2. Les types d'adsorption :

Les interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant permettent de définir deux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) qui se distinguent par la chaleur d'adsorption, la vitesse, la réversibilité et la spécificité du processus [18;19].

☀ Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât 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 [20] .

☀ Adsorption physique (ou physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) 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 [21;22].

I.3. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [23].

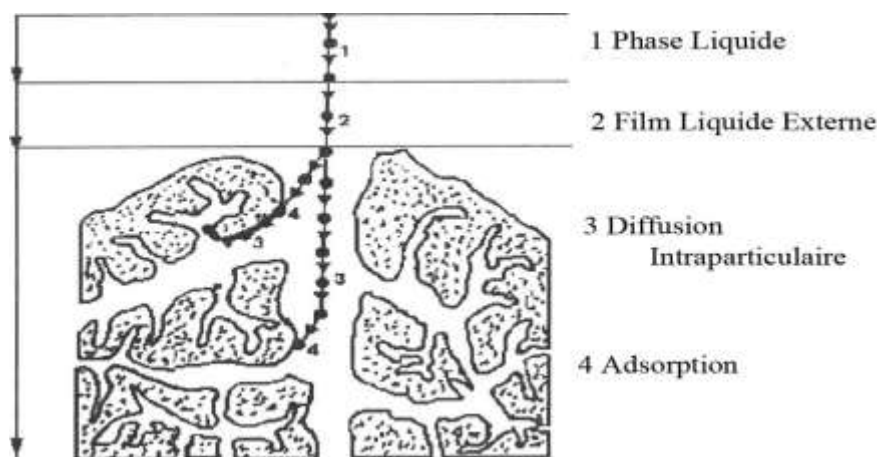


Figure I.8 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [23].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât 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.

I.4 . Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. 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.

Elles ont 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 [24].

I.5. Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât 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. [25].

I.5.1 . Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure 5 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

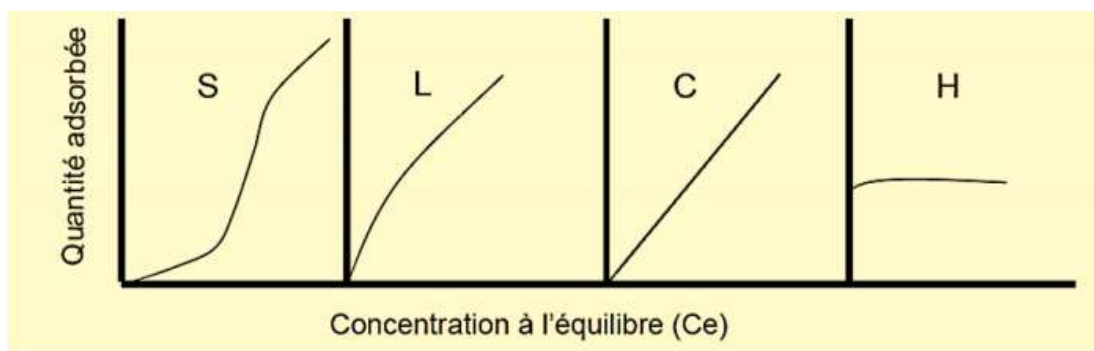


Figure I.9: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al[26].

✓ **Classe L**

les isothermes relatives à ce type présentent à faible concentrations une concavité tournée vers le bas, ce qui suggère une saturation progressive du solide, l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre lorsque l'adsorption du solvant est faible et les molécules sont adsorbées horizontalement ce qui minimise leurs attractions latérales [26; 27];

✓ **Classe S**

les isothermes de cette classe présentent, à faibles concentrations, une cavité tournée vers le haut. Ce type se rencontre lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, il existe un effet de synergie coopératif ; les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des autres molécules à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont orientées verticalement. cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [26; 27];

✓ **Classe H**

les isothermes de cette classe ne commencent pas à l'origine, mais à une valeur positive et la pente initiale, est dans ce cas, très élevée en raison de la haute affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces isothermes s'obtiennent lors de l'adsorption de micelles ou polymères ou lorsqu'il y a chimisorption du soluté. Ce mécanisme n'est probable que si l'affinité pour le solvant est beaucoup moindre que celle du soluté. Ainsi dans ce type d'adsorption, il n'y a pas de compétition entre le solvant et le soluté sur les sites adsorbés. L'adsorption du soluté dans les pores du solide produit vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. De nouveaux sites d'adsorption sont exposés au fur et à mesure que l'adsorption s'effectue [27];

✓ **Classe C**

les isothermes de cette classe sont des droites passant par l'origine ce qui signifie qu'il ya compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites avec un partage constant jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. En effet, les sites sont créés au cours de l'adsorption ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenus quand les molécules de soluté sont capables de

modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'ont pas été ouverts préalablement par le solvant. Ce type concerne surtout les molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour y déplacer le solvant [26].

I.5.2 . Modèles d'isothermes :

- a) **Isotherme de Freundlich** : Ce modèle postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique.

Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$q_e = K_f \times \frac{1}{n} C_e \dots\dots\dots (I.1)$$

avec

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_f : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide. [28]

- b) **Isotherme de Langmuir** : Selon ce modèle la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées).

L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

$$q_e = q_m \times \frac{K_l \times C_e}{1 + K_l \times C_e} \dots\dots\dots (I.2)$$

avec

q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_l : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption [29]

I.6. Applications de l'adsorption :

Les nombreuses application techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencie des autres procédés de séparation à savoir [30] :

- ✚ la rétention des très petites particules , comme par exemple les colloïdes;
- ✚ la rétention des composants à très faible concentration , par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs , odeurs ou saveurs désagréable , voir une toxicité;
- ✚ la sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange .

Parmi les applications , on cite [30]:

- le séchage , purification et désodorisation des gaz ;
- le raffinage des produits pétroliers ;
- la catalyse de contact ;
- la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- la récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- la décoloration des liquides ;
- la chromatographie gazeuse(méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

I.7. Le matériaux adsorbants :

Tout les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confer une très grande surface active par unité de masse . Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale) , soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après traitement d'activation ayant pour but d' augmenter la porosité [30] .

