

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université « Abbas Laghrour » - Khenchela

Faculté des Sciences et Technologies

Département Génie Industriel



N° de série :

Mémoire de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie des Procédés de
l'environnement

Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon actif

Réalisé par :

- DJAMAI Soufiane
- MAAROUF Mohamed Amine

Dirigé par : Dr. HEZIL Naouel

Membres de jury :

Dr. Touati Amina

Pr. Benounis Messaoud

Dr. HEZIL Naouel

Présenté le : 30/06/2022

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant pour son guide et sa protection.

Je tiens tout particulièrement à exprimer mes sincères remerciements au

Dr. Naouel Hezil qui a dirigé ce travail.

Je remercie par ailleurs l'ensemble des membres du jury de vouloir accepter, d'examiner ce travail et

d'assister à la soutenance de ce mémoire :

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à

l'aboutissement de mon projet.

Dédicace

Grace à dieu tout puissant, Je dédie ce modeste travail :

A mes parents qui tiennent une place immense dans mon cour.

A tout les amis (M Amine, N Yassine, D Omar).

A ma belle-famille (Rabie, Fares, AbdElhadi).

A ma belle encadreur HEZIL Naouel

DJ. SOUFIANE

Dédicace

C'est tout simplement que Je dédie ce modeste travail ...

À MES CHERS PARENTS

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,

À celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est Sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à **ma mère ... je t'aime.**

A **mon père**, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner laide et à me protéger merci et encore un grand **MERCI.**

Que Dieu, vous procure santé, Bonheur et longue vie.

À mes chers grands-parents.

À Mes CHERS :

MA SŒUR SARA ET MON FRERE IYED

À Mes CHERS :

ONCLES et TANTES

À LA FAMILLE MAAROUF

À Mes CHERS AMIS

À notre chère professeur **HEZIL Naouel**

À L'équipe **USM-BOUHMAMA**

À tous les enseignants qui ont participé a notre formation.

À tous **les collègues** de la promotion.

Une spéciale dédicace à **C.ASMA.**

M. MED A M I N E

الملخص

يعد تلوث المياه من التصريفات الصناعية مشكلة خطيرة في العديد من البلدان. يمكن أن يتسبب هذا التلوث في آثار ضارة على البيئة. للحد من الآثار الضارة لهذه الملوثات ، يتم تنفيذ العديد من عمليات معالجة مياه الصرف الصحي ، ولا سيما فيزيائي - كيميائي ، ولا سيما تقنية الامتزاز. تتكون الدراسة الحالية من استخدام الكربون المنشط في عملية الامتزاز ، لمعالجة التصريفات الملونة ذات المنشأ الصناعي. تم إجراء الاختبارات على صبغة الميثيلين الأزرق (BM) وهي صبغة كاتيونية ، وقد أظهرت إزالة ملحوظة من الدقائق العشر الأولى. تمت دراسة تأثير العوامل التجريبية المختلفة: كتلة المادة الماصة ، ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة. تظهر دراسة متساوي الحرارة أن نموذج Freundlich يصف بشكل جيد عملية امتزاز MB على الكربون المنشط.

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف ، الكربون النشط ، الامتزاز ، التصريف الملون ، الميثيلين الأزرق ، متساوي الحرارة.

Résumé

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment Physico-chimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. La présente étude consiste à utiliser un charbon actif dans un procédé d'adsorption, pour traiter des rejets colorés d'origine industrielle. Les essais ont été réalisés sur le Bleu de Méthylène (BM) qui est un colorant cationique, ils ont montré une élimination remarquable dès les dix premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudiée : masse d'adsorbant, pH et température. L'étude de l'isotherme montre que le modèle de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du BM sur le charbon actif.

Mot clés : eaux usées, charbon actif, adsorption, rejets colorés, Bleu de Méthylène, isothermes.

Abstract

Water pollution from industrial waste water is a serious problem in many countries. This pollution can cause adverse effects on the environment. To reduce the harmful effects of these pollutants, several methods for waste water treatment, especially physico-chemical are implemented, in particular, the technique of adsorption. The present study is to use activated carbon in an adsorption process, to treat colored discharges from industrial sources. The tests were performed on the Methylene Blue which is a cationic dye, they showed a remarkable elimination in the first ten minutes. The influences of various experimental parameters were

studied: adsorbent mass, pH and temperature. The study of the isotherm shows that the Freundlich model describes the process of adsorption of MB on the activated carbon **Keywords :** Waste water, activated carbon, adsorption, colored discharges, Methylene Blue, isotherms

