



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
Département de génie des procédés et la pétrochimie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:

► Medekhel Abdallah

Thème

***Adsorption du bleu de méthylène
par charbon actif***

Soutenu le 05/06/2018

Devant le Jury:

Mr. ROUAHNA Nouredine

Président

Université d'Eloued

Mr. ZEGHOUD Laid

Examineur

Université d'Eloued

Mr. BARRANI Djamel

Rapporteur

Université d'Eloued

Promotion 2018



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
Département de génie des procédés et la pétrochimie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:

► Medekhel Abdallah

Thème

***Adsorption du bleu de méthylène
par charbon actif***

Soutenu le 05/06/2018

Devant le Jury:

Mr. ROUAHNA Nouredine	Président	Université d'Eloued
Mr. ZEGHOUD Laid	Examineur	Université d'Eloued
Mr. BARRANI Djamel	Rapporteur	Université d'Eloued

Promotion 2018



Dédicaces

A mon père, que la grâce d'Allah soit sur lui, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

A ma mère, que DIEU lui protège, qui a été le secret de ma patience et la poursuite de mes études et qui a œuvré pour ma réussite.

A mes frères et sœurs, que DIEU leur protège, qui m'ont soutenu à tout moment.

A tous ceux qui m'aident et me conseillent.

A mes chers amis.

A ceux qui m'aiment.

Je vous dédie tous ce travail

projet de fin d'études



Remerciements

Avant tout, je remercie DIEU, sans Lui ce manuscrit n'aurait pu exister, et qui m'a amené à ce degré de science.

Je tiens à exprimer ma très grande considération et ma vive reconnaissance aux sincères professeurs de l'université " Hamma Lakhdar - El oued - " surtout ceux de département Génie des Procédés et Pétrochimie.

J'exprime mes vifs remerciements à mon encadreur le docteur " Djamel Barrani " pour son énorme contribution et orientation dans la réalisation de cette thèse. Je remercie également les membres de jury qui ont bien voulu examiner et discuter ce travail .

Je remercie de tout cœur Mr " Abderrazak Hamidi " qui m'a fait partager les difficultés et accepter tous mes questionnements.

Mes plus vifs remerciements à tous mes amis de la promotion pour leur soutien et pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.

Je remercie également, toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Sommaire

Sommaire

Chapitre	Titre	Page N ^o
	Dédicace	
	Remerciements	
	Sommaire	
	Liste des figures	
	Liste des tableaux	
	Liste des symboles	
	Introduction générale	
I	Pollutions et Environnement	1
1.	Types de pollution	1
1.1.	Pollution de l'air	1
1.2.	Pollution de l'eau	1
1.3.	La pollution des sols	1
2.	Différents types de pollution de l'eau et de sol	2
2.1.	Pollution physique	2
2.2.	Pollution chimique.....	2
2.3.	Pollution biologique.....	3
3.	Sources de pollution de l'eau.....	3
A.	La pollution naturelle.....	3
B.	La pollution industrielle.....	4
4.	Les colorants.....	5
4.1.	Généralités.....	5
4.2.	Classification des colorants.....	6
4.2.1.	Classification chimique.....	6
4.2.2.	Classification tinctoriale.....	6
4.3.	Toxicité des colorants.....	6
5.	Procédés d'élimination des colorants.....	7
6.	Bleu de méthylène.....	7
6.1.	Toxicité du bleu de méthylène.....	7
	Références du chapitre I.....	9
II.	L'adsorption	10
1.	Introduction.....	10

2. Historique.....	10
3. Généralité	10
4. Définition de l'adsorption	11
5. Physisorption.....	12
6. Chimisorption.....	12
7. Nature de l'adsorption.....	13
8. Mécanismes d'adsorption.....	13
9. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption	14
10. Isothermes d'adsorption	14
11. Classification des isothermes d'adsorption	14
12. Modélisation de la cinétique d'adsorption	16
- Le modèle de pseudo-premier ordre(PPO)	16
- Le modèle pseudo-second-ordre(PSO)	17
- Modèle d'Elovich	18
- Le modèle de diffusion intra-particule	18
13. Modélisation des isothermes	19
- Modèle de Langmuir	19
- Modèle de Freundlich.....	19
- Modèle de Temkin	20
14. La Cinétique d'adsorption.....	20
15. Domaine d'application de l'adsorption	21
16. Les adsorbants	22
17. Les facteurs d'adsorption	22
17.1. Les facteurs liés à l'adsorbant.....	22
17.2. Les facteurs liés à l'adsorption.....	22
17.3. Les facteurs extérieurs.....	23
18. Les avantages et les inconvénients.....	23
Références du chapitre II.....	25
 III. charbon actif	 27
1. Introduction.....	27
2. Définition.....	27
3. Les adsorbants : propriétés générales.....	27
4. Le charbon actif comme adsorbant.....	28
5. Origine et fabrication	28
5.1. Origine.....	28
5.2. Fabrication.....	28
5.2.1. Procédé physique.....	28
5.2.2. Procédé chimique.....	28

6. Les caractéristiques de charbon actif.....	29
7. Les différentes formes du charbon actif	29
7.1. Les charbons actifs en grain (CAG).....	29
7.2. Les charbons actifs en tissu (CAT)	30
7.3. Les charbons actifs en poudre (CAP).....	30
8. Les propriétés des adsorbant.....	31
8.1. Structure poreuse (Texture).....	31
8.2. La surface spécifique	31
9. Utilisations du charbon actif	32
9.1. Utilisation de CAP et CAG.....	33
- Charbon actif en poudre (CAP).....	33
- Charbon actif en grain (CAG).....	33
10. Principaux types d'adsorbants.....	33
Références du chapitre III.....	34
 IV Partie Expérimentale	 35
1. Introduction.....	35
2. Adsorbats et Adsorbant.....	35
3. Les produits utilisez.....	36
4. Matériels et appareillages.....	36
4.1. Matériels.....	36
4.2. Les appareillages.....	37
5. Méthodologie.....	39
6. Les étapes pratiques de l'application.....	40
6.1. Préparation de solution mère le bleu de méthylène.....	40
6.2. Les effets de certain paramètre sur l'adsorption du BM.....	41
7. Résultats et discussion.....	43
- Traçage de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	43
- Effet de la masse	44
- Cinétique d'adsorption (temps de contact)	45
- L'isotherme d'adsorption	46
- Effet de la vitesse d'agitation	47
- Effet de la température	48
- L'effet de pH	49
8. Modélisation les résultats.....	50
8.1. Modélisation des cinétiques.....	50
- Le modèle de pseudo-premier ordre(PPO)	50
- Le modèle pseudo-second ordre(PSO)	51
- Modèle d'Elovich	52

Sommaire

- Le modèle de diffusion intra-particule.....	53
Conclusion.....	55
8.2. Modélisation des isothermes	55
- Modèle de Langmuir.....	55
- Modèle de Freundlich.....	56
- Modèle de Temkin.....	57
Conclusion.....	58
Références du chapitre IV.....	59
Conclusion générale	



Liste des Figures

Liste des figures

Figure N^o	Titre	Page N^o
Figure I.1	Structure chimique du bleu de méthylène.....	7
Figure II.1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	13
Figure II.2	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	16
Figure II.3	Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	18
Figure II.4	Les étapes de la cinétique d'adsorption.....	23
Figure III.1	CA en grain (CAG).....	33
Figure III.2	CA en tissu (CAT).....	33
Figure III.3	CA en poudre (CAP).....	33
Figure III.4	Représentation schématique des différents types de pores.....	34
Figure III.5	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant. La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.....	35
Figure IV.1	Structures chimiques bleu de méthylène.....	40
Figure IV.2	Spectrophotomètre UV visible.....	42
Figure IV.3	pH- mètre.....	43
Figure IV.4	Centrifugeus.....	43
Figure IV.5	Agitateur magnétique chauffant.....	44
Figure IV.6	Solution mère du bleu de méthylène.....	46
Figure IV.7	La courbe d'étalonnage.....	48
Figure IV.8	Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.....	49
Figure IV.9	Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P.....	50
Figure IV.10	L'isotherme d'adsorption du BM sur le C.A.P.....	51

Figure IV.11	Influence de l'agitation sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.....	52
Figure IV.12	Influence de la température sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.....	53
Figure IV.13	Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.....	54
Figure IV.14	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le C.A.P. Le modèle de pseudo-premier ordre.....	56
Figure IV.15	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le C.A.P. Le modèle pseudo-second ordre.....	57
Figure IV.16	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le C.A.P. Le modèle d'Elovich.....	58
Figure IV.17	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le C.A.P. Le modèle de la diffusion intra-particulaire.....	59
Figure IV.18	Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le C.A.P. Modèle de Langmuir.....	61
Figure IV.19	Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le C.A.P. Modèle de Freundlich.....	62
Figure IV.20	Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le C.A.P. Modèle de Temkin.....	63



Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableau N ^o	Titre	Page N ^o
I.1	Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	5
I.2	Principaux groupes chromophores et auxo-chromes, classés par intensité croissante.....	6
II.1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	15
III.1	Caractéristiques des adsorbants utilisés dans l'industrie.....	36
IV.1	Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.....	40
IV.2	Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif commercial.....	41
IV.3	Résultats de l'analyse spectrophotométrique des solutions de bleu de méthylène.....	48
IV.4	Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.....	49
IV.5	Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P.....	50
IV.6	L'isotherme d'adsorption du BM sur le C.A.P.....	51
IV.7	Influence de l'agitation sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.....	52
IV.8	Influence de la température sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.....	53
IV.9	Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.....	54



Liste des Symboles

Liste des symboles

Symboles	Signification	Unité
A	Constante de l'isotherme de Temkin	[l/g]
A	le taux d'adsorption initiale	[mg/g min]
ADN	acide désoxyribonucléique	/
ARN	acide ribonucléique	/
α	la vitesse initiale d'adsorption	[mg/g. min]
B	constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption	[g/mg]
B	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	[J/mol]
BM	Bleu de Méthylène	/
b_T	variation de l'énergie d'adsorption	[J. mol/g.mg]
β	la constante de désorption	[g/mg]
C	Concentration au temps	[mg/l]
C_0	Concentration initiale du soluté adsorbat	[mg/l]
C_e	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption	[mg/l]
CAG	charbons actifs en grain	/
CAT	charbons actifs en tissu	/
CAP	charbons actifs en poudre	/
DDT	Dichlorodiphényl-trichloroéthane $C_{14}H_9Cl_5$	/
DO	densité optique	/
ETM	éléments traces métalliques	/
ϵ	coefficient d'extinction molaire	[l/mg.cm]/[mol.cm]
H Cl	Acide de chlorhydrique	/
$I I_0$	intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence	[A]
K_1	constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption	[min ⁻¹]
K_2	constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption	[mg/g.min]
k_1	La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre	/
k_2	la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre	/
K_d	constante de distribution d'adsorption	/
K_f	capacité d'adsorption	[L/g]
K_{int}	La concentration de la diffusion intra particule	[mg/g.min]
K_T	constante d'équilibre	[L/mg]

Liste des symboles

l	épaisseur de la cellule de référence	[cm]
M	masse de l'adsorbant	[g]
M	Masse molaire	[g/mol]
MTH	maladies à transmission hydrique	/
N	Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface.	[sans unité]
Na OH	Hydroxyde de sodium	/
PPO	pseudo-premier ordre	/
PSO	pseudo-second ordre	/
q_m	Capacité d'adsorption à la saturation	[mg/g]
q_t	Capacité adsorbée au temps t	[mg/g]
R	Constante des gaz parfait	[J/mol.k]
R	Rendement	[%]
R²	Coefficient de corrélation	[Sans unité]
T	Température absolue	[k]
V	Volume de la solution	[l]
VB	Visual Basic	/



Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée [1].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [2].

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

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [3].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants [4].

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

Nous avons fait cette recherche pratique pour détecter l'efficacité du charbon actif pour l'adsorption du bleu de méthylène. Nous verrons comment nous avons choisi les valeurs idéales pour chaque propriété que nous avons appliquée à ce processus. Il s'agit des effets de concentration, de pH, de la vitesse de l'agitation, de température, temps de contact et de la masse. L'objectif principal de notre travail est l'étude de dépollution par charbon actif (commercial) d'une eau contaminée par le colorant Bleu de méthylène.

Le mémoire commencera par un premier chapitre sur la pollution et environnement avec toutes ses formes et nous consacrerons nos paroles à la pollution de l'eau qui fait l'objet de notre étude.