Les adsorbant les plus utilisés dans les applications industrielle sont les suivant :

I.7.1.1 Charbons actifs :

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de

zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m^2/g . Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus [31].

I.7.1.2 Structure d'un charbon actif :

La structure des charbons actifs consiste en une association aléatoire de plans de carbone formant une structure poreuse pouvant contenir encore quelques hétéro-éléments (hydrogène, oxygène, soufre...). La Figure I-6 présente le modèle proposé par **Stoeckli** avec les plans de carbone formant les structures microporeuse.

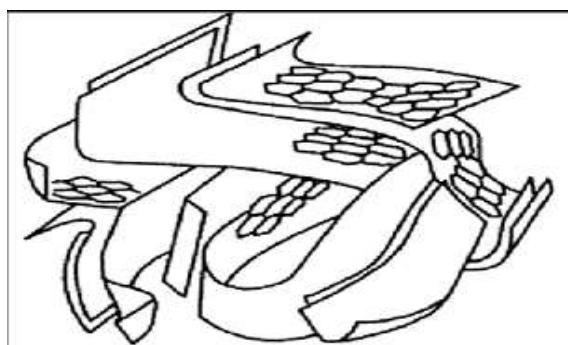


Figure I-10 : Représentation de Stoeckli de la microstructure d'un CA [37]

I.7.1.3 Les différentes formes du charbon actif :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit sous forme de Fibres, soit en Grains, soit en Poudre.

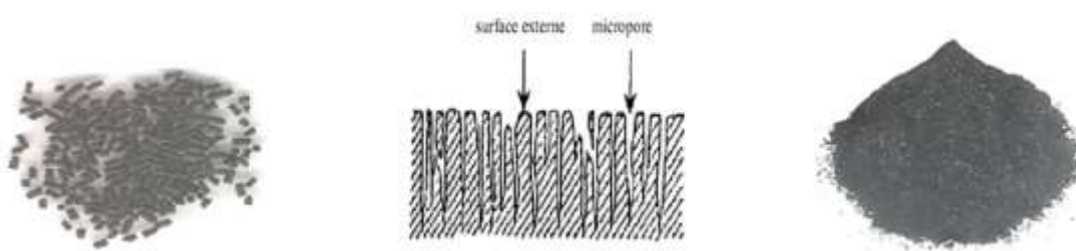


Figure I-11 Les différents formes du charbon actif

I.7.1.4 Les tailles des pores et le volume poreux d'un charbon actif :

La classification des pores proposée par DUBININ et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies dans le Tableau I-3 [37].

Tableau I-3: Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ)

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

I.7.1.5 Les utilisations du charbon actif [30]:

Le charbon actif est utilisé pour :

- _ la décoloration des jus sucrés et des graisses végétales ;
- _ la production d'eau potable pour ses propriétés de catalyseur dans le traitement de l'eau ;
- _ la récupération des solvants ;
- _ le conditionnement de l'air ;

I.7.2 . L'argile :

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.

I.7.3 . La zéolithe :

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes.

Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m² /g mais, ils présentent une bonne sélectivité [31].

I.7.4. L'alumine activée :

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ qui conduit à un produit de composition approximative Al₂O₃, 0.5 H₂O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène.

Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m² /g [32]

I.7.5 . Le gel de silice :

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)₄ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m² /g [33].

Chapitre II : Méthodes et Matériels expérimentale

II.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés du colorant étudié, bleu de méthylène, et les Caractéristiques physico-chimiques de charbon utilisé.

Nous étudierons l'effet de divers paramètres sur l'efficacité de l'adsorption tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, ensuite une étude de la cinétique et isotherme du processus.

II.2. Propriétés et Choix du colorant :

Le choix du colorant répond aux critères suivants:

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Tension de vapeur faible voire nulle ;
- Analyse par spectrophotomètre UV-visible ;
- Stabilité permanente ;

L'ensemble des propriétés de Blue de méthylène est récapitulé dans le tableau (II.1).

Colorant	Blue de méthylène
Structure	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse Molaire(g/mol)	319.85
Longueur d'onde Maximale λ_{max} (nm)	664
Solubilité dans l'eau	50 g/l

Tableau II .1: Quelques caractéristiques du bleu de méthylène[1,34]

II.3.Caractéristiques physico-chimiques de charbon actif :

II.3.1. La teneur en humidité :

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repèse. Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante : [35]

$$\%H = \frac{(M3-M2)}{M1} \times 100 \dots\dots\dots(II.1)$$

Où :

$M1$: la masse initiale du CA utilisée en (g).

$M2$: La masse du creuset rempli après séchage en (g).

$M3$: La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

II.3.2. Indice d'iode :

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide, donnant une indication sur la capacité du charbon actif à adsorber les molécules de faibles poids moléculaires. Les charbons actifs de bonnes qualités sont censé savoir des valeurs d'indice d'iode supérieures ou égales à 900mg/g [36]. Dans un bécher de 100 ml, on pèse environ $m = 0,2$ g de charbon préalablement étuvé à 110 C pendant 24 h. On ajoute la pipette 20 ml de la solution d'iode 0,02 N et on agite pendant 4 à 5 min. On filtre le mélange sur papier filtre et on prélève 10 ml du filtrat que l'on met dans un Erlenmeyer. A partir de la burette, on verse du thiosulfate de sodium dans l'erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'à la décoloration totale de la solution ; soit V_n le volume en ml de thiosulfate juste nécessaire.