Liste des tableaux

Liste des tableaux

	Titre	Page
Tableau I.1	Identification et propriétés chimiques et physiques de BM	10
Tableau II.1	Principales différences entre la physisorption et la Chimisorption	17
Tableau III.1	Répartition des pores d'un adsorbant	30
Tableau IV.1	Tamisage des fractions de charbon actif	34
Tableau IV.2	Valeurs des constantes de Langmuir pour l'adsorption de BM	46
Tableau IV.3	Valeurs des constantes de Freundlich pour l'adsorption de BM	49
Tableau IV.4	valeurs des constantes de Temkin	52

Liste des figures

Liste des Figures

	Titre	Page
Figure I.1	Structure chimique du bleu de méthylène	10
Figure I.2	Structure du bleu de méthylène	10
Figure II.1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	14
Figure II.2	Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain	18
Figure II.3	Classification des isothermes d'adsorption	22
Figure III.1	Représentation d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructures du charbon actif (b)	29
Figure III.2	Une feuille de graphène	29
Figure III.3	Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif	30
Figure IV.1	Histogramme de la distribution granulométrique de charbon actif	35
Figure IV.2	Dispositif expérimental de l'adsorption	36
Figure IV.3	L'adsorption de BM sur le charbon actif	36
Figure IV.4	La centrifugation du mélange de BM et charbon actif	37
Figure IV.5	Dosage spectrophotométrique de la solution de BM	38
Figure IV.6	Courbe d'étalonnage de BM	39
Figure IV.7	Optimisation de la masse de charbon actif	39

Figure IV.8	Cinétique d'adsorption de BM sur le charbon actif	40
Figure IV.9	Isotherme d'adsorption de BM à 25°C	41
Figure IV.10	Isotherme d'adsorption de BM sur charbon actif à 25°C, 35°C et 45°C	43
Figure IV.11	Isothermes d'adsorption de BM sur charbon actif à pH:4 et pH:11	43
Figure IV.12	Isotherme de Langmuir à 25°C	44
Figure IV.13	Isotherme de Langmuir à 35°C	45
Figure IV.14	Isotherme de Langmuir à 45°C	45
Figure IV.15	Isotherme de Langmuir à pH=4	45
Figure IV.16	Isotherme de Langmuir à pH=11	46
Figure IV.17	Isotherme de Freundlich à 25°C	47
Figure IV.18	Isotherme de Freundlich à 35°C	47
Figure IV.19	Isotherme de Freundlich à 45°C	48
Figure IV.20	Isotherme de Freundlich à pH=4	48
Figure IV.21	Isotherme de Freundlich à pH=11	48
Figure IV.22	Isotherme de Temkin à 25°C	50
Figure IV.23	Isotherme de Temkin à 35°C	50
Figure IV.24	Isotherme de Temkin à 45°C	50
Figure IV.25	Isotherme de Temkin à pH=4	51
Figure IV.26	Isotherme de Temkin à pH=4	51

Liste des abréviations

Abréviations

CA : *Charbon actif*

BM : *Bleu de Methylene*

Co : *concentrations initiales (mg.L^{-1})*

Ce : **concentration** *d'équilibre (mg.L^{-1})*

Q_m : *capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)*

K_L : *constante de l'équation de Langmuir (L.g^{-1})*

K_F : *constante de l'équation de Freundlich*

R² : *coefficients de corrélation*

R : *constante des gaz parfaits ($8.3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)*

K₀ : *constante d'équilibre*

ΔQ : *Variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)*

Sommaire

Sommaire

Titres	Pages
REMERCIEMENTS	
DEDICACE	
RESUMES	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : la pollution de l'eau	
Introduction	2
I.1 la pollution des eaux	2
I.1.1 Les sources de la pollution des eaux	2
I.1.2 Paramètres de pollution des eaux	3
I.2 L'origine de matières colorantes	5
I.3 La toxicité des colorants	5
I.4 L'utilisation des colorants	5
I.5. Classification chimique	6
I.5.1 Colorants azoïques	6
I.5.2 Colorants anthraquinoniques	6
I.5.3 Colorants du diphénylamine et du triphénylméthane	7
I.5.4 Colorants polyméthaniques	7
I.5.5 Colorants au soufre	7
I.5.6 Colorants d'alambic	8
I.5.7 Phtalocyanines	8
I.5.8 Colorants quinoléiques	8
I.5.9 Colorants indigoïdes	8

I.5.10 Colorants xanthènes

8

I.5.11 Colorants nitrés et nitrosés

9

9

I.6 Le bleu de méthylène	9
I.6.1 la structure chimique de BM	9
I.6.2 Toxicité du bleu de méthylène	11
I.7 Actions curatives: traitements des colorants	11