Introduction générale

Ensuite, nous passons au deuxième chapitre, qui explique le phénomène de l'adsorption. Types, applications, mécanismes et modèles.

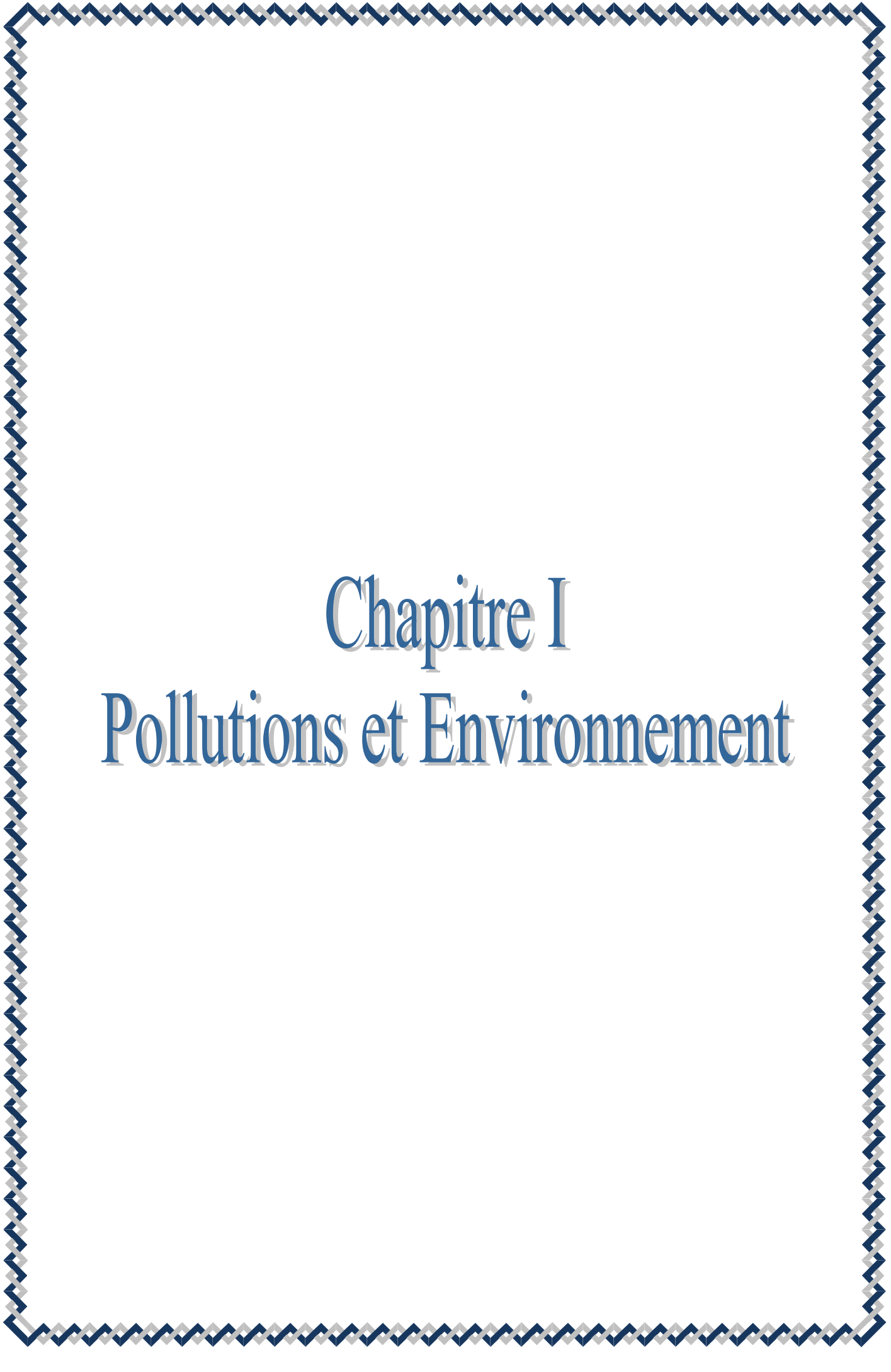
Le dernier chapitre théorique traitant le sujet de charbon actif : Origine et fabrication. Types et formes Ses caractéristiques et utilisations.

Le chapitre expérimental sera les résultats obtenus au laboratoire on a étudié la variation de la masse de carbone actif, la concentration de bleu de méthylène, le temps de contact, la vitesse d'agitation du mélange, la température et finalement le pH.

En fin une conclusion générale.



Etude Bibliographique



Chapitre I

Pollutions et Environnement

Chapitre I : Pollutions et Environnement

1. Types de pollution:

1.1. Pollution de l'air:

La pollution de l'air (ou pollution atmosphérique) est une altération de la qualité de l'air pouvant être caractérisée par des mesures de polluants chimiques, biologiques ou physiques présents dans l'air, ayant des conséquences préjudiciables à la santé humaine, aux êtres vivants, au climat, ou aux biens matériels.

Ces polluants peuvent être d'origine naturelle ou anthropique et concerner l'air atmosphérique et/ou l'air intérieur des espaces clos (véhicules, maisons, usines, bureaux). Ils constituent généralement des cocktails de polluants tels que des particules en suspension, ou autres substances dont la concentration et les durées de présence suffisent à produire un effet toxique et/ou écotoxique. Ils peuvent interagir avec la lumière (pollution photochimique)[5].

1.2. Pollution de l'eau:

La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement, car l'eau est l'interface entre l'air et le sol, subit donc les dégradations de ces deux milieux.

L'eau compte tenu de ses propriétés physico-chimique est trop souvent utilisée par l'homme comme un vecteur d'évacuation de la majorité de ses déchets, ainsi pollué, elle devienne un vecteur de pollution[6] .

La pollution de l'eau est peut être observée à différents niveaux dont on cite:

- Les nappes ou les sources d'eaux par suite d'infiltration d'eaux usées.
- Les eaux de surfaces: les fleuves et les rivières qui sont rouilles par les déversements des eaux non traités.
- Les canalisations et les réseaux d'alimentations en eau[7].

1.3. La pollution des sols:

La notion de pollution des sols désigne l'ensemble des formes de pollution touchant tous les types de sols, qu'ils soient forestiers, agricoles, urbains...

La pollution engendre une dégradation du sol et de son biotope et résulte de la dissémination de substances toxiques, éventuellement radioactives ou d'organismes pathogènes, susceptibles d'entraîner des altérations biologiques, physiques et/ou chimiques, plus ou moins importantes sur l'écosystème.

Les polluants du sol peuvent être d'origine organique ou minérale. Les polluants les plus couramment rencontrés et les plus fréquemment recherchés sont les métaux lourds ou (ETM) éléments traces métalliques et les hydrocarbures.

Les ETM les plus fréquemment étudiés, sont l'arsenic, le cadmium, le cuivre, le chrome, le mercure, le nickel, le plomb et le zinc, car les plus présents en cas de pollution inorganique.

Dans la majorité des cas, les contaminations locales des sols trouvent leur origine dans des pratiques du passé (industries dérivées du charbon, sidérurgie, métallurgie, imprimerie, miroiterie, présence d'une station-service à proximité, ...) via le stockage de matières toxiques sans mesure de protection du sol, le dépôt de déchets.

Les contaminations diffuses trouvent leur origine dans la combustion d'énergies fossiles, l'incinération de déchets et l'épandage excessif ou régulier de lisiers, boues d'épuration.

A noter que l'essentiel des émissions provenant d'incinérations retombent sous forme de poussières dans un rayon relativement proche du site émetteur (3 à 5 km)[5].

2. Différents types de pollution de l'eau et de sol:

2.1. Pollution physique:

IL s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau; qui lui confèrent un caractère trouble.

On distingue aussi les matières décantées (plus lourds que l'eau elle-même), les matières flottables (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau).

La pollution physique désigne autre type de pollution, telle que la pollution thermique due au température élevée qui cause une diminution de la teneur en oxygène dissous ainsi qu'une réduction de la solubilité des gaz, et la pollution radioactive où la radioactivité des eaux naturelles est peut être d'origine naturelle ou artificielle (énergie nucléaire)[7].

2.2. Pollution chimique:

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple: les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autre sels, ainsi que des ions métalliques.

Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses[8].

Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories: Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autre éléments toxiques[7].

2.3. Pollution biologique:

Un grand nombre de micro-organismes peut proliférer dans l'eau qui sert l'habitat naturel ou comme une simple moyenne de transport pour ces microorganismes.

L'importance de la pollution de l'eau dépend également des conditions d'hygiène, des populations, mais aussi des caractéristiques écologiques et épidémiologiques.

Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient dans l'eau sont: les bactéries, les virus, les parasites et les champignons, on parle ainsi de la pollution bactérienne, virale ou parasitaire[7].

3. Sources de pollution de l'eau[9]:

Les pollutions de l'eau peuvent se présenter sous différentes formes : chimique, les sédiments apportés par les eaux de ruissellement des champs agricoles et les rejets d'eaux usées non traitées ou partiellement traitées et les effluents industriels, l'élimination des cendres volantes ou des déchets solides dans ou près d'un plan d'eau entraînent de graves problèmes de pollution de l'eau.

Mais aussi bactériologiques, pollution thermique, et les eaux ou masses d'eau concernées peuvent être douces, saumâtres ou salées, souterraines ou superficielles.

A- La pollution naturelle:

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions.

B- La pollution industrielle:

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel.

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

❖ **Les métaux** comme le plomb, le zinc, l'arsenic, le cuivre, le mercure et le cadmium dans les eaux usées industrielles nuisent aux humains et aux autres animaux. Comme la pollution arsenic des eaux souterraines, la consommation d'eau arsenic pollué conduit à l'accumulation d'arsenic dans les parties du corps comme le sang, les ongles et les poils causant des lésions cutanées, la peau rugueuse, sèche et épaississement de la peau et, finalement, cancer de la peau.

❖ **Les colorants** et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très

visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique.

❖ **La pollution par les hydrocarbures** (industries pétrolières, transports). de la mer provient de fuites provenant de navires, plateformes pétrolières et pipelines. Les accidents des pétroliers déversent une grande quantité d'huile dans les mers qui tue les oiseaux marins et affecte négativement les autres espèces marines et les plages.

❖ **Des matières organiques et des graisses** (abattoirs, industries agro-alimentaires...).

❖ **Des acides, bases, produits chimiques** divers (industries chimiques, tanneries...).

❖ **Des eaux chaudes** la pollution thermique correspond à une forte hausse ou diminution de la température d'un milieu par rapport à la température normale, cet écart est dû en général à l'action de l'homme. Généralement la pollution thermique concerne les eaux (cours d'eau, lac de barrage, etc.) et influence la vie aquatique. Les principales causes de pollution thermique sont les rejets d'eaux de refroidissement des centrales électriques, les eaux usées, de traitement, etc...

❖ **Des matières radioactives** (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

❖ **Les pesticides** comme le DDT (Dichloro-diphényl, trichloro-éthane; $C_{14}H_9Cl_5$) (insecticides, raticides, fongicides, et herbicides) sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés dans l'agriculture peuvent contaminer les plans d'eau .

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agroalimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir.

4. Les colorants:

4.1. Généralités:

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

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [10].

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 chromophore, La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau (I.1), [10,11].

Tableau I.1:Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observe (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300(jaunevert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le Tableau I.2. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxo-chromes [10].

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuire dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [12].

Tableau I.2:Principaux groupes chromophores et auxo-chromes, classés par intensité croissante [10].

Groupes chromo-phores	Groupes auxo-chromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthyl-amino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthyl-amino ((-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alcoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

4.2. Classification des colorants:

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [12].

4-2-1- Classification chimique:

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, qui consiste le squelette nécessaire à coloration de la molécule [11,13].

4-2-2- Classification tinctoriale:

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

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxo-chromes [13].

4-3-Toxicité des colorants:

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'étude sont montrés les effets toxiques et/ou carcino-géniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel[14].

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[15].

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

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle [16].

5- Procédés d'élimination des colorants:

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années [17]. Dans notre étude on s'intéresse par un procédé très important qui est le phénomène d'adsorption.

6- Bleu de méthylène:

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure (I.1)[18,19].