La quantité d'iode adsorbée (mg/g) est donné par la relation suivante:

$$I_{I2} = \frac{[C_0 - \frac{c_n v_n}{2v_{I2}}]}{m_{CA}} * m_{I2} * V_{abs} \dots\dots\dots(II.2)$$

v_n : le volume de thiosulfate de sodium (en ml)

c_n : la concentration de thiosulfate de sodium (0,1mol /l)

C_0 : la concentration de la solution initiale d'iode (0,02mol/l)

v_{I2} : le volume d'iode dosé (10ml)

m_{I2} : la masse molaire de l'iode (253,81 g/mol)

v_{abs} : le volume d'adsorption (20ml)

m_{CA} : masse de charbon actif (en g)

II.3.3. La porosité :

la mesure de la porosité consiste à mettre dans une éprouvette, une masse de charbon actif m_1 équivalente à un volume V_1 de 1 ml à laquelle est ajouté du méthanol jusqu'à atteindre, un volume totale V_{total} de 2 ml correspondant à une masse totale m_t . La porosité est calculée au moyen de l'équation suivante :

$$[((m_t - m_1)/\rho_{méthanol}) - V_2)/V_{total}] \times 100 \dots\dots\dots(II.3)$$

D'ou

- $V_2 = V_{\text{total}} - V_1 = 1 \text{ ml}$
- $\rho_{\text{méthanol}}$: masse volumique du méthanol [37]

II.3.4. La masse volumique apparente ρ_a (g/cm^3) :

cette grandeur est mesurée en disposant dans une éprouvette graduée, une masse d'un charbon actif m_c (g) jusqu'à occuper un volume v_t (cm^3). Une fois pesée la masse volumique apparente est calculée par l'équation suivante [37] :

$$\rho_a = m_c / v_t \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

II.3.5. La masse volumique réelle ρ_R (g/cm^3) :

connaissant la masse volumique apparente et la porosité, la densité réelle est calculée comme suivante [37] :

$$\rho_R = \rho_a / (1 - \epsilon) \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

II.3.6. Mesure de pH :

2.5g du charbon sont placés dans une fiole munie d'un bouchon, un volume d'eau distillé a été ajouté de façon à mouiller totalement le solide. On laisse le mélange en repos pendant 24 et on mesure le pH de la solution surnageant [38].

II.4. Protocoles expérimentaux :

II.4.1. Préparation des solutions :

La solution mère de bleu de méthylène est préparée à partir de 100 mg, que l'on dissout dans un litre d'eau distillée. on détermine la courbe d'étalonnage : absorbance (A) = f (concentrations en bleu de méthylène) à partir des dilutions successives de la solution mère.

II.4.2. Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible :

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV 1800 (SHIMADZO) piloté par un ordinateur. Le longueur d'onde est 664nm [39].



Figure II.1: spectroscopie *UV-Visible*

II.4.3. Le courbe d'étalonnage :

Le courbe d'étalonnage qui est représentée par la suite dans la partie (annexe A) ont été obtenue en mesurant par spectrophotométrie UV-visible les densités optiques (DO) en fonction des concentrations des solutions aqueuses de bleu de méthylène. Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de 5 à 25 mg/l .

Le courbe obtenue est de droite avec de coefficient de corrélation de 0.999. Ce courbe nous a permet de calculer la concentration d'équilibre après l'adsorption par l'application de la loi de beer Lambert.

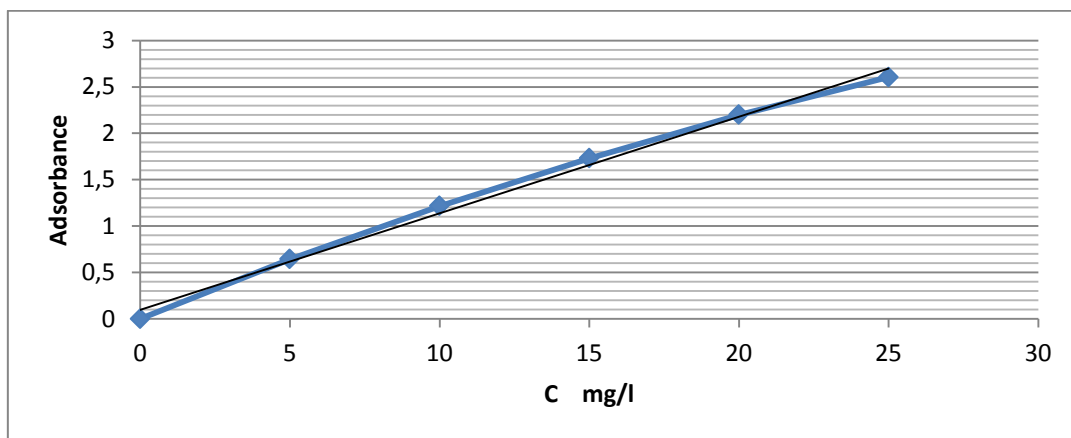


Figure II.2 : courbe d'étalonnage

II.5. Application d'adsorption:

II.5.1. Influence de la masse:

Dans le but de connaître la quantité maximum de charbon actif qu'il faut utiliser pour éliminer le colorant BM, on a mis en contact 50 ml de solution de colorant à une concentration de 25mg/l avec différentes quantités de CA variant de 0.02 à 0.46 mg pendant 1h.

La quantité adsorbée du soluté est déterminée par:

$$q_{\text{ads}} = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) * V \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Où:

q_{ads}: La quantité adsorbée (mg/g).

C_i: La concentration initiale de la solution de Bleu de méthylène (mg/l).

C_e: La concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l).

V: Le volume de la solution (l).

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

Le pH de la solution a été ajusté. Toutes les mesure d'adsorption ont été suivies par spectroscopie UV-visible.

L'évolution du rendement d'élimination du bleu de méthylène à l'équilibre est suivie par le paramètre :

$$R\% = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

II.5.2. Influence du pH :

L'influence du pH sur l'adsorption du BM par le charbon actif , a été étudiée en utilisant un pH-mètre. Les expériences ont été réalisées en mélangeant de masse de 0.30mg de CA avec des solutions de BM à 25 mg/l pendant 1h . Le pH des solutions a été ajusté à des valeurs précises de : 2 ; 4; 6; 8; 10 et 12 par l'addition de quelques gouttes de HCl (0,1M) et de NaOH (0,1 M).

II.5.3. Influence de concentration initiale de colorant :

L'effet de la concentration initiale de BM a été étudié à une masse constante de CA de 0.30g et à différentes concentrations initiales de BM variant entre 5 et 50 mg/l à température ambiante et pendent 60 min.