Chapitre II : l'adsorption

Introduction	14
II.1 Adsorption et phénomènes d'adsorption	14
II.2 Spécificité de l'adsorption	15
II.3 Types d'adsorption	15
II.3.1 L'adsorption physique (physisorption)	15
II.3.2 L'adsorption chimique (chimisorption)	16
II.4 Description du mécanisme d'adsorption	17
II.5 Les paramètres influençant l'adsorption	18
II.5.1 la température	19
II.5.2 le pH	19
II.5.3 Concentration	19
II.5.4 Surface spécifique	19
II.5.5 La nature de solvant	20
II.5.6 La nature de l'adsorbât	20
II.5.7 porosité	20
II.5.8 polarité	20
II.6 Les grands types d'adsorbants « physiques »	20
II.7 Les isothermes	21
II.8 Modélisation des isothermes d'adsorption	22
II.8.1 Isotherme de Langmuir	22
II.8.2 Isotherme de Freundlich	23
II.8.3 Isotherme de Temkin	24

Chapitre III : Le charbon actif	
Introduction	27
III.1 Préparation du charbon actif	27
III.1.1 La carbonisation (ou la pyrolyse)	27
III.2 Structure chimique à la surface du charbon actif	28
III.2.1 Microstructures du charbon actif	28
III.3 Propriétés de charbon actif CA	29
III.3.1 Le volume poreux et la taille des pores	29
III.4 Applications du charbon actif	31
Chapitre IV : partie expérimentale	
IV.1.1. Partie expérimentale	34
IV.1.2. Matériels et méthodes	34
IV.1.3. Analyse granulométrique	34
IV.2. Dispositif expérimental	35
IV.2.1. Montage	35
IV.2.2. Méthode d'analyse	36
IV.3 Adsorption de bleu de méthylène sur charbon actif	38
IV.3.1.1. Préparation de la solution mère étalon de bleu de méthylène à 100 mg L⁻¹	38
IV.3.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	38
IV.3.2.1. Optimisation de la masse de charbon actif	39
IV.3.2.2. Résultats et discussion	39
IV.3.3.1. Etude de la cinétique d'adsorption de BM	40
IV.3.3.2. Résultats et discussion	40
IV.3.4. Adsorption et Isothermes d'adsorption	41
IV.3.5.2. Résultats et discussion	41
IV.3.6.1. Influence de la température	42

IV.3.6.2.Résultats et discussion	42
IV.3.7.1.Influence de pH sur l'adsorption	42
IV.3.7.2.Résultats et discussion	43
IV.4.Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statistique	43
IV.4.1.1.Modélisation de Langmuir	44
IV.4.1.2.Résultats et discussion	44
IV.4.2.1.Modélisation de Freundlich	44
IV.4.2.2.Résultats et discussion	46
IV.4.3.1.Isotherme de Temkin	47
IV.4.3.2.Résultats et discussion	49
CONCLUSION GENERALE	54
LISTE DES REFERENCES	56

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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 colorants synthétiques organiques utilisés en industrie textile sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux.

Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables.

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme. Parmi ceux-ci, les charbons actifs, « carbonés » à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatiles, la fixation de colorants et le traitement des gaz.

L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux. Notre étude s'inscrit dans ce même cadre, elle consiste à mettre au point des

INTRODUCTION GENERALE

techniques de décoloration des eaux peu coûteuses. La décoloration de la solution synthétique de Bleu de méthylène par adsorption sur charbon actif (CA)

Cette étude a pour objectif l'étude de pouvoir adsorbant de charbon actif vis-à-vis d'un colorant cationique (bleu de méthylène) à partir de solutions aqueuses.

Ce travail est organisé en quatre chapitres : Le premier chapitre est une revue bibliographique consacrée à la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement, le deuxième chapitre est consacré à la description de l'adsorption, ses types, les facteurs influents sur les cinétiques d'adsorption et les différentes isothermes d'adsorption.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les caractéristiques physicochimiques des graines de charbon actif et les différents processus de fabrication de cet adsorbant.

Le dernier chapitre comporte l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les grains de charbon actif commercial. L'influence de certains paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, le temps de contact, la température, la masse du solide, le pH du milieu a été étudiée. Nous allons également étudier et modéliser les isothermes d'adsorption.

Enfin, le mémoire est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

La pollution de l'eau

Introduction

L'eau disponible pour les humains, et aussi pour le reste de l'écosystème, représente moins de 1% du volume total d'eau douce sur terre. La qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants. Ainsi l'eau propre se raréfie dans de nombreuses régions du monde telles que l'Afrique du nord, l'Inde, les pays du Golf Persique [1].

I.1. la pollution des eaux

Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel. Celle-ci se définit comme une dégradation de la qualité des eaux [2] causée par les rejets issus de toute la surface du territoire et transmise au milieu aquatique de façon indirecte[3], ces déversements sont dus essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels, leur présence dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique et posent les problèmes les plus difficiles à résoudre, ils provoquent aussi des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes[2].