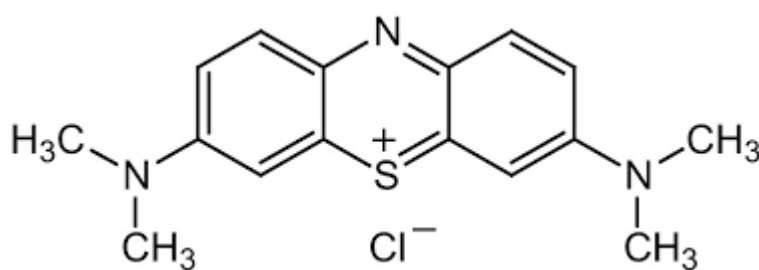


Figure I.1: Structure chimique du bleu de méthylène

6.1. Toxicité du bleu de méthylène:

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

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

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

L'exposition aiguë à ce produit causera:

- ▷ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- ▷ Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- ▷ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [20].

Références du chapitre I:

- [1] Robinson T, G. McMull an, R. March ant et P. Nigam (2001). Remediation of dyes in textile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène à critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol., 77, 247-255.
- [2] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. Flui. Phas. Equil. 317 (2012) 9-14.
- [3] Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Tseng (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Environ. Technol., 18, 525- 531.
- [4] H.Sadki, K.Zait ,M.Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activé, Rapport bibliographique, Université Abdelmalek Essaàdi -Maroc, 2014.
- [5] Environnement - La pollution de l'air responsable de plus d'un demi-million de décès prématurés par an en Europe », La Voix du Nord, 11 octobre 2017.
- [6] Emillain K. Traitement des pollutions industrielles, (2004); p 1-24.
- [7] Bouzaini M, L'eau de la pénurie maladie. Ed. I BN-KHALDOUN. , Oran, (2000); p59-64.
- [8] Boudjelal,Djoudi H (2008), pollution de l'oued boussellem par les eaux usées urbaines et industrielle et impact de leur utilisation dans l'irrigation. Thèses ing, tatho des écosystèmes universitaires, Stif : p 6-13.
- [9] L.MedLamin ; C.Smail ; L.Smail ; Dépollution par charbon actif d'une eau contaminée par bleu de méthylène . Master. Université Hamma Lakhdar - El oued – 2017.p30-33.
- [10] N.Bouanimba ,Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine-Algérie,2009.
- [11] D.Chebli , Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie,2012.
- [12] E.Guechi, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba-Algérie, 2013.
- [13] F.Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas –Sétif- Algérie,2014.
- [14] K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew. Mutagenicity testing of some commonly used dyes.Appl. Environ. Microbiol., vol 42, 1981. p 641-648.
- [15] H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y(1991).

- [16] A.Boulal, Bouachma Mustapha, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Diplôme de Master, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf- Oran-Algérie, 2014.
- [17] S.R. Shirsath , A.P. Patil , R. Patil , J. B. Naik , P.R. Gogate. S.H. Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. Ultrasonics Sonochemistry 20 (2013) p914–923.
- [18] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaidar-Biskra, Juin 2014.
- [19] Zhenwang L. Zhenluc L. Jranjan L. The pt dye molecular structure and its Chromophoriclumnesences mecanisme, 15th word conference on non-destructive testing 15-21 October (2000), Rome.
- [20] M^{elle} Fatima Zahra SAIDI . Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée . Mémoire de magister en chimie (Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen -) ; 2013 ; p11.



Chapitre II

L'adsorption

Chapitre II : L'adsorption

1. Introduction:

Dans ce chapitre, nous discuterons du processus qui fait l'objet de cette recherche appliquée. C'est l'adsorption. De sa découverte historique à ses nombreux types, méthodes et divisions. Et ensuite comment modéliser le travail sur les modèles cinétiques et isotherme.

2. Historique:

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20ème siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications[1].

3. Généralité:

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

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

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

La dynamique d'adsorption obéit d'abord au processus de transport jusqu'à la couche limite de diffusion qui entoure la particule d'adsorbant, puis transport à travers la couche limite, puis diffusion à l'intérieur des pores (microporosité), et enfin réaction (physique ou chimique) à la surface interne de l'adsorbant. Lors de la mise en présence d'un matériau adsorbant et d'une substance chimique, la concentration dans le liquide atteinte à l'équilibre C_e (kg/L) est reliée à la concentration de ce même polluant adsorbé en phase solide Q_e (mol/kg ou kg/kg), par une relation mathématique « $Q = f(C)$ » appelée isotherme d'adsorption[2].

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waals[3].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption, comme montre la figure(II.1) [4].

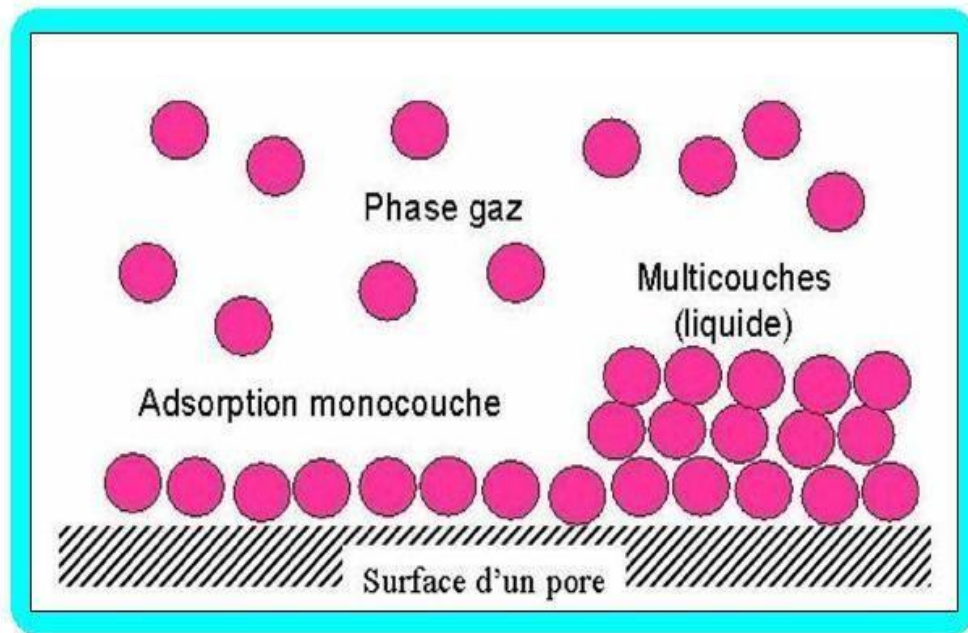


Figure II.1. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption .

4. Définition de l'adsorption:

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels:

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant);
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [1].
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [6].

❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [7].

5. Physisorption:

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✓ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité[8].
- ✓ Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol[9].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [10].

6. Chimisorption:

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par:

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- ✓ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- ✓ La non-réversibilité ;
- ✓ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats[8].

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [9].

7. Nature de l'adsorption:

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique (Tableau II.1)[7].

Tableau II.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en mono-couche

8. Mécanismes d'adsorption:

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C -à-d ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (fig.II.2.)[11].

- 1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
- 2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- 3- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

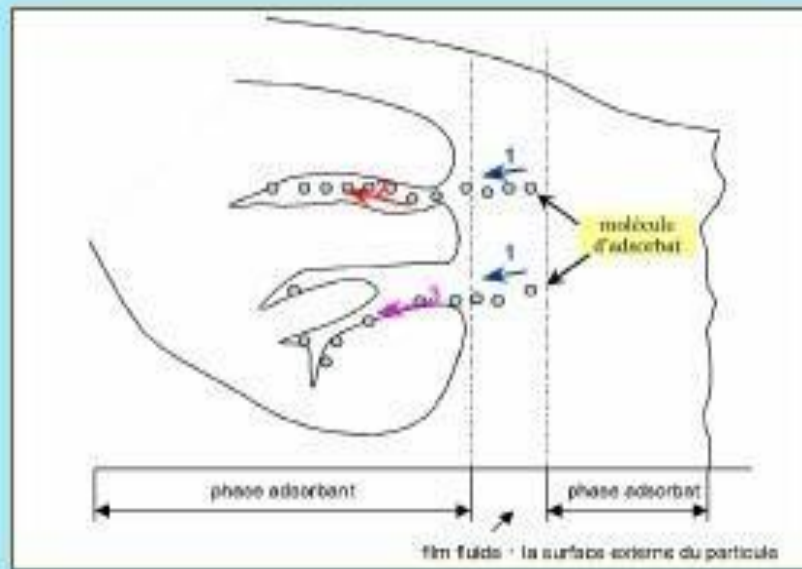


Figure II.2. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain[11].

9. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption:

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

- Les caractéristiques de d'adsorbant: polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles;
- Les caractéristiques de l'adsorbat: polarité, solubilité et poids moléculaire ; Les paramètres physico-chimiques du milieu; Température et pH[10].

10. 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.

11. Classification des isothermes d'adsorption [12,13]:

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.

- **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.

- **Isotherme de type II:**

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macro-pores de diamètre supérieurs à 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 mono-couche 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 poly-couche démarre, bien avant que la mono-couche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores.

De présents cinq types d'isothermes dans la figure(II.3).

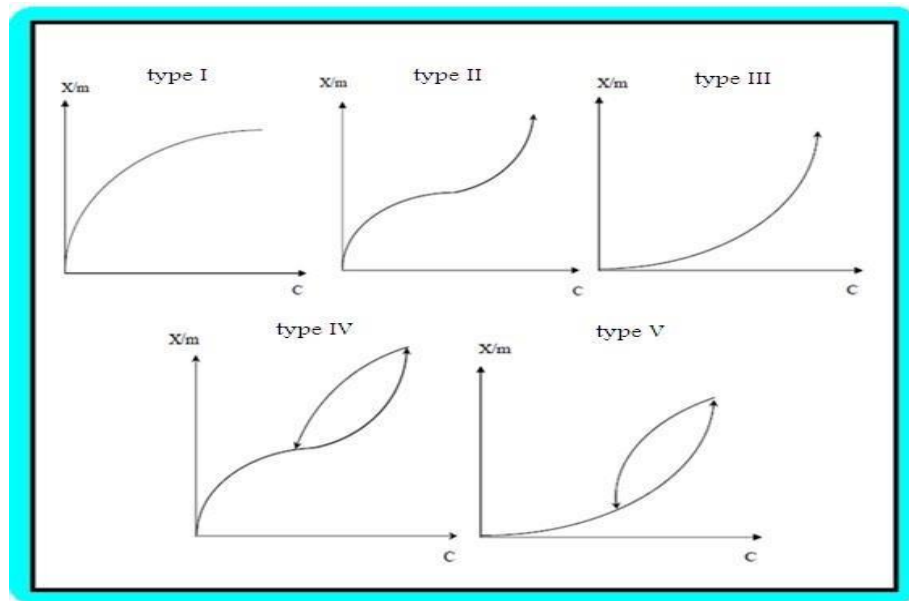


Figure II.3. Les différents types d'isothermes d'adsorption.

12. Modélisation de la cinétique d'adsorption:

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

Ces modèles sont:

- Le modèle de pseudo-premier ordre(PPO):

L'expression est donnée par Lagergren[14] :

$$d_{qt}/d_t = K_1 (q_e - q_t) \dots \dots \dots (II.1)$$

Où :

k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption .

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

t: temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots\dots (II.2)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots (II.3)$$

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

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [15].

- **Le modèle pseudo-second-ordre(PSO):**

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [16]:

$$dq_t/dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (II.4)$$

Où:

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

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g), q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g). t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$1/q_t = 1/K_2 q_e^2 + (1/q_e).t \dots\dots\dots (II.5)$$

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [24].

- **Modèle d'Elovich:**

Elle peut être exprimée par [17]:

$$\frac{dq_t}{dt} \times q_t = \alpha e^{-\beta q_t} \dots \dots \dots (II.6)$$

Où:

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min) et β : la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que $\alpha\beta t = 1$ et que $q_t = 0$ à $t = 0$, donc on obtient :

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \dots \dots \dots (II.7)$$

On trace $q_t = f(\ln t)$ on peut déterminer les valeurs de α et β .

- **Le modèle de diffusion intra-particule:**

Les molécules du BM sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intra-particulaire à cause de la porosité des charbons actifs. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux:

- (1) Transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe).
- (2) Pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intra-particule, dans les pores).
- (3) Adsorption de la molécule sur la surface interne de pore [18].

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des deux colorants on utilise l'équation de Weber et Morris [19]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + c \dots \dots \dots (II.8)$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

c : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante.

K_i : la constante de diffusion intra-particule (mg/gmin^{1/2})[20].