II.5.4. Influence de temps de contact (Cinétique d'adsorption):

Les études concernant la cinétique d'adsorption ont été menées à température ambiante (300 ± 1 K). Des solutions de BM de concentration de 25 mg/l ont été préparées. Les mesures sont effectuées à différents temps de contact de 15 min à 120 min.

II.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption:

La modélisation de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène a été faite en utilisant des équations cinétiques du pseudo-premier ordre (modèle Langergren) et du pseudo-second ordre .

a) Modèle réversible de pseudo premier ordre:

Il a été supposé que dans ce modèle que la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbé à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible dans. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots(II.8)$$

K_1 : est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse d'une fréquence (T-). Dans cette relation, q_e peut être exprimée soit par une isotherme linéaire soit une isotherme de Freundlich. L'intégration de l'équation (II.2) donne [40]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \dots\dots\dots(II.9)$$

b) Modèle réversible de pseudo-seconde ordre :

Le modèle du pseudo-deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \dots\dots\dots(II.10)$$

Avec K_2 (mg/g.min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption. Si le taux de sorption initiale est:

$$V = K_2 * q_e^2 \dots\dots\dots(II.11)$$

Dont la forme linéaire s'écrit:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots(II.12)$$

La représentation $\frac{t}{q_t} = f(t)$ où $\frac{1}{q_e}$ est la pente et $\frac{1}{K_2 q_e^2}$ est l'ordonnée à l'origine, permet de déterminer les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique K_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e . Cette représentation serait une droite si ce modèle décrit bien la réaction d'adsorption [41,42].

II.7. Isothermes d'adsorption:

Une isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbé, à une température donnée $q_e = f(C_e)$. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse le mg d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide [43].

II.7.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption:

a) Modèle 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:

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- l'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution [44,45]:

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot c_e}{1 + K_L c_e} \dots \dots \dots (II.13)$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m} \dots \dots \dots (II.14)$$

Avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/g);

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (l/g);

q_m : Quantité de substance adsorbée à la maximum par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimé en termes d'un facteur de séparation constante adimensionnelle R_L qui est donnée par:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \dots \dots \dots (II.15)$$

b) Modèle de Freundlich:

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide Zn/Al. Elle se présente sous la forme:

$$q_e = K_f \frac{1}{n} c_e \dots \dots \dots (II.16)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \dots \dots \dots (II.17)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_f$ (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption dans le domaine de concentration étudié [46,47].

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les Caractéristiques physico-chimiques de charbon utilisé, ainsi que nous rapporterons également l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de BM sur le charbon actif. Ces paramètres sont : la masse ,pH, concentration initiale de colorant, temps de contact ,enfin nous faisons un modélisation du résultats.

III.2. les Caractéristiques physico-chimiques de charbon utilisé :

- La teneur en humidité $H=0.04$ (4%)
- Indice d'iode=540 mg /g
- Une porosité $\varepsilon = 32.4\%$
- Une masse volumique apparente $\rho_a = 0,820$ g/cm³.
- Une masse volumique réelle $\rho_R = 0,882$ g/cm³
- Le pH=6.89

III.3. Application d'adsorption :

III.3.1.Influence de la masse :

la figure III.1 montrent l'influence de la masse de charbon actif sur l'adsorption du bleu méthylène.

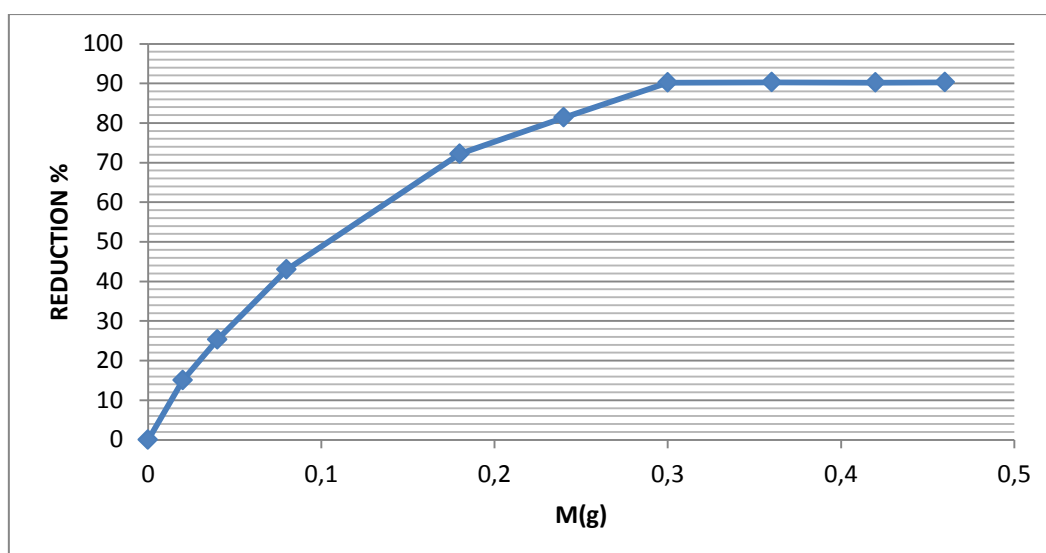


Figure (III.1) : Rendements d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de la charbon actif.

Nous observons ainsi une augmentation de l'efficacité lorsque la masse d'adsorbant introduit augmente. Pour une masse de 0.30g du charbon actif, le rendement maximal atteint 95 % un rendement maximal.

Cette amélioration des rendements peut être justifiée par avec l'augmentation de la masse.