I.1.1. Les sources de la pollution des eaux

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états: solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux.

➤ 1a Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les $\frac{3}{4}$ des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères).

Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [3].

➤ **Source industrielle**

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels.

Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, ... [4].

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l [5].

➤ **Source agricole**

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [5]. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

➤ **Source naturelle**

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H_2CO_3 . On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient

légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [5].

➤ **Source microbiologique**

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [6].

I .1.2. Paramètres de pollution des eaux

➤ **Les matières en suspension (MES)**

Elles désignent toutes les matières organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau pour donner une eau trouble. Les MES diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [7].

➤ **Les sels minéraux**

Les sels minéraux représentent des polluants majeurs de par les masses mises en jeu ainsi que par leurs effets biologiques. Ils affectent la potabilité des eaux superficielles, même pour usages industriels si leur concentration est assez importante [7].

➤ **Les éléments nutritifs**

L'agriculture n'est pas la seule responsable des rejets dans l'environnement d'azote, de phosphates et d'autres éléments nutritifs bien que dans les pays développés, elle joue un rôle majeur à cet égard et est d'environ les 2/3 des rejets d'azotes dans les masses superficielles d'eau douce et de mer et d'environ 1/3 de phosphore [8].

L'azote est déjà présent en abondance dans la nature comme résidu de la vie des végétaux (humus du sol), des animaux (lisiers) et des hommes (rejets d'eaux usées industrielles ou domestiques). Il peut aussi être apporté par des engrais minéraux de synthèse. Les nitrites sont rarement présents dans les eaux de surface (moins de 1mg/l), mais leur présence peut être suspecte car elle est souvent liée à une détérioration microbiologique de l'eau. En revanche, les nitrates (stade final de l'oxydation de l'azote) sont beaucoup plus abondants.

Ils sont très solubles et peuvent s'infiltrer dans le sol et dans les eaux souterraines ou se déverser dans les cours d'eau par ruissellement. Les limites imposées en 2001 sont de 50 mg/L et de 0.1 à 0.5 mg/L pour les nitrates et nitrites, respectivement [9].

➤ **Les micro-organismes**

L'origine de la pollution microbiologique peut être au niveau de la ressource (eau brute, ouvrage de captage), mais elle peut être aussi dans le réseau ou dans les ouvrages de stockage. Aussi comme mentionné auparavant, au cours de son transport, l'eau peut subir des dégradations et notamment des contaminations microbiologiques. Ce sont, par exemple, les intrusions de pollutions extérieures par des retours d'eau ou des fuites, des phénomènes de corrosion ou de perméabilisations liés à la nature des matériaux [9].

➤ **Les matières colorantes**

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées [10].

En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques.

L'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.

I.2. L'origine de matières colorantes

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel: plantes, animaux et minéraux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en générale.

Les matières colorantes modifient la transparence et l'éclairement du milieu; l'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies [7].

I.3. La toxicité des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines. Selon EPA, (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [11].

I.4. L'utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application suivants:

- Textiles 60%
- Papiers 10%
- Matières plastiques et élastomères 10%
- Cuire et fourrures 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [10].

I.5. Classification chimique

Les colorants peuvent être classifiés en colorants basiques, colorants acides, colorants réactifs, colorants directs, colorants azoïques, colorants de mordant, colorants de cuve, colorants de dispersion et colorants de soufre, [12] où les dérivés azoïques sont la classe principale des colorants qui sont employés dans l'industrie aujourd'hui. [13] Ils sont caractérisés par la fonction azoïque ($-N=N-$) et considérés en tant que des colorants toxiques qui peuvent causer des dégâts à l'environnement et des effets nocifs et cancérigènes pour l'homme et l'animal.

I.5.1. Les Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. Le groupement chromophore ($-N=N-$) [14]. Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les diazoïques et les poly azoïques. Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques.

Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [15,16]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [16]. Or

ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [17].

I.5.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [18].

I.5.3. Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille.

I.5.4. Les colorants polyméthaniques

Un exemple important de colorant polyméthanique pour lequel le groupe chromophore est ($-CH=$) ou ($-CR=$).

I.5.5. Colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium.

Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [18].

I.5.6. Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau.

La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [19].

I.5.7. Phtalocyanines

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments colorants ne sont pas résistants au chlore [18].

I.5.8. Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [19]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

I.5.9. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes

sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [20]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même.

I.5.10. Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [21,22].

I.5.11. Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

I .6. Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, 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 [23].

I .6.1. La structure chimique de BM

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

La formule développée du bleu de méthylène est représentée dans la figure ci dessous.