Si on trace q_t en fonction de $t^{1/2}$ on peut déterminer la constante k_i et l'épaisseur de la couche limite C .

13. Modélisation des isothermes:

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à trois paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich et Temkin.

- Modèle de Langmuir [21]:

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_1 \times q_m} \times \frac{1}{C_e} \dots \dots \dots \text{(II.9)}$$

Avec:

- q : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption) (mg/g).
- q_m : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g).
- C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l).
- K_1 : la constante de Langmuir.

- Modèle de Freundlich[22]:

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes.

$$\ln q_e = \ln K_f \times \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots \text{(II. 10)}$$

Avec :

- q_e : quantité adsorbée par gramme du solide.
- C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.
- K_f et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

- **Modèle de Temkin[22]:**

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \times \ln(K_T \times C_e) \dots \dots \dots (II. 11)$$

Avec :

- q_e : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g) .
- C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).
- R : constante universelle des gaz parfaits (J/mol. K).
- T : température absolue (K) .
- b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol/g.mg)
- K_T : constante d'équilibre (L/mg)

14. La Cinétique d'adsorption:

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (II.4), fait intervenir les étapes suivantes[23]:

1^{re} étape: transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.

2^{me} étape: Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.

3^{me} étape: Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.

3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

3b : A l'état libre, par diffusion de pore.

✚ 4^{ème} **étape**: adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

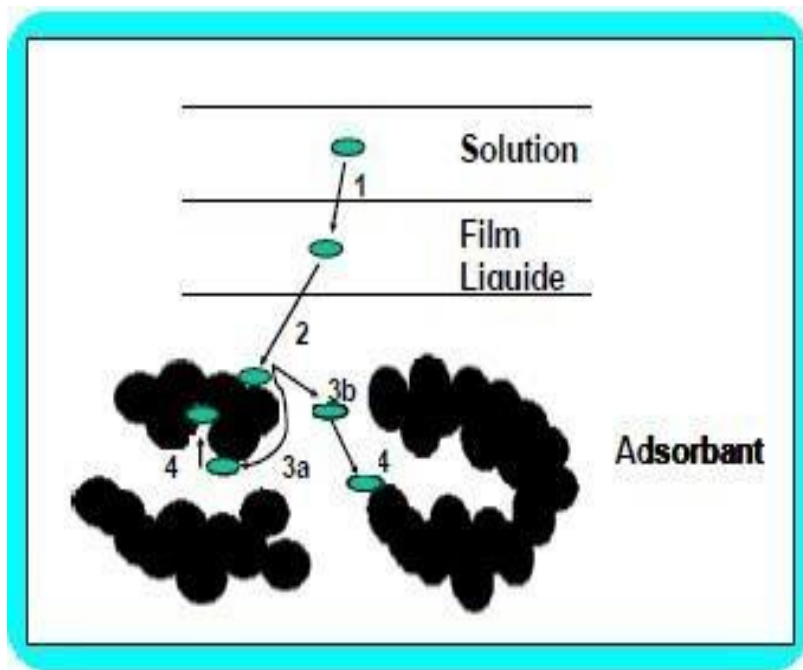


Figure II.4. Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique.

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbat et des conditions extérieures.

Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés [23].

15. Domaine d'application de l'adsorption:

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [23] :

- ✚ Séchage;
- ✚ Traitement des huiles;
- ✚ Traitement des gaz;
- ✚ Industrie textile;
- ✚ Décoloration et traitement des eaux.

16. Les adsorbants:

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Ce pendant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [24].

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés Physico-chimiques absorbant (charbon), et ainsi que l'adsorbat les conditions extérieures.

17. Les facteurs d'adsorption [24]:**17.1. Les facteurs liés à l'adsorbant:**

-La granulométrie influence la cinétique d'adsorption ainsi que l'accessibilité aux pores.

-L'indice d'iode est un indicateur global de la capacité d'adsorption vis-à-vis des petites molécules. Il s'agit de la masse de diode (en g) capable de se fixer sur les instaurations de 100g de matière. Plus il est élevé, plus grande sera la capacité du charbon.

17.2. Les facteurs liés à l'adsorption:

* La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.

* L'augmentation de la masse moléculaire accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores, donc cela va diminuer le nombre de sites possibles de façon conséquente.

* La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable. De même pour la répartition des charges de façon homogène, par opposition aux molécules dont la charge est concentrée sur un atome.

17.3. Les facteurs extérieurs:

Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption.

18. Les avantages et les inconvénients [25]:**A- Avantage:**

- Bonne espérance d'efficacité sur une large gamme de substances.
- Complémentaire des traitements classiques préalables.
- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle.
- Nombreux types de charbon "technique" disponibles sur le marché.
- Possibilité de régénérer plusieurs fois la même charge de charbon.
- Souplesse de fonctionnement.
- Adaptation facile en finition d'une filière existante (moyennant mise en place d'une protection par filtration pour éviter les colmatages).
- Un des procédés les moins onéreux parmi les procédés équivalents cités dans l'étude. (peu d'équipements et d'instrumentation, simplicité du principe).
- Possibilités de location d'installations mobiles (ne serait-ce que pour valider la filière. dans un premier temps).

B- Inconvénients:

- Gestion des eaux de lavages (si régénération à l'eau).
- 2 unités en parallèle si la continuité de fonctionnement est nécessaire (1 en régénération, 1 en fonctionnement), ou utilisation de bonbonnes interchangeables.
- Nécessité d'essais préalable en laboratoire (capacités d'adsorption, risques de relargage, CA le mieux adapté, estimation des coûts de fonctionnement).
- Le coût du charbon augmente avec sa "technicité".
- Non adapté au traitement des effluents chargés (saturation).
- Précautions à prendre au redémarrage après un arrêt prolongé (risques de relargage).
- Suivi analytique régulier pour anticiper les régénérations.
- Performances très variables, fortement dépendantes des autres polluants présents- efficacités supérieures à 50% dans les cas favorables.

- Procédé non sélectif - Risque de coûts de régénération ou de renouvellement élevés en cas de fortes teneurs en polluants.

La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre celles - ci. En eau naturelle, la compétition est importante entre les micropolluants (concentration maximum de quelques $\mu\text{g/L}$) et la matière organique naturelle (concentration de l'ordre du mg/L). Par conséquent, leur concentration respective désavantage les micropolluants présents dans l'eau. De plus, la matière organique occupe les macrospores (plus de 50nm de diamètre) du charbon du fait de leur grande taille. Cette position entraîne la diminution du nombre de sites d'adsorptions accessibles aux plus petites molécules (pesticides). La matrice organique a donc pour effet de diminuer la surface spécifique du charbon [23].

Références du chapitreII:

- [1] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La StreptomycesRimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach - Alger, juin, 2007.
- [2] A. Tahar, J.MarcChoubert, M.Pascal, M.Coquery, Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires Caractéristiques et éléments de Choix, Rapport bibliographique, Université de France, 2010.
- [3] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [4] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [6] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université KasdiMerbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [7] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.
- [8] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [9] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilis, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [10] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.
- [11] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, UniversitéKasdiMerbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [12] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamedBougara- Boumerdès, 2009- 2010.
- [13] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide», Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013
- [14] S. Langergren, Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. Kungligasuenska, vetenskapsakademiensHanalinger, 24 (1898)1-39.

- [15] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon(2009).
- [16] Y. S. HO, G. Mckay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 (1998)115-154.
- [17] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa, YueDuana. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. Water Research, 40 (2006) 735-743.
- [18] J .Ma, F. Yu, LZhou, L. Jin, M.X. Yang, J.S. Luan, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W.Yuan, J.H. Chen. Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. Appl. Mater. Interfaces 4 (2012) 5749-5760.
- [19] W.J. Weber, J.C. Morris. Kinetic of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Div.ASCE 89 (1963)31-59.
- [20] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Chemosphere, 61(2005)492-501.
- [21] H. QiuHong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, J. Colloid. Inter. Sci., 308 (2007)191-199.
- [22] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211- 212 (2012)310-317.
- [23] Bouziane N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine,30/05/2007.
- [24] ChouatM. laboubiF. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin2013.
- [25] (procédé d'adsorption avec régénération électro-thermique pour la capture du dyoxide de carbon en post- combustion) mémoire doctorat – Nabil Ettlili - Ecole Nationale Superieure des Industrie Chimique – Mars 2008



Chapitre III

Charbon Actif

Chapitre III : charbon actif

1- Introduction:

Les charbons actifs sont d'origines végétales, minérales et animales. Ils ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle et agricole de l'homme.

Les charbons actifs ont un pouvoir adsorbant très élevé et ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération des solvants volatiles, la fixation des colorants et le traitement des gaz.

2- Définition:

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m²/g d'où sa grande capacité d'adsorption.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [1].

3- 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^{ème} 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 côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [2].

Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à 100 m²/g et pouvant atteindre quelques milliers de m²/g[3].

Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux 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 tel adsorbant pour une séparation particulière [4].

4- Le charbon actif comme adsorbant:

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [5].

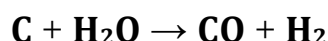
Notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [6].

5- Origine et fabrication:**5-1- Origine:**

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire. Pour des recherches spécifiques, on peut avoir recours à des produits carbonisés comme le sucre qui donne du charbon actif chimiquement pur [7].

5-2- Fabrication:**5-2-1- Procédé physique:**

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8h. L'activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 1000°C) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72h. Le carbone est consommé par la réaction :



La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels », ce qui développe la microporosité. [8]

5-2-2- Procédé chimique:

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement [9].

6- Les caractéristiques de charbon actif:

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...ect).

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'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [10].

Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation (Je l'ai mentionné dans le titre précédent - Fabrication ...Procédé physique et Procédé chimique) . Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [11], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

7- Les différentes formes du charbon actif [3]:

Plus de 100 types de charbons actifs pour toutes vos applications.

Nous mentionnons trois types célèbres:

- ▷ Charbon actif en grain (CAG)
- ▷ Charbon actif tissu (CAT)
- ▷ Charbon actif en poudre (CAP)

7-1- Les charbons actifs en grain (CAG):

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm.

Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.



Figure III.1:CA en grain (CAG).

7-2- Les charbons actifs en tissu (CAT) :

Le charbon actif est aussi disponible dans des formes spéciales telles qu'étoffes et fibres.



Figure III.2:CA en tissu (CAT).

7-3- Les charbons actifs en poudre (CAP)

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm (US Mesh 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux. (Il est le genre que nous utiliserons dans notre expérience).



Figure III.3:CA en poudre (CAP).

8- Les propriétés des adsorbants:

8-1- Structure poreuse (Texture)[12]:

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure III.4).

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Les méso-pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macro-pores de diamètre supérieur à 50 nm;

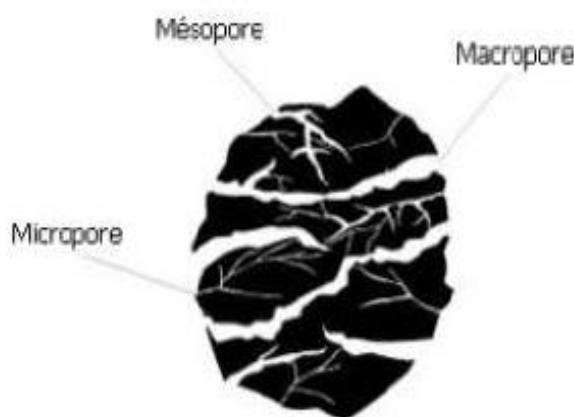


Figure III.4: Représentation schématique des différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macro-pores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif.

Les méso-pores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption.

8-2- La surface spécifique [13]:

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules.

Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure III.5).

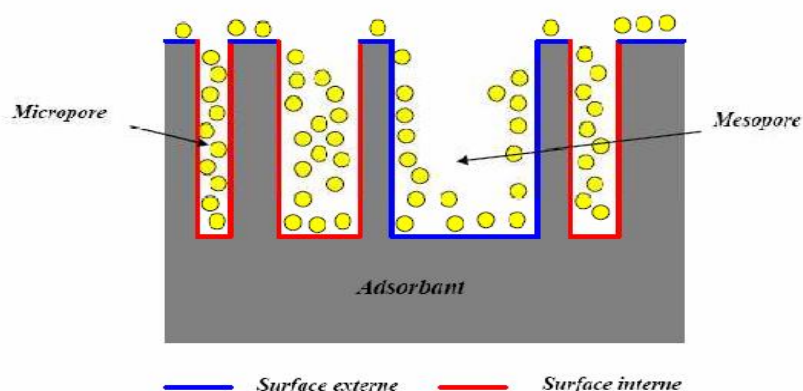


Figure III.5: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micro-pores.