III.3.2 Influence du pH :

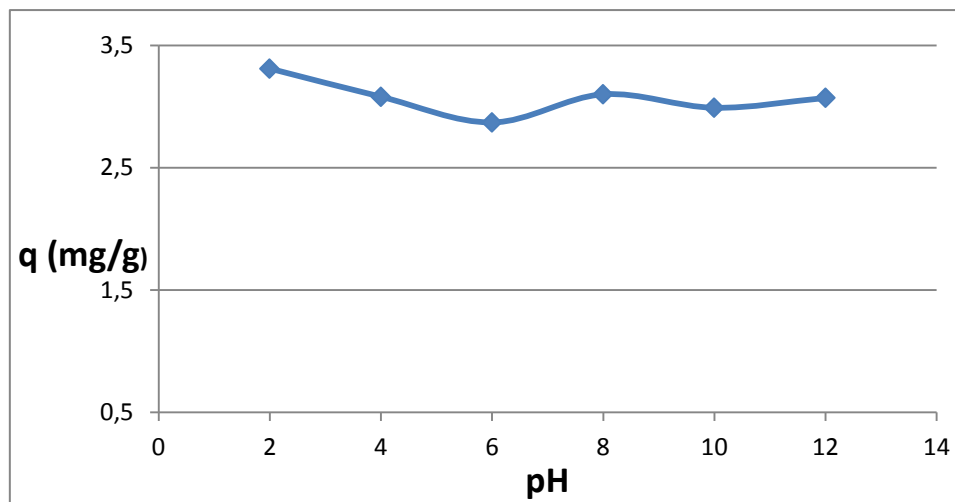


Figure (III.2) : influence de pH sur l'adsorption de BM par CA

à $T=27^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{ml}$, $C=25\text{mg/l}$, $m=0.3\text{g}$

Les résultats obtenus montrent que la variation des concentrations résiduelles de colorant Bleu de méthylène est relativement faible. La décoloration est donc peu influencée par la variation du pH. A la lumière de ces résultats, tous les essais de décoloration sur le charbon actif ont été effectués à pH naturel de la solution colorée (entre 6 et 8) pour le colorant étudié.

III.3.3. Influence de concentration initiale de colorant :

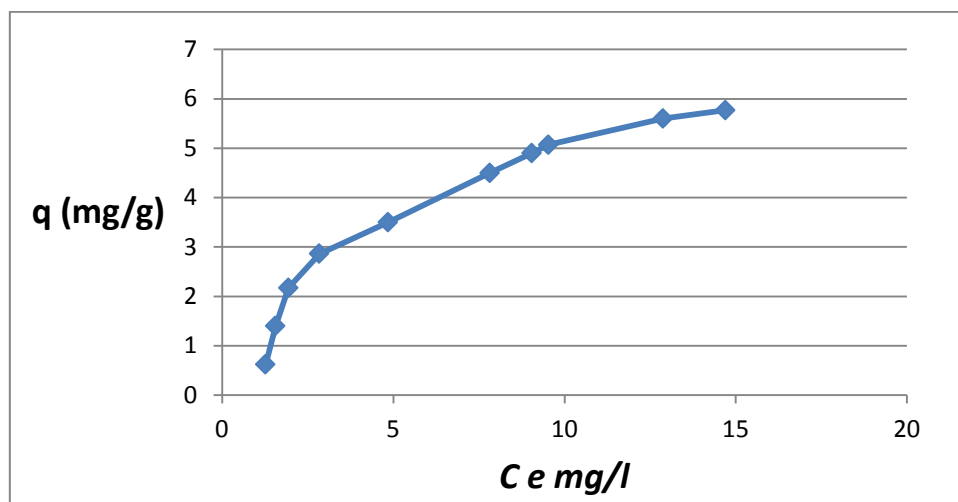


Figure (III.3) : influence de concentration initial sur l'adsorption de BM par CA

à $T=27^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{ml}$, $m=0.3\text{g}$

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de charbon actif augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. Au-delà d'une concentration de 40 mg/L on observe un palier dû à la saturation des sites actifs de l'adsorbant en présence d'une teneur élevée en colorant. D'autre par les résultats montre que l'adsorption de BM sur L'adsorbant est de type L.

III.3.4. Influence de temps de contact (Cinétique d'adsorption) :

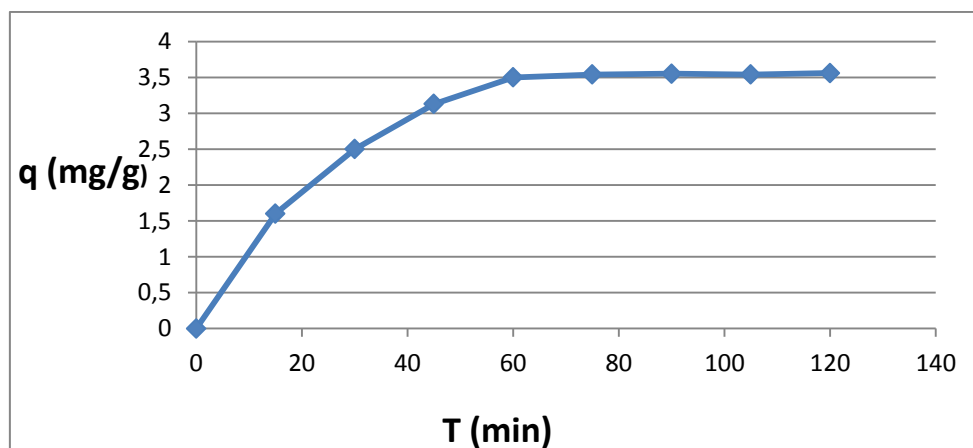


Figure (III.4) : influence de temps de contact sur l'adsorption de BM par CA

à $T=27^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{ml}$, $m=0.3\text{g}$, $C=25\text{mg/l}$

On remarque que la quantité adsorbée du BM augmente avec le temps de contact en suivant deux pentes: Au début, dans les premières 45 minutes l'adsorption est très rapide, mais par la suite elle continue avec un rythme très lent pour enfin atteindre un équilibre dans

un délai de 60 min. Ceci peut expliquer par le fait que les sites d'adsorption sont ouverts et aisément accessibles au début donc les molécules de BM interagissent facilement avec ces sites.

III.4. Modélisation de la résultats :

III.4.1. Modélisation de la cinétique :

Pour bien décrire le processus d'adsorption de BM sur le charbon actif, les différents modèles suivants ont été appliqués:

- Le modèle de pseudo-premier ordre.
- Le modèle de pseudo-deuxième ordre.