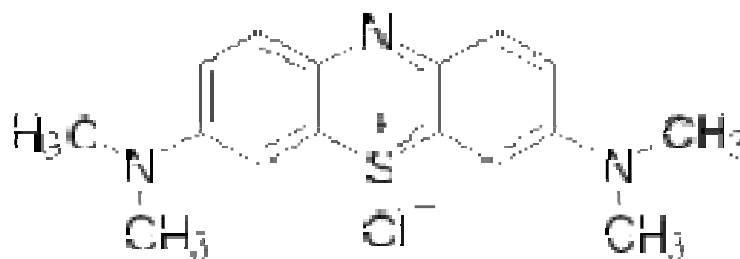


Figure I.1 : Structure chimique du bleu de méthylène

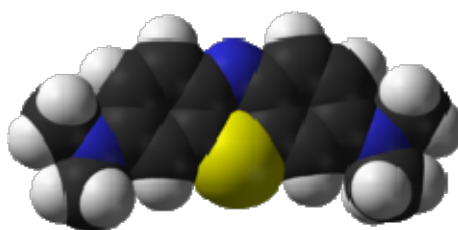


Figure I.2 : Structure du bleu de méthylène

Le tableau suivant présente les propriétés chimiques et physiques de bleu de méthylène

Tableau I.1: Identification et propriétés chimiques et physiques de BM

Identification	Propriétés chimiques	Propriétés physiques
<p>Nom UICPA : chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium</p> <p>Synonymes : Chlorure de méthylthioninium C.I. 52015 C.I. Basic Blue 9</p> <p>Apparence : cristaux bleu foncé</p>	<p>Formule brute : $C_{16}H_{18}ClN_3S$</p> <p>Masse molaire : 319,852 g/mol C 60,08 %, H 5,67 %, Cl 11,08 %, N 13,14 %, S 10,03 %</p>	<p>T° fusion : décomposition à $\approx 180\text{ }^{\circ}\text{C}$</p> <p>Solubilité : $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ eau à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ éthanol à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$</p>

I.6.2. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [24], dont la dose totale administré 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 [25].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [26] et les eaux [27]. L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [27,28];
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [27] et augmentation de la fréquence cardiaque [29];
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [28], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [27,29, 30].

I.7. Actions curatives: traitements des colorants [54]

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico-chimiques:

Traitement Physique qui comprend :

- ✓ les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- ✓ l'adsorption,
- ✓ l'osmose inverse, filtration,
- ✓ l'incinération.

Traitement Chimique et qui incluse l'utilisation de :

- ✓ l'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- ✓ la réduction par (Na₂S₂O₄),
- ✓ la méthode compleximétrique,
- ✓ l'échangeuse d'ions,
- ✓ les procédés d'oxydation avancée (POAs) (H₂O₂/UV, O₃/UV, TiO₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺ (Fe³⁺)/UV, H₂O₂/Fe²⁺).

Chapitre I : La pollution de l'eau

Biologique et qui compte :

- ✓ le traitement aérobique,
- ✓ le traitement anaérobique.

Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérives [31].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [32].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur charbon actif.

Chapitre II

L'adsorption

Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.1. Adsorption et phénomènes d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation des molécules sur la surface d'un solide). Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influence autant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. Ce phénomène peut se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. La fixation provient de l'établissement (entre le solide et les molécules), de liaisons de VANDER WAALS « liaison du type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40KJ/mole » [33].

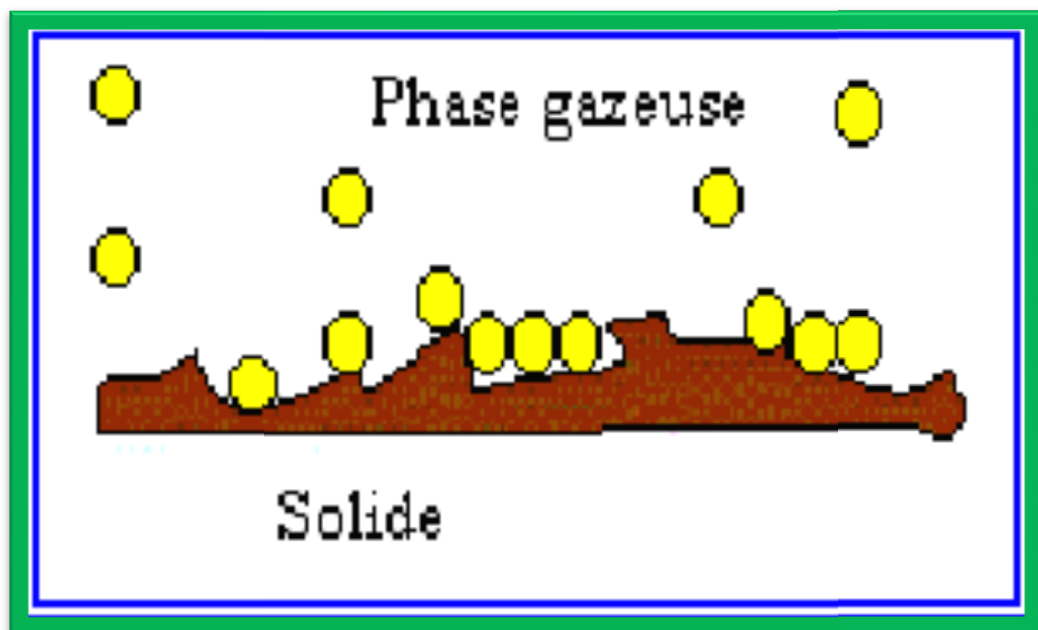


Figure II.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

II.2. Spécificité de l'adsorption :