La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des méso-pores et des macro-pores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore.

9- Utilisations du charbon actif [14]:

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

- ✚ Traitement des eaux potables et résiduaires.
- ✚ Purification de produits industriels.
- ✚ Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
- ✚ Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- ✚ Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.

Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées.

Les études faites sur l'utilisation du charbon actif comme support bactérien montrent que :

- Les charbons actifs possèdent une texture idéale pour le développement bactérien.
- Le charbon actif n'a pas un rôle bactérien sélectif, en effet plusieurs sortes de bactéries sont observées, généralement des bactéries ciliées.
- Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries.
- Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries.

9-1- Utilisation de CAP et CAG:

- Charbon actif en poudre (CAP):

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajoutée continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [15].

- Charbon actif en grain (CAG):

L'utilisation du charbon actif en grain à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon actif en poudre, malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micropolluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques [16].

10- Principaux types d'adsorbants [16]:

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau (III.1).

Tableau III.1: Caractéristiques des adsorbants utilisés dans l'industrie.

Adsorbant	Surface spécifique (m^2/g)	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 actives	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

Références du chapitre III:

- [1] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne 2010.
- [2] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur, Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730,(2003),p1-8.
- [3] 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).
- [4] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO_2 / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1(2007).
- [5] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).
- [6] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.
- [7] S. Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.
- [8] G. Grévillet, « traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux », Laboratoire des sciences du génie chimique, Paris, 2004
- [9] 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).
- [10] ZUE MVE Mexent, Élimination des ions $\text{Mn}(\text{II})$ des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette. Thèse pour obtenir le grade de MASTER de Université des Sciences et Techniques de Masuku. Ch.1 2012.
- [11] <http://www.chemviron.eu/fr/produits/charbon-actif/>
- [12] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- [13] S. Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.
- [14] Lenntech, « Traitement de l'eau et de l'air », 2004.
- [15] Cyril et Gomella, « Traitement des eaux publiques industrielles et privées », Edition Eyrolles, Paris 1978.
- [16] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.



Chapitre IV



Partie Expérimentale

Chapitre IV : Partie Expérimentale

1. Introduction:

Ce chapitre est réalisé au laboratoire pédagogique de filière génie des procédés dans l'université Hamma Lakhder à El Oued, nous avons fait une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un grand rôle sur l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur le charbon actif commerciale.

2. Adsorbats et Adsorbant:

- Adsorbats:

L'adsorbats étudiés est Le bleu de méthylène (BM) qui est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications, Sa structure chimique et ses caractéristiques sont représentée sur la Figure (IV.1) et dans le Tableau (IV.1) respectivement.

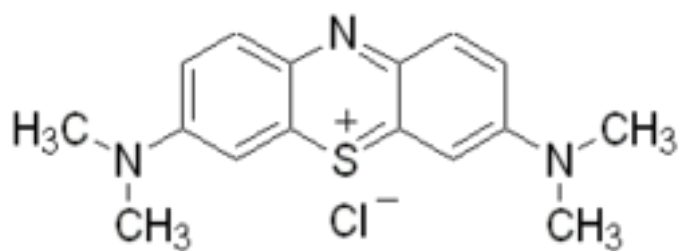


Figure IV.1: Structures chimiques bleu de méthylène

Tableau IV.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.

Nom Usuel	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	$319.86 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	Elevée
λ_{max}(nm)	664
PKa	3.8

- Adsorbant:

L'adsorbant utilisé est le charbon actif commercial TE 80 :

Tableau IV.2: Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif commercial.

Propriétés de charbon actif utilisées	
Masse molaire g/mole	12.011
Chlore (Cl)	0,01%
Sulfate(SO ₂)	0,01%
Métaux lourds et plomb(Pb)	0,005%
Pureté minimale%	99

3. Les produits utilisez:

1. Bleu de méthylène.
2. Charbon actif en poudre.
3. Eau distillée.
4. Hydroxyde de sodium (NaOH).
5. Chlorhydrique (HCl).

4. Matériels et appareillages:**4.1. Matériels:**

- Fiole jaugée (1L).
- Bécher (1L).
- 10 Béchers (100ml).
- Pipette graduée.
- Verre de montre.
- Balances analytique type "Kern".
- Tubes (5ml).

4.2. Les appareillages :

* Spectres d'absorption en UV- visible:

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché .



Figure IV.2: Spectrophotomètre UV visible.

* pH-mètre:

Nous utilisons ce dispositif pour mesurer l'acidité de la solution après l'augmentation ou la diminution pour confirmer l'effet de ce facteur dans l'étude expérimentale.



Figure IV.3: pH- mètre.

*** Centrifugeuse:**

Nous utilisons ce dispositif pour le processus de séparation de la solution liquide composée de "bleu de méthylène, eau" et " charbon actif ".



Figure IV.4: Centrifugeuse.

*** Agitateur magnétique chauffant:**

Ce dispositif permet de mélanger ou de mélanger particulièrement rapidement à une température particulière que nous contrôlons.



Figure IV.5: Agitateur magnétique chauffant.

5. Méthodologie [1]:

- La loi de Beer – Lambert:

$$DO = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \times l \times C \dots \dots \dots (IV.1)$$

- ❖ D_O : densité optique .
- ❖ I et I_0 : intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.
- ❖ l : épaisseur de la cellule de référence (cm).
- ❖ C : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mole/l).
- ❖ ε : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mole cm).
- **La capacité d'adsorption** du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_t = (c_0 - c_e) * \frac{v}{m} \dots \dots \dots (IV.2)$$

- ❖ q_t : La quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).
- ❖ c_0 : La concentration initiale en colorant (mg/l).
- ❖ c_e : La concentration en colorant à l'instant t (mg/l).
- ❖ v : Le volume de la solution (ml).
- ❖ m : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

- **Le rendement d'élimination du bleu de méthylène:**

Ou encore par la détermination du taux d'élimination du colorant, noté **R** et exprimé en pourcentage(%), il est défini par :

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} * 100 \dots \dots \dots (IV.3)$$

Où :

- ❖ C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/l).
- ❖ C_e : Concentration du colorant à l'instant t (mg/l).

6. Les étapes pratiques de l'application:

6.1. Préparation de solution mère le bleu de méthylène:

1. A l'aide d'une balance analytique et spatule, on pèse 100 mg du BM.
2. On met cette quantité de BM dans une fiole jaugée (1 litre).
3. On ajoute l'eau distillé avec l'agitation jusqu'à le trait de jauge.

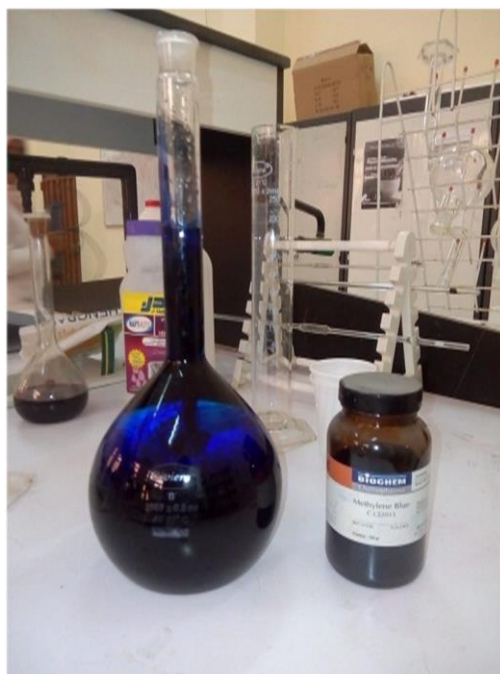


Figure IV.6: solution mère du bleu de méthylène.

6.2. Les effets de certain paramètre sur l'adsorption du BM :

✓ Effet de la masse d'adsorbant:

Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption suivant les étapes suivantes:

- On prépare 7 échantillons d'une solution de BM de concentration 100 mg/l et un volume de 50 ml, avec différentes masses de charbon actif (10 mg ; 20 mg ; 30 mg ; 40 mg ; 50 mg ; 60 mg ; 70 mg), sous une agitation magnétique 350 tr/min et la température ambiante pendant 3 heures, le pH des solutions mesuré égal à 6,47.
- Après la séparation par centrifugeuse le filtrat est analysé par le spectrophotomètre UV visible.

✓ Cinétique d'adsorption (temps de contact) :

- Pour définir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif nous mettons 6 béchers de 100 ml, chaque bécher Contient la masse idéale de charbon actif que nous avons obtenue de l'expérience précédente et 50 ml du bleu de méthylène de concentration 100 mg/l et pH= 6,47, sous une agitation magnétique 350 tr/min et la température ambiante. On mesure l'absorbance de la solution pour des différents temps (30 min; 60 min ; 90 min ; 120 min ; 150 ; 180 min).

✓ L'effet de la concentration de l'adsorbat (BM):

- Nous étudions l'effet de la concentration de l'adsorbat sur l'adsorption.
- On prépare 6 échantillons d'une solution de BM de concentration (20 mg / l ; 40 mg / l ; 60 mg / l ; 80 mg / l ; 100 mg / l ; 120 mg / l) et un volume de 50 ml ; pH= 6,47 ; sous une agitation magnétique 350 tr/min et la température ambiante.
- La masse de charbon actif et temps de contact des expériences précédentes.
- A la fin de la réaction On mesure l'absorbance de la solution pour les différentes concentrations.

✓ L'effet de la vitesse d'agitation :

- Pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène d'adsorption nous préparons 6 échantillons d'une solution de BM, un volume de 50 ml, sous une différente vitesse d'agitation (150tr/min; 250tr/min; 350tr/min; 450tr/min; 550 tr/min; 650 tr/min), pH= 6,47. Les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible.
- La masse de charbon actif et temps de contact et la concentration des Expériences passées.

✓ L'effet de la température :

- Pour étudier l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption nous préparons 5 échantillons d'une solution de BM et un volume de 50 ml, chaque échantillon est réalisé sous une température différente à l'autre (25 °C ; 35 °C ; 45 °C ; 55 °C ; 65 °C), pH= 6,47.
- La masse de charbon actif, temps de contact, la concentration et la vitesse d'agitation des expériences passées.
- Les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible.

✓ L'effet de pH :

- Pour étudier l'effet de pH sur le phénomène d'adsorption nous préparons 6 échantillons d'une solution de BM, un volume de 50 ml, chaque échantillon est réalisé sous un pH différent à l'autre (4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9).
- La masse de charbon actif, temps de contact, la concentration, la vitesse d'agitation et la température des expériences passées.
- Les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible.

7. Résultats et discussion:

- Traçage de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène:

Les absorbances des solutions de bleu de méthylène précédemment préparées sont mesurées à 664 nm. Le tableau (IV. 3) illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure (IV. 7).

Tableau IV.3: Résultats de l'analyse spectrophotométrique des solutions de bleu de méthylène.

Numéro de la solution	1	2	3	4	5	6
Volume solution mère	2.5	5	7.5	10	12.5	15
Volume H ₂ O	47.5	45	42.5	40	37.5	35
Concentration (mg/l)	5	10	15	20	25	30
Absorbance	0.667	0.759	0.869	0.981	1.078	1.168

$$R^2=0.99835$$

$$Y = 0.56887 + 0.02017x$$

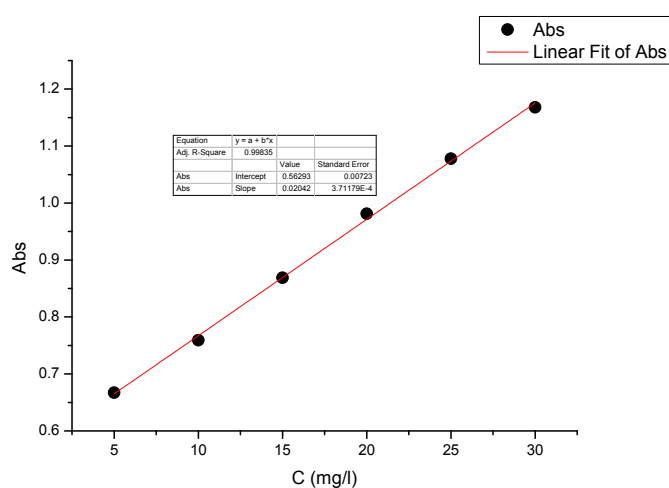


Figure IV.7: La courbe d'étalonnage.