Les résultats des différents modèles sont montrés sur les figures suivantes. Les résultats des paramètres cinétiques d'adsorptions du BM . sont représentés sur le Tableau (III-3):

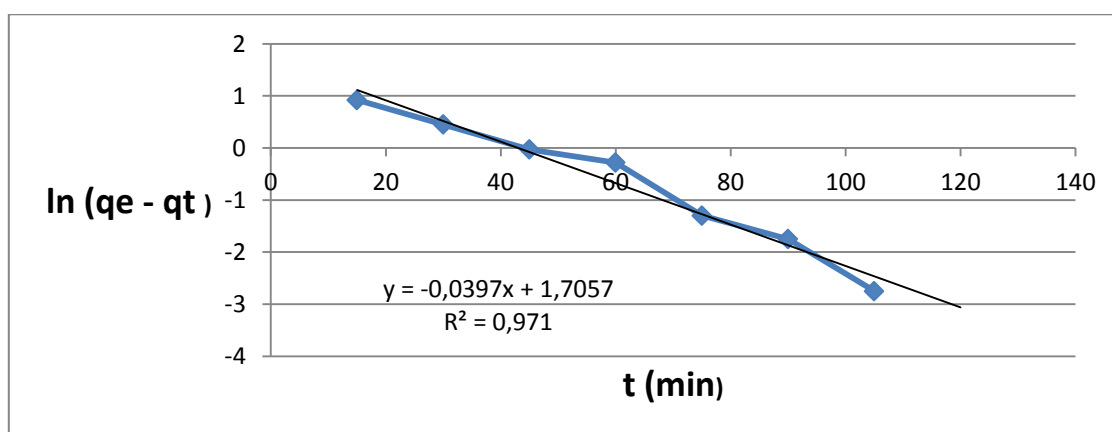


Figure (III.5) : modèle du pseudo- premier ordre

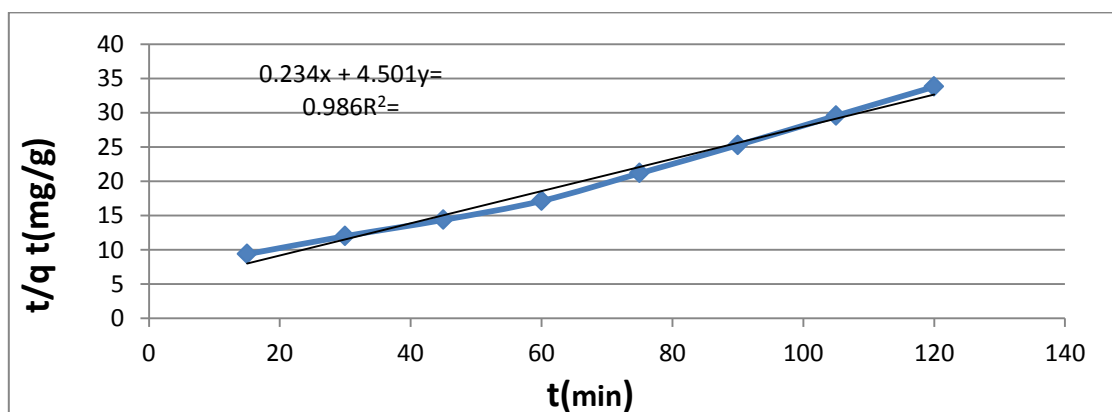


Figure (III.6) : modèle de pseudo-seconde ordre

	paramètre	BM
Le modèle du pseudo-premier ordre	q_e (mg/g)	4.66
	K_1 (1/min)	0.14
	R^2	0.896
Le modèle de pseudo-seconde ordre	q_e (mg/g)	4.27
	K_2 (1/min)	0.012
	R^2	0.986

Tableau III.3: les paramètres cinétique d'adsorption de BM par CA.

Nous avons obtenu les meilleurs corrélation avec le modèle du pseudo second ordre, la valeur de coefficient de corrélation R^2 est de l'ordre de 0.98 . En outre, les valeur des quantités adsorbées calculées par le modèle pseudo second ordre sont proche à celle trouvées expérimentalement.

III.4.2.Modélisation des isothermes:

Afin d' évaluer le processus d'élimination du colorant de BM , plusieurs modèles mathématique peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales des isothermes, à savoir: modèle de Langmuir, Freundlich , les résultat expérimentaux présentent dans les figures suivantes :