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence. Il y a des solides qui possèdent des propriétés absorbantes vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées.

La question se pose donc de justifier cette spécificité, d'expliquer pourquoi un solide donné est susceptible d'adsorber certains corps plus que d'autre.

Pour répondre à cette question on se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du Soluté [38].

II.3. Types d'adsorption

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

- l'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.
- l'adsorption chimique ou chimie sorption ou encore adsorption activée.

II.3.1 L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées (forces intermoléculaires).

Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire.

Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface.

Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices. À l'équilibre, la tension de vapeur de la substance adsorbée est égale à la pression partielle de l'adsorbat dans la phase gazeuse en contact. Ainsi, en diminuant la pression du gaz ou en augmentant la température, on peut facilement désorber

le gaz. Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption

II 3.2 L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons .
- soit une liaison covalente.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. [34]

Le tableau (II.1) permet une comparaison rapide entre les deux phénomènes

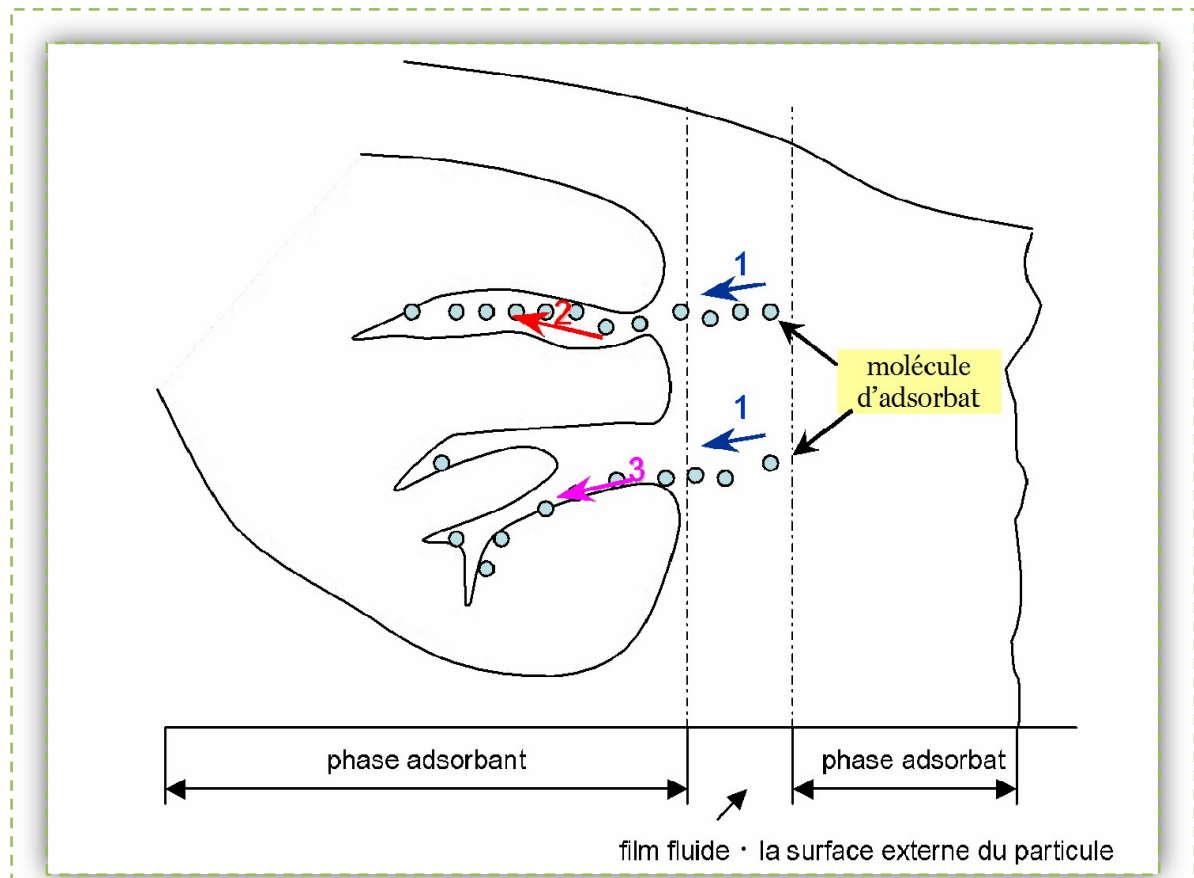
Chapitre II : L'adsorption

Tableau II.1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [35]