- **Effet de la masse :**

Le tableau (IV. 4) et la figure (IV. 8) représentent les résultats sur l'effet de la masse sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau IV.4: Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

m (mg)	10	20	30	40	50	60	70
Do	1.582	1.132	0.887	0.634	0.633	0.632	0.634
Ce	50.230	27.919	15.772	3.229	3.179	3.130	3.229
Qe	248.85	180.203	140.38	120.964	96.821	80.725	69.122
R (%)	49.77	72.081	84.228	96.771	96.821	96.87	96.771

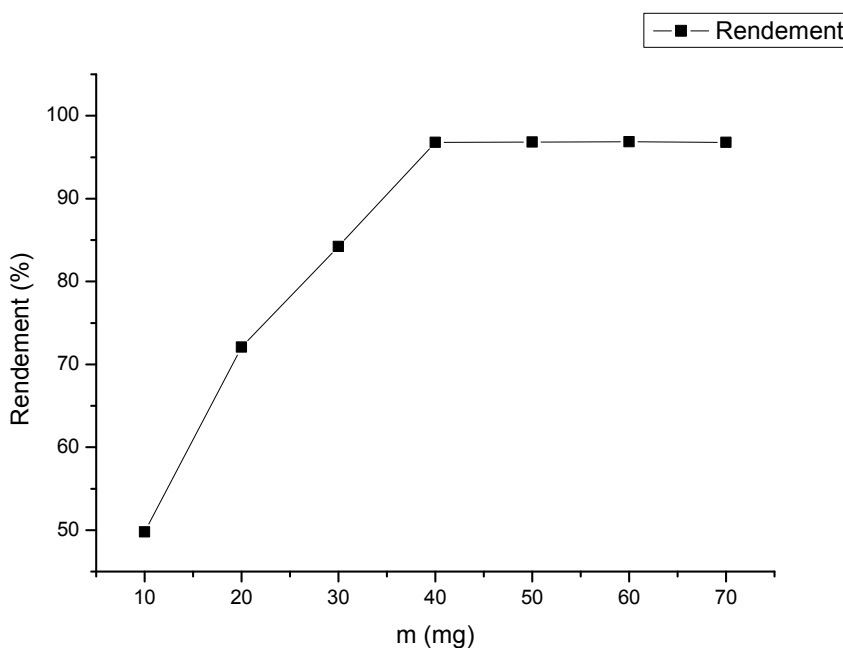


Figure IV.8: Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

Le tableau (IV. 4) nous donne la quantité du BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. Ce tableau montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des BM augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. L'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec

l'augmentation de la dose d'adsorbant, La courbes de la Figure (IV.10) montre que le pourcentage d'élimination des BM est pratiquement (96.77 %) pour les charbons actifs, et la masse de charbon actif qui sera prise en compte dans les études ultérieures sera 40 mg.

- **Cinétique d'adsorption (temps de contact) :**

Le tableau (IV.5), et la figure (IV.9), représentent les résultats sur l'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau IV.5: Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P.

t (min)	30	60	90	120	150	180
Do	1.628	1.297	0.896	0.707	0.659	0.644
Ce	52.510	36.010	16.219	6.848	4.469	3.725
Qe	59.363	79.988	104.726	116.44	119.414	120.344

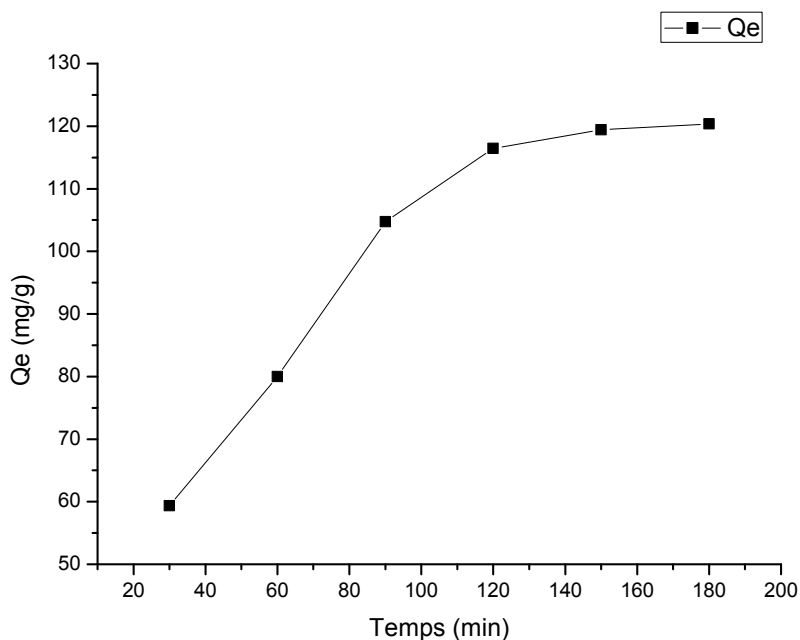


Figure IV.9: Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P.

Noter que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène est rapide et augmente au fur et à mesure avec l'augmentation du temps de contact. , Où le temps d'équilibre exact est obtenu à partir de 150 minutes. Au-dessus de cette valeur, la quantité absorbée reste constante jusqu'à 180 minutes d'interaction. Dans le reste de notre étude, nous allons travailler avec un temps de contact: 150 minutes.

- **L'isotherme d'adsorption :**

Le tableau (IV.6), et la figure (IV.10), représentent les résultats sur l'effet de la concentration du bleu de méthylène sur le phénomène d'adsorption.

Tableau IV.6: L'isotherme d'adsorption du BM sur le C.A.P.

C (mg/l)	20	40	60	80	100	120
Do	0.588	0.644	0.874	0.986	1.06	1.189
Ce	0.948	3.729	15.128	20.681	24.350	30.745
Qe	23.815	45.339	56.09	74.149	94.563	111.569

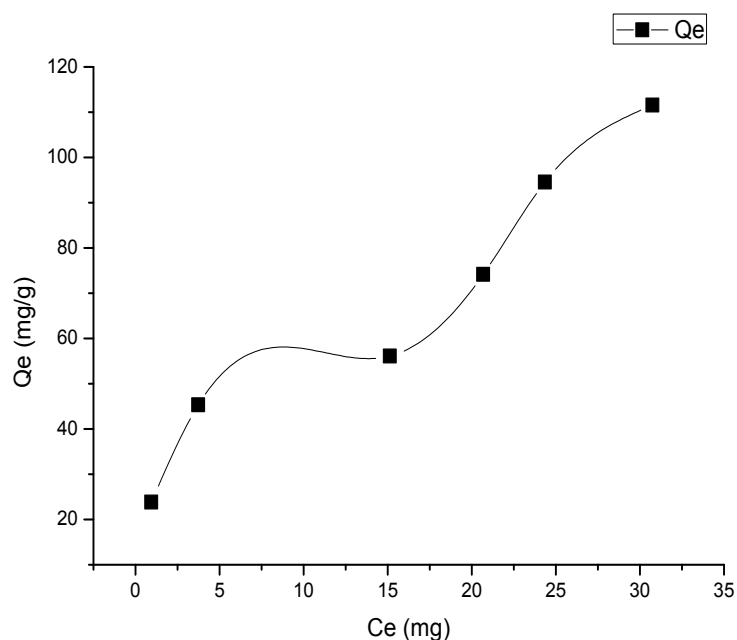


Figure IV.10: L'isotherme d'adsorption du BM sur le C.A.P.

Les résultats présentés dans la figure (IV. 12) montré que l'isotherme d'adsorption de BM est de type IV , selon la classification de Gilles et Coll .

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.

- **Effet de la vitesse d'agitation :**

Le tableau (IV.7), et la figure (IV.11), représentent les résultats sur l'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau IV.7: Influence de l'agitation sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

Vt (tr/min)	150	250	350	450	550	650
Do	1.254	1.208	1.156	1.074	1.122	1.177
Ce	33.968	31.687	29.109	25.044	27.423	30.15
Qe	82.54	85.391	88.614	93.695	90.721	87.313

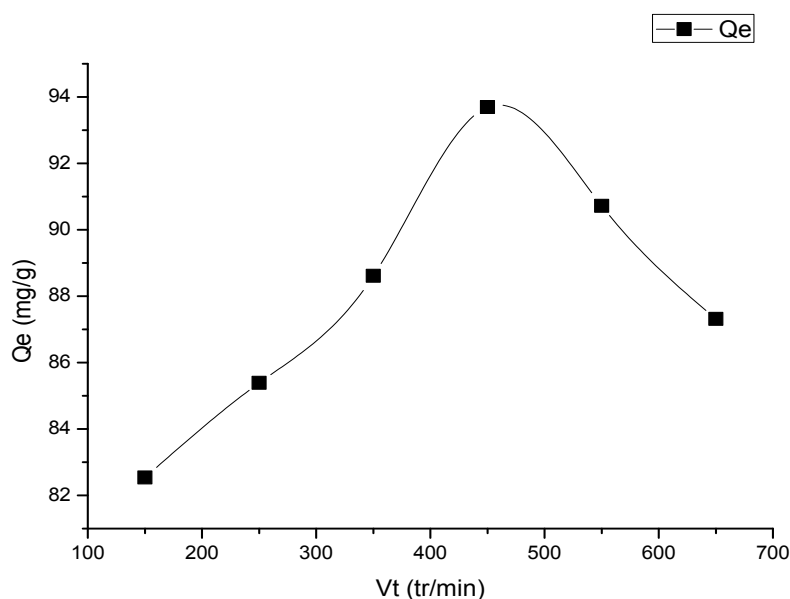


Figure IV.11: Influence de l'agitation sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

La meilleure vitesse de déplacement pour une bonne adsorption est de 450 tr / min, à faible vitesse d'agitation, l'adsorption est minimale, en raison de la propagation interne qui ralentit l'adsorption.

D'autre part, les vitesses élevées, favorisés le phénomène inverse de l'adsorption qui est le phénomène de désorption.

Nous avons donc choisi la vitesse appropriée est de 450 tr / min.

- Effet de la température :

Le tableau (IV. 8) et la figure (IV. 12) représentent les résultats sur l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau IV.8: Influence du la température sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

T (°C)	25	35	45	55	65
Do	0.592	0.597	0.618	0.664	0.706
Ce	1.147	1.395	2.436	4.716	6.799
Qe	123.566	123.256	121.955	119.105	116.501

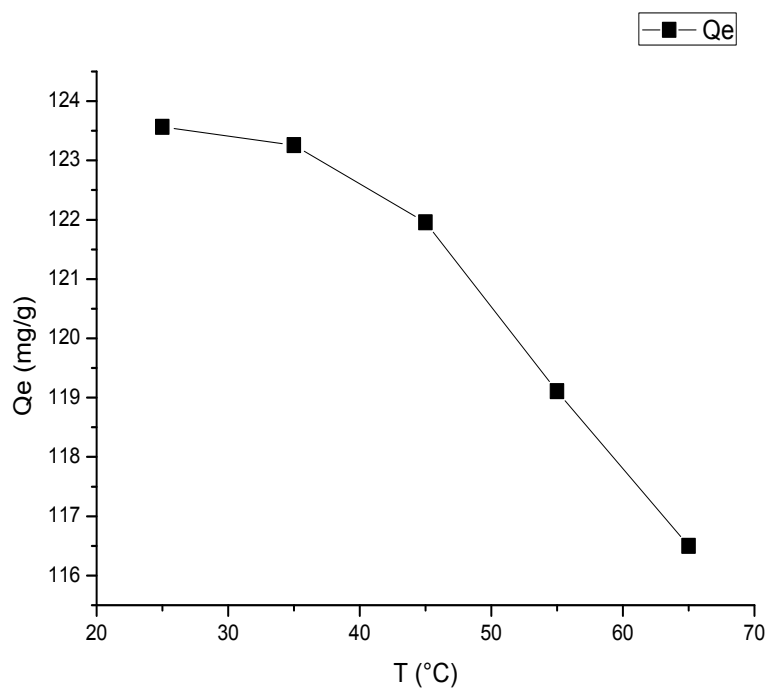


Figure IV.12: Influence de la température sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption[2]. on peut interpréter aussi cette diminution dans la quantité adsorbée par le phénomène inverse de l'adsorption c'est le phénomène de désorption, qui commence à partir d'une température égale à 35 °C. Cette propriété est importante pour la régénération du charbon actif.