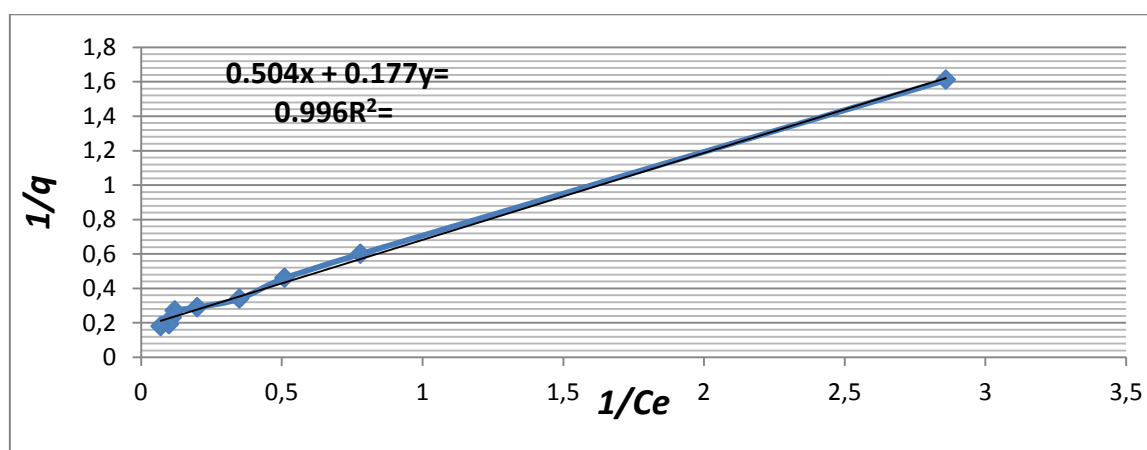


Figure (III.7) : modèle de Langmuir

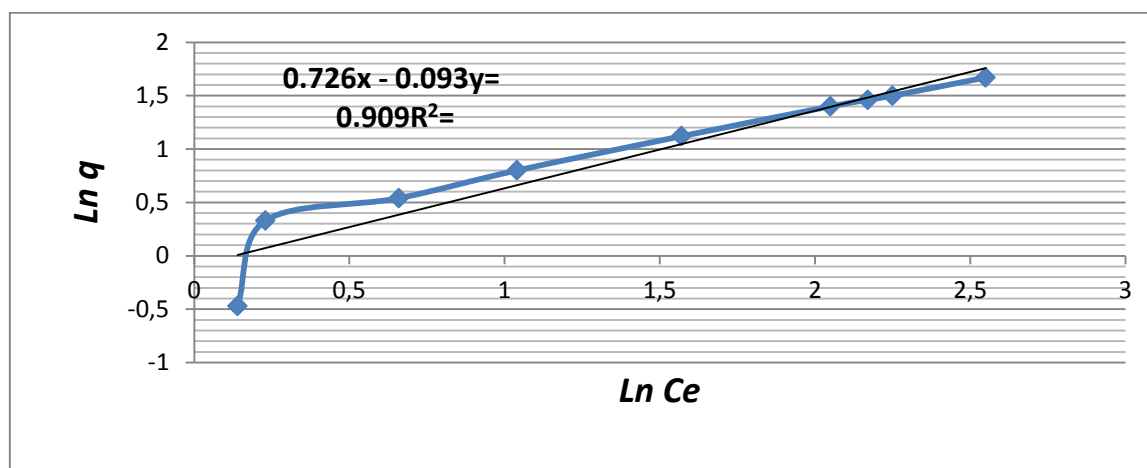


Figure (III.8) : modèle de Freundlich

Dans le tableau (III-2) nous consignons les différents paramètres les deux modèles.

Modèle de Langmuir	q_e (mg/g)	4.49
	q_m (mg/g)	5.88
	K_L (L/g)	0.34
	R^2	0.996
Modèle de Freundlich	q_e (mg/g)	6.17
	K_f (mg/g)	0.91
	$\frac{1}{n}$	0.726
	R^2	0.909

Tableau III.2: les différents paramètres les deux modèles.

D'après le tableau (III-2) nous constatons que le modèle de Langmuir est le meilleur qui représente les résultats expérimentales, ceci se traduit par les grandes valeurs de coefficients de corrélation (0.996) .

Conclusion générale

L'étude de l'élimination de bleu de méthylène par l'adsorption sur charbon actif a fait l'objet de ce travail. Les résultats ont montré que le pourcentage d'élimination est maximale 95% Pour une masse de 0.30g du charbon actif, en raison de l'augmentation des sites d'adsorption. La décoloration est peu influencée par la variation du pH, donc le pH n'est pas un paramètre important dans l'élimination de BM sur charbon actif. L'influence du temps de contact indique que la quantité adsorbée du BM augmente avec le temps de contact pendant 45 min, ensuite il prend un cours stable après 60 min. Les résultats de l'influence de la concentration initiale montrent que l'adsorption de BM sur l'adsorbant est de type L. La modélisation des résultats d'adsorption a démontré que le modèle de pseudo-second-ordre offre une meilleure corrélation des données cinétiques et que le modèle de Langmuir ($R^2 = 0.998$) décrit mieux l'isotherme d'adsorption.

Références

- [1]: **A. Aarfane a, A. Salhi , M. El Krati , S. Tahiri , M. Monkade , E.K. Lhadi , M. Bensitel .** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers, Morocco (2014) 1927-1939.
- [2]: **V.K. Gupta, Suhas.** Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management 90 (2009) 2313–2342.
- [3]: **E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros.** Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ. Int. 30 (2004) 953–971.
- [4]: **H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee,** Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35 (2005) 219–238.
- [5]: C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001), 87 92.
- [6]: **Mlle BOUAZZA Fayza,** Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Thes Mag, Chimie, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM
- [7]: **L.Wahiba :** Elimination de la pollution des eaux industrielles . Thes DOC , Chimie ,U.M.M.Tizi ouzou(2012) p:56 .
- [8]: **J.Belegald.** Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques ; pp 5.(1987) .
- [9]: **Oubagha Noura,** decontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants, memoir de mag ,U.M.M TIZI OUZOU, (2011)
- [10]: **Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal.** Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37 (1998) 335-356.
- [11]: **O. Joseph.** Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [12]: **T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam.** Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77 (2001) 247-255.
- [13]: **I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay.** Characterization and treatment of textile printing wastewaters. Environmental Technology, 21 (2000) 1147-1155.
- [14]: **N.P. Cheremisinoff.** Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.
- [15]: **S.A. Avlonitis, I. Poulis, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis.** Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination 221 (2008) 259–267.