Propriétés	Adsorption Chimique Chimisorption	Adsorption Physique Physisorption
Nature des interactions	liaisons fortes (covalent ou ioniques)	liaison faibles (forces de van der Waals, dipôle-dipôle ou de dispersion)
Type des Interactions	chimique	physique
Saturation	Monocouche	Multicouche
Caractère de la surface	produisant une modification des molécules adsorbées (perturbant leurs structures électroniques)	n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.
Chaleur d'adsorption	entre 40 et 800 kJ.mol ⁻¹	entre 5 - 40 kJ.mol ⁻¹
Cinétique d'adsorption	lente, pouvant être catalysée	rapide, n'est pas un processus catalysé
Nature de l'adsorption	réversible (spécifique)	irréversible (non spécifique)
Température du processus	faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	diminue avec augmentation de la température
Energie	plus élevée	faible
Désorption	difficile	facile

II .4. Description du mécanisme d'adsorption [36]

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface, Ce processus se déroule en trois étapes (figure II.2) :



Figures II.2: Mécanisme de transport de l'adsorbant au sein d'un grain

- 1- diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules, le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant
- 2- diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores, elle dépend du gradient de concentration de soluté.
- 3- diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

II.5. Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbant (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...). [33]

II.5.1. la température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température. [38]

II.5.2. pH

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des H^+ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH élevés), la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle).

En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

- $pH < pH_{pzc}$: la charge de surface nette est positive.
- $pH > pH_{pzc}$: la charge de surface nette est négative. [39]

II.5.3. Concentration

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.

II.5.4. Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbât donné [40].

II.5.5. La nature de solvant

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension inter faciale solide-liquide et avec une approximation suffisante par la tension superficielle du solvant dans l'air que l'on utilise le plus souvent car l'eau ne possède que peu de données sur la tension inter faciale entre liquides et solides. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique. L'éluion ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau.

II.5.6. La nature de l'adsorbât

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire, grande est son adsorption sur une surface polaire, à toutes choses égales. De même moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. [33]

II.5.7. porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores, Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

II.5.8. polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire, l'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbures, dérivés chlorés et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux) .Elle par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine). [41]

II.6. Les grands types d'adsorbants « physiques » [40]

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

II.7. Les isothermes [34]

BRUNAUER à classe les isothermes d'adsorption en cinq types (figure II.3) généraux :

- **type 1** : c'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique ;

Remarque :

- p représenté la pression partielle ;
- P_0 la tension de vapeur du soluté;
- p/p_0 l'activité ou saturation relative du soluté.

- **type 2** : est appelé sigmoïde. La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie ;
- **type 3** : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tend vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat ;
- **type 4** : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités ;
- **type 5** : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

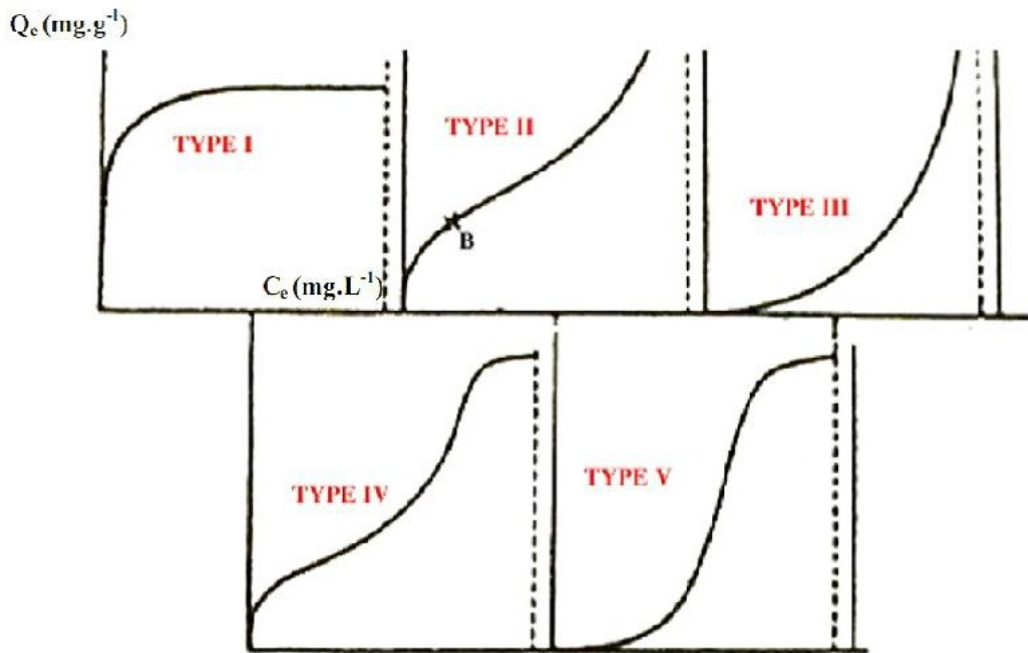


Figure II.3 : Classification des isothermes d'adsorption [37].