Donc La température appropriée est la même température ambiante, qui est de 25 degrés selon l'expérience. la plus grande quantité adsorbée à l'instant était de 25⁰C.

- Effet de pH :

Le tableau (IV. 9) et la figure (IV.13) représentent les résultats sur l'effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau IV.9: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

pH	4	5	6	7	8	9
Do	0.881	0.775	0.664	0.588	0.572	0.598
Ce	15.475	10.22	4.716	0.948	0.155	1.444
Qe	105.656	112.225	119.105	123.815	124.806	123.195

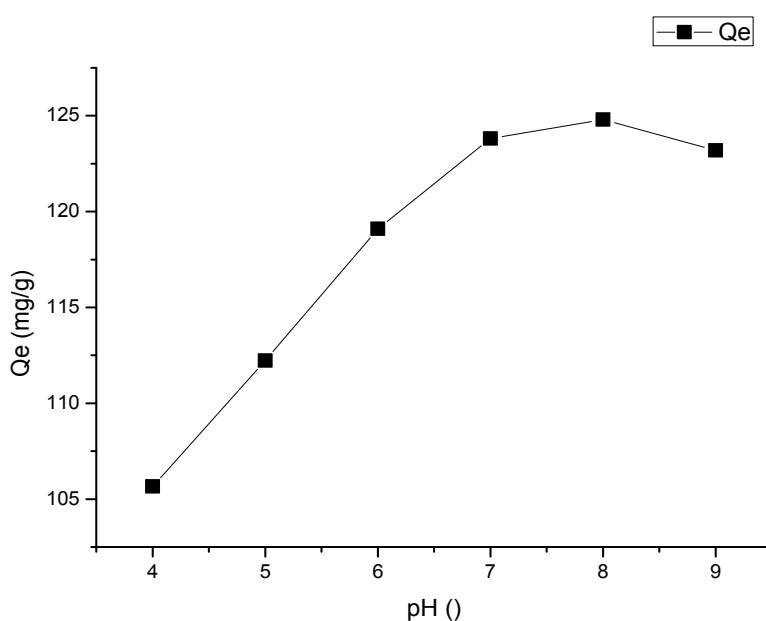


Figure IV.13: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

L'effet du changement de pH sur la quantité adsorbée a été étudié en changeant le pH de 4 à 9 des données et graphiques obtenus.

Nous observons une augmentation significative du rendement d'adsorption dans la gamme de pH étudiée jusqu'à la valeur pH égal à 8.

Nous concluons donc que la disponibilité des sites destinés à la réparation des colorants anioniques est basée sur le pH.

Le nombre de sites actifs chargés négativement augmente, en raison de l'attraction de l'électricité statique entre le colorant chargé négativement et la surface du matériau absorbant chargé positivement. La raison du choix de ces valeurs de pH pour étudier leur effet était que l'adsorption du bleu de méthylène était la plus élevée lorsqu'on augmentait le pH d'environ deux degrés. Le pH optimal a été estimé à 8.

8. Modélisation les résultats :

8.1. Modélisation des cinétiques :

- Le modèle de pseudo-premier ordre(PPO) [3]:

L'expression est donnée par Lagergren:

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \dots \dots \dots (IV.4)$$

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

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [4].

Le modèle du pseudo-premier ordre	K_1	0.03
	R^2	0.91931
	q_e	9.78

$$R^2=0.91931$$

$$Y=2.28-0.03X$$

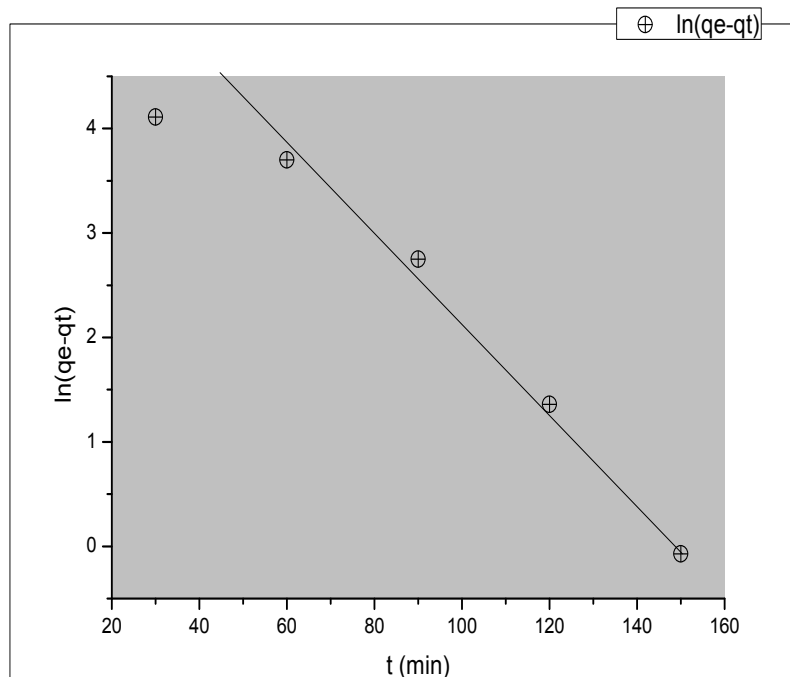


Figure IV.14: Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.
Le modèle de pseudo-premier ordre.

- **Le modèle pseudo-second ordre(PSO) [5]:**

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

$$1/q_t = 1/K_2 \cdot q_e^2 + (1/q_e) \cdot t \dots \dots \dots (IV.5)$$

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

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

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

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

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

t : temps de contact en (min).

Le modèle pseudo-second ordre	K_2	0.0001
	$q_e(\text{mg/g})$	153.85
	R^2	0.98527

$$R^2=0.98527$$

$$Y=0.3133+0.00638X$$

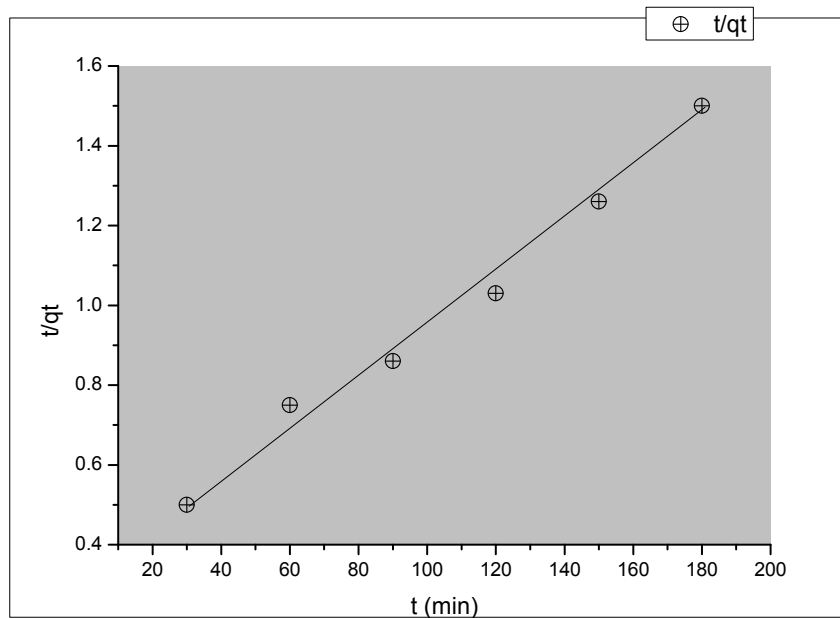


Figure IV.15: Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.
Le modèle pseudo-second ordre.

- **Modèle d'Elovich[6]:**

Elle peut être exprimée par:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \dots \dots \dots (IV. 6)$$

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min) et β : la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que ($\alpha\beta t=1$) et que ($q_t=0$ à $t=0$), donc on obtient :

On trace $q_t = f(\ln t)$ on peut déterminer les valeurs de α et β .

Le modèle d'Elovich	A	12.61
	β	37.125
	R^2	0.95799

$$R^2=0.95799$$

$$Y=-66.89+37.125X$$

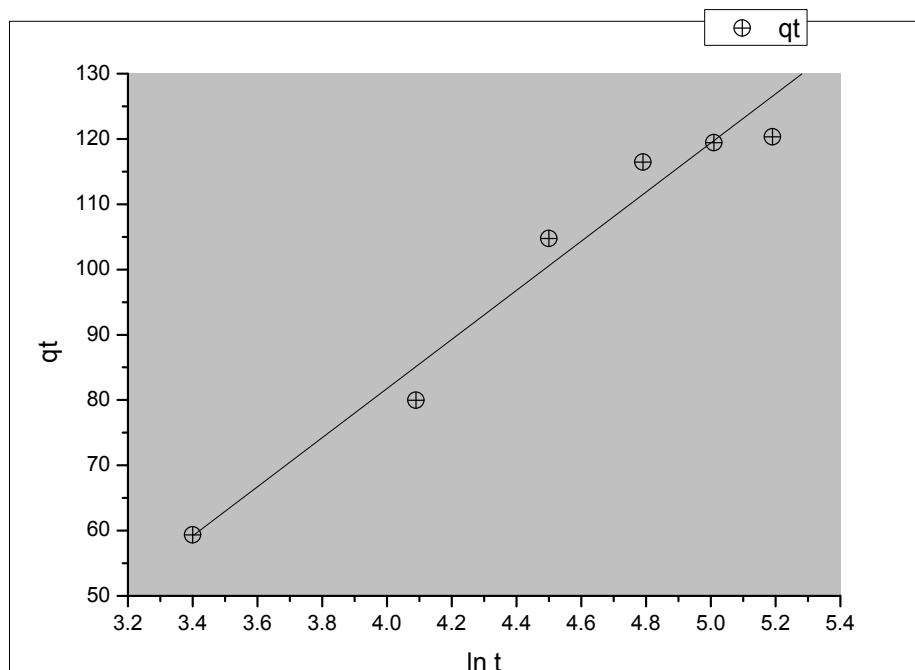


Figure IV.16: Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.
Le modèle d'Elovich.

- **Le modèle de diffusion intra-particule:**

Les molécules du BM sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intra-particulaire à cause de la porosité des charbons actifs. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux :

- 1) Transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe),
- 2) Pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intra-particule, dans les pores).
- 3) Adsorption de la molécule sur la surface interne de pore [7].

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des deux colorants on utilise l'équation de Weber et Morris [8]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + c \dots \dots \dots (IV.7)$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

c : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante.

K_i : la constante de diffusion intra-particule ($\text{mg/gmin}^{1/2}$)[9].

Si on trace q_t en fonction de $t^{1/2}$ on peut déterminer la constant k_i et l'épaisseur de la couche limite C .

Le modèle de La diffusion intra-particulaire	K_1	19.013
	R^2	0.91037

$$R^2=0.91037$$

$$Y=19.01276+8.19293X$$

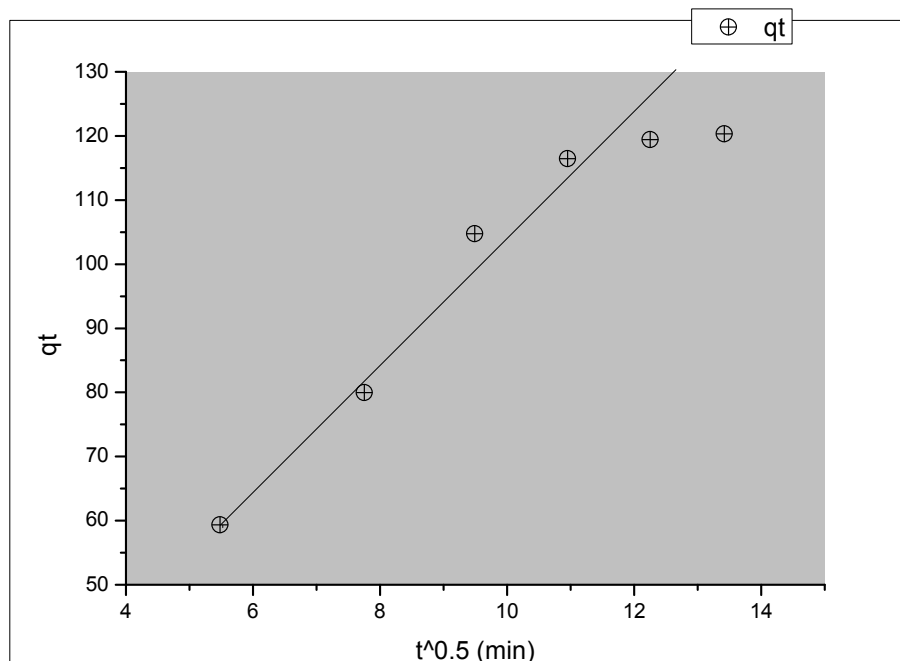


Figure IV.17: Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

Le modèle de la diffusion intra-particulaire.