- [16]: **Y.J.M. Montgomery**, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [17]: **W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz**, Water Res. 25 (1991) 499-528.
- [18]: **C.Chittour** : Physico chimique des surfaces.2eme édition, Tome2 (2004) 461 p
- [19]: **T.Bouziane** : Etude de la capacité adsorbante de charbon actif commercial application au traitement des eaux. Thes, Ing, CI, U. Ouargla (2001) 47 p.
- [20]: **T.A.Kurniawan** Chemical treatment technique for wastewater laden with heavy metal. Chemical Engineering Journal 118 (2006) 83 – 98.
- [21]: **S.U. Khan**, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980), Elsevier, New York.
- [22]: **N. Senesi, Y. Chen.** (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin (1989), pp. 37–90.
- [23]: **Bouhamed Mouna et Dia Ouahida**, Etude de l'élimination du colorant rouge congo par adsorption , Thes Master, Chimie , U H L D'ELOUED (2012) p:16.
- [24]: **Guignard D.** (1992). L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.
- [25]: **MERZOUG Nesrine** ,Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organique . Thes , Mag , chimie, U .M C M Souk Ahras (2014) p:30.
- [26]: **F.Eddiline** ,L'épuration physico chimique des eaux (1998) 251- 271.
- [27]: **C.Chittour** : Physico chimique des surfaces.2eme édition, Tome2 (2004) 461 p
- [28]: **HMF. Freundlich**, «Over the adsorption in solution», J. Physical. Chem. 57, 1906, 385- 471.
- [29]: **I. Langmuir**, «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinumium», J. Am. Chem. Soc. 40, 1918, 1361 -1403.
- [30]: **Emilian koller** , Aide-mémoire ,Génie chimique. 2eme édition.Dunod(2004) 365_366 p.
- [31]: **G.D. Halsey**, The role of surface heterogeneity, Advances Catalysis. 4 (1952) 259- 269.
- [32]: **Barrer**, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press. 1978.
- [33]: **Industrial alumina chemicals**, ACS Monograph. 184 (1986)Chimie.
- [34]: **A.HOUAS et IBAKIR**, etude de l'élimination de bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial.
- [35]: **M. J. Ahmed, S. K. Dhedan.** Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria. 317 (2012) 9-14.
- [36]: **GIRGIS, B. S., YUNIS, S. S. et SOLIMAN, A. M.**, 2002a. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. In : Materials Letters. 2002. Vol. 57, n° 1, pp. 164–172.

- [37]: **Chaouche Noura**, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, Thes Doc U.H.L. Batna (2014) 72-73 p.
- [38]: **S. Bouranene**, Le Charbon Actif, document HYDROSID, Société Algérienne de Traitement des eaux, Annaba. Algérie. (2002).
- [39]: **Belaid I et Fouhma S**, Synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaires trimétalliques : Etude de l'intercalation des colorants, Thes Master, U H L D'ELOUED (2015) 33p.
- [40]: **GHERBI, N.** (Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels), thèse du doctorat, Université de Constantine , **2008**, P 83.
- [41]: **KUN YANG, LIANG-GUO YAN, YAN-MING YANG, SHU-JUN YU, RAN-RAN SHAN, HAI-QIN YU, BAO-CUN ZHU**, Bin Du, (Adsorptive removal of phosphate by Mg– Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms), journal homepage, University of Jinan, **2014**, P 39.
- [42]: **GNONSORO, U. P. et AL.** / Int. J. Biol. Chem. Sci. 9(5): 2701 -2711, **2015**.
- [43]: **HUCHON, R.** Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoreacteur pilote- these doctorat l'université Claude Bernard, LYON 1, **2006**, P24.
- [44]: **J. AVOM, J. KETCHA MBADCAM** , M.R.L. Matip, P. Germain - African Journal of Science and Technology (AJST) (Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale), AJST, Vol. 2 No. 2: December, **2001**.
- [45]: **BAGHRICHE, O.** Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse- memoire de magister, université Mentouri Constantine, **2005**, P 18.
- [46]: **BOURAS, O.** (propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation) These de doctorat -université de Limoges – **2003**- p 64
- [47]: **MORTULA, M.** Meaghan Gibbons, and Graham A. Gagnon, Phosphorus adsorption by naturally-occurring materials and industrial by-products, J. Environ. Eng. Sci. 6: 10.1139/S06-042, NRC Canada, **2007**:P 157–164.

ANNEXE

C(mg/l)	5	10	15	20	25
D O	0,643	1,216	1,73	2,2	2,605

Tableau (1): données expérimentales de courbe d'étalonnage

m(g)	0.02	0.04	0.08	0.18	0.24	0.30	0.36	0.42
D O	2.18	2.04	1.80	0.72	0.68	0.60	0.23	0.28
C_e (mg/l)	20.1	18.68	16.36	6.009	5.66	4.84	1.33	
R%	19	25.28	34.56	75.96	77.36	80.64	95	

Tableau (2): données expérimentales de l'effet du masse de CA sur l'adsorption de bleu méthylène

t (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
D O	1.59	1.12	0.741	0.606	0.307	0.270	0.180	0.136
C_e (mg/l)	13.56	9.85	6.18	4.85	2.01	1.75	0.78	0.36
q (mg\g)	1.6	2.5	3.13	3.5	3.54	3.55	3.56	3.54

Tableau (3): données expérimentales de la cinétique d'adsorption de bleu méthylène

C(mg/l)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
D O	0.201	0.249	0.303	0.394	0.503	0.912	1.087	1.24	1.43	1.63
C_e (mg/l)	1.27	1.56	1.94	2.84	4.85	7.82	9.5	9.53	12.88	14.7
q (mg\g)	0,62	1,4	2,17	2,86	3,5	4,5	4,9	5,07	5,6	5,77

Tableau (4): données expérimentales de l'isotherme d'adsorption de bleu méthylène

pH	2	4	6	8	10	12
D O	0.628	0.772	0.901	0.760	0.831	0.780
C_e (mg/l)	5.09	6.48	7.78	6.34	7.04	6.55
q (mg/g)	3.31	3.08	2.87	3.10	2.99	3.07

Tableau (5): données expérimentales de l'effet du pH sur d'adsorption de bleu méthylène

t (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
q_t (mg/g)	1.9	2.52	3.13	3.35	3.83	3.98	4.03	4.1
$(q_e - q_t)$	2.2	1.58	0.97	0.75	0.27	0.22	0.07	0
$\ln(q_e - q_t)$	0.92	0.45	-0.03	-0.28	-1.30	-1.51	-2.65	0
t/q_t	7.89	11.5	14.37	16.8	20.1	23.19	26.05	29.26

Tableau (5): données expérimentales de modèle de Freundlich

$1/C_e$	2.86	0.78	0.51	0.35	0.20	0.12	0.11	0.10	0.07
$1/q_e$	1.61	0.6	0.46	0.34	0.29	0.27	0.23	0.19	0.18
$\ln C_e$	0.14	0.23	0.66	1.04	1.57	2.05	2.17	2.26	2.55
$\ln q_e$	-0.47	0.33	0.54	0.8	1.12	1.4	1.46	1.5	1.67

Tableau (5): données expérimentales de modèle de Langmuir