◆ **Conclusion:**

Pseudo-Second Ordre est le meilleur modèle pour étudier la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif.

Parce que ce modèle dépend d'une plus longue période de temps qui entraîne une adsorption proche ou complète de l'élément absorbant.

Et expérimentalement à partir de la courbe, il existe une corrélation entre la quantité d'adsorbant et les périodes de temps.

8.2. Modélisation des isothermes:

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les trois modèles les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich et Temkin.

- Modèle de Langmuir [10]:

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{K_1 \times qm} \times \frac{1}{C_e} \dots \dots \dots (IV.8)$$

Avec:

- q: quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant - capacité d'adsorption - (mg/g).
- q_m : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g).
- C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l).
- K_1 : la constante de Langmuir.

Modèle de Langmuir	K_l	2.365
	q_m	86.207
	R^2	0.93021

$$R^2=0.93021$$

$$Y=0.0116+0.02743X$$

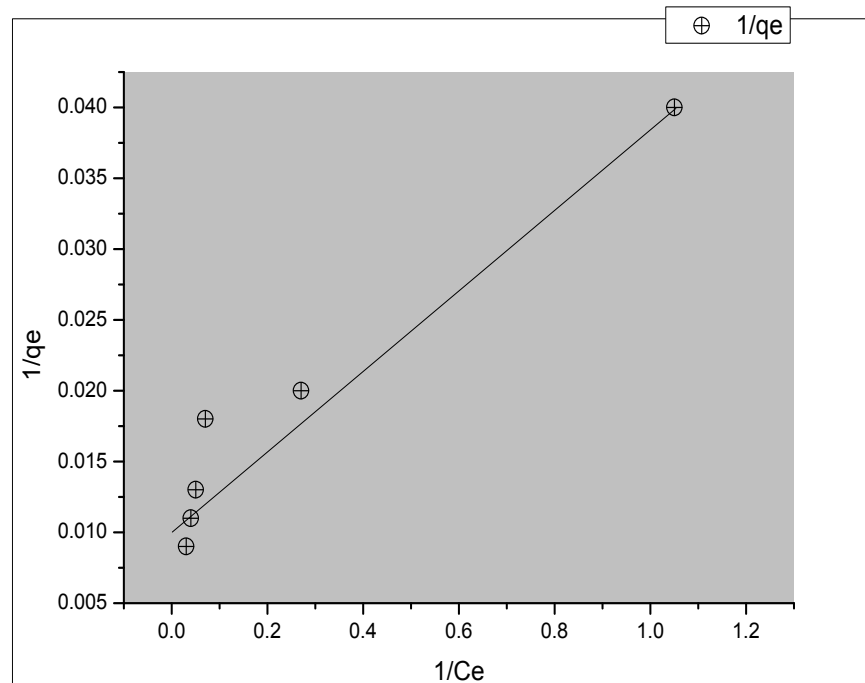


Figure IV.18: Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

Modèle de Langmuir.

- **Modèle de Freundlich[11]:**

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes.

$$\ln q_e = \ln K_f \times \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (IV. 9)$$

Avec :

- q_e : quantité adsorbée par gramme du solide.
- C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.
- K_f et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

Modèle de Freundlich	K_f	24.404
	n_f	2.518
	R^2	0.91141

$$R^2=0.91141$$

$$Y=3.19464+0.39721X$$

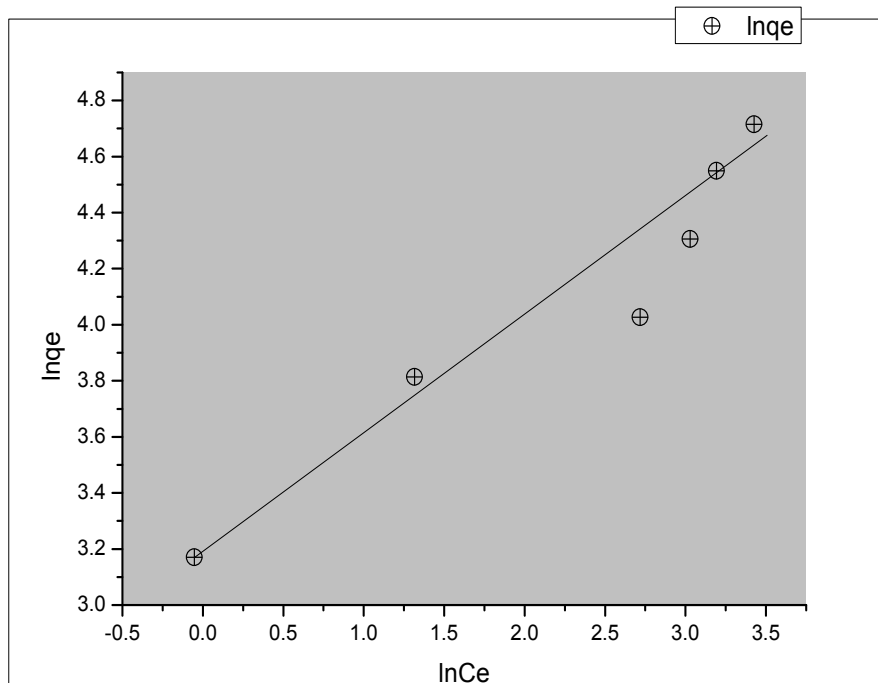


Figure IV.19: Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

Modèle de Freundlich.

- **Modèle de Temkin[11]:**

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \times \ln(K_T \times C_e) \dots \dots \dots (IV.10)$$

Avec :

- q_e : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g) .
- C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).
- R : constante universelle des gaz parfaits (J/mol. K).
- T : température absolue (K) .
- b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol/g.mg)
- K_T : constante d'équilibre (L/mg)

Modèle de Temkin	RT/b _T	21.41
	K _T	2.424
	R ²	0.76219

$$R^2=0.76219$$

$$Y=18.95652+21.41X$$

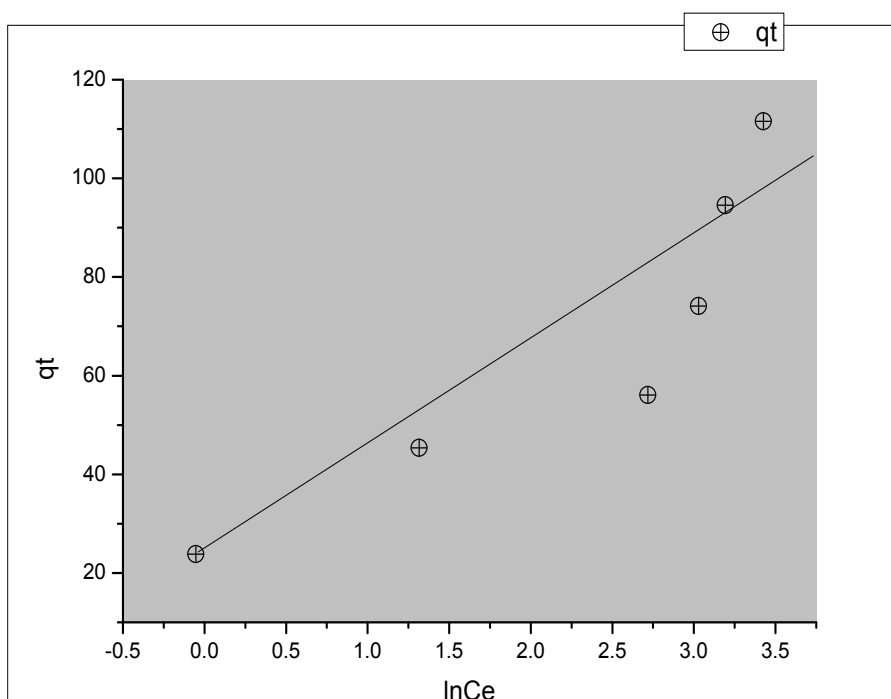


Figure IV. 20: Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

Modèle de Temkin.

◆ Conclusion:

Langmuir est le meilleur modèle pour étudier l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif.

C'est parce que ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'adsorbant.

Ainsi, la formation d'une monocouche à la surface de l'absorbant donne un meilleur résultat que les autres modèles.

Et expérimentalement à partir de la courbe, il existe une corrélation entre la quantité d'adsorbant et la concentration à l'équilibre.

Références du chapitreIV:

- [1] L.Med.Lamin ; C.Smail ; L.Smail ; Dépollution par charbon actif d'une eau contaminée par bleu de méthylène . Master. Université Hamma Lakhdar - El oued – 2017,p30-33.
- [2] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide», Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [3] S. Langergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe. Kungligasuenska, vetenskapsakademiens Hanalinger, 24 (1898)1-39.
- [4] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon(2009).
- [5] Y. S. HO, G. Mckay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 (1998)115-154.
- [6] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa, YueDuana. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. Water Research, 40 (2006) 735-743.
- [7] J .Ma, F. Yu, LZhou, L. Jin, M.X. Yang, J.S. Luan, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W.Yuan, J.H. Chen. Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. Appl. Mater. Interfaces 4 (2012) 5749-5760.
- [8] W.J. Weber, J.C. Morris. Kinetic of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Div.ASCE 89 (1963).31-59.
- [9] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Chemosphere, 61(2005).492-501.
- [10] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserieht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, J. Colloid. Inter. Sci., 308 (2007).191-199.
- [11] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211- 212 (2012).310-317.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Grâce à notre étude appliquée dans le laboratoire, nous avons constaté que le charbon actif est efficace et considéré comme l'un des meilleurs adsorbants dans le domaine de la lutte contre la pollution de l'eau.

L'étude a inclus plusieurs effets variables sur le charbon actif et la substance adsorbée qui est le bleu de méthylène, afin de déterminer les meilleurs résultats et les plus idéaux pour l'adsorption complète et pour la purification de l'eau contaminée en colorants.

Les résultats de ces effets sont:

- La masse idéale du charbon actif pour une meilleure adsorption est 40 mg.
- Le temps de contact pour une absorption le plus complet est de 150 minutes
- La meilleure vitesse d'agitation était de 450 tr / min, ce qui permet un plus grand contact de surface entre les particules de la solution et les atomes de charbon actifs.
- La température affectant l'adsorption et qui a un rôle positif est de 25 degrés.
- L'influence du pH, les résultats étaient meilleurs pour un pH = 8, qui est supérieur à celui de la solution de bleu de méthylène (pH=6,47).

Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation cinétique et celle de l'isotherme, pour connaître les meilleurs modèles qui étaient :

- pour le modèle pseudo-second ordre a été le meilleur pour la modélisation cinétique.
- pour, pour l'isotherme c'était le modèle de Langmuir.

En définitive on peut conclure que le charbon actif est une substance efficace dans l'adsorption de bleu de méthylène dissout dans les solutions aqueuses et on peut l'utiliser dans le domaine de la lutte contre la pollution de l'eau.

RESUME

Grâce à l'étude pratique sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif, plusieurs effets ont été appliqués à savoir " la masse du charbon actif, le temps de contact, la concentration, vitesse de l'agitation, la température et le pH du milieu".

La valeur optimale de la meilleure adsorption expérimentale pour chaque effet a été déterminée par des valeurs multiples appliquées à chaque expérience, Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation cinétique et celle de l'isotherme, le modèle pseudo-second ordre a été le meilleur pour la modélisation cinétique, pour l'isotherme c'était le modèle de Langmuir.

Le type de charbon actif commerciale étudié est une substance efficace dans l'adsorption des colorants et dans la lutte contre la pollution de l'eau.

Mots clés : adsorption; bleu de méthylène; charbon actif; pollution de l'eau.

ABSTRACT

Through the applied study on methylene blue adsorption by active carbon, several effects were applied " active carbon mass, contact time, concentration, speed of stirring - temperature - pH.

The results were modeling on two models: kinetics and isotherms; the pseudo-second order was the best for kinetics, and the isotherms was The Langmuir better than others.

Conclusion is active carbon is an effective substance in adsorption of dyes and fights against water pollution.

Keywords: adsorption; methylene blue; active carbon; water pollution.