II.8 Modélisation des isothermes d'adsorption

En 1918, l'isotherme proposée repose sur les hypothèses suivantes [37]

- ✓ Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- ✓ Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- ✓ L'activité d'un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents.
- ✓ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par l'adsorbant.

II.8.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est proposée en 1918. C'est un modèle simple et largement utilisé.

L'équation de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [43]:

- on admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur le solide.
- l'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz.
- tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche [44].

Chapitre II : L'adsorption

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$= \frac{b (m)_0 \cdot C_e (x/m)}{1 + b C_e}$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

(x/m) ou Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

$(x/m)_0$ ou Q_{\max} : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

b : paramètre de Langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{b (m)_0} + \frac{C_e}{(x/m)_0}$$

L'équation obtenue est une droite de pente $1/(x/m)_0$ et d'ordonnée à l'origine $1/b (x/m)_0$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : $(x/m)_0$ et b .

Ce modèle peut présenter quatre types d'isothermes reliés aux divers modes de fixation du soluté sur le solide [45] :

- **Type S** : indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire;
- **Type L** : indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles;
- **Type H** : ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité ;
Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C** : ligne droite croissante, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant) ; concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

II.8.2 Isotherme de Freundlich

En 1926, FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution [46]

Chapitre II : L'adsorption

Elle repose sur l'équation empirique suivante:

$$\frac{x}{m} = KF C_e$$

Où :

x : nombre de grammes de substances adsorbées;

m : nombre de grammes de la substance adsorbante; (**x/m**): quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

C_e: concentration à l'équilibre en mg/l;

KF et **n** : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

Cette équation peut être décrite dans sa forme logarithmique :

$$\ln x/m = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

On obtient une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_F et n .

II.8.3 Isotherme de Temkin

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [47].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q}$$

θ représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation:

$$\theta = \frac{x/m}{x(m)_0}$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l)

K₀ : constante d'équilibre

ΔQ: Variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)

Chapitre II : L'adsorption

(x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g)

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$\left[\frac{x}{m} \right] = \left[\frac{x}{m} \right]_0 \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \left[\frac{x}{m} \right] \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e$$

Si on trace $(x/m) = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et Q .

Chapitre III

Le charbon actif

Introduction

Les charbons actifs (CA) sont des adsorbants couramment utilisés, depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [48]. Ils jouent un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. Ils sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse. La diversité des CA en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications. On estime que la consommation de charbons actifs commerciaux (CAC) dans le monde est d'environ 400 tonnes par an [49].

L'utilisation des CA en phase liquide représente 82% de la consommation totale. De nombreux secteurs d'applications sont concernés, à la fois pour traiter l'eau, l'air ou les gaz [48,50]

Les CAC sont des adsorbants à très large spectre, très efficaces pour adsorber la matière organique et la micro-pollution dissoute (organique ou inorganique). Par exemple, les CAC permettent d'éliminer la couleur, la pollution dissoute (pesticides, organohalogénés) ou non (hydrocarbures), les odeurs, le goût et le chlore présents dans les eaux, qu'elles soient potables, domestiques et/ou industrielles. Ces adsorbants sont aussi utilisés pour purifier l'air

ans des espaces clos (désodorisation), récupérer des solvants dans l'industrie chimique ou des métaux précieux (or, argent...) et d'autres composés inorganiques dans l'industrie hydro métallurgique.

III.1 Préparation du charbon actif

Le charbon actif peut être produit à partir de tout matériau, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe... La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important.

Le principe est de créer une structure rigide et poreuse: on calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une "activation" pour dégager un réseau de pores.

Deux étapes sont nécessaires lors de leur fabrication :

III.1.1. La carbonisation (ou la pyrolyse)

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées (matières organiques): les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 400 et 600°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [51]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant

Chapitre III : le charbon actif

éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [52], (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2/\text{g}$). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation

- **L'activation [53]**

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

- L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO_2 , ou encore d'un mélange de ces gaz.
- L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispense : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur.

III.2. Structure chimique à la surface du charbon actif

III.2.1. Microstructures du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène [54]. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuillets des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure III.1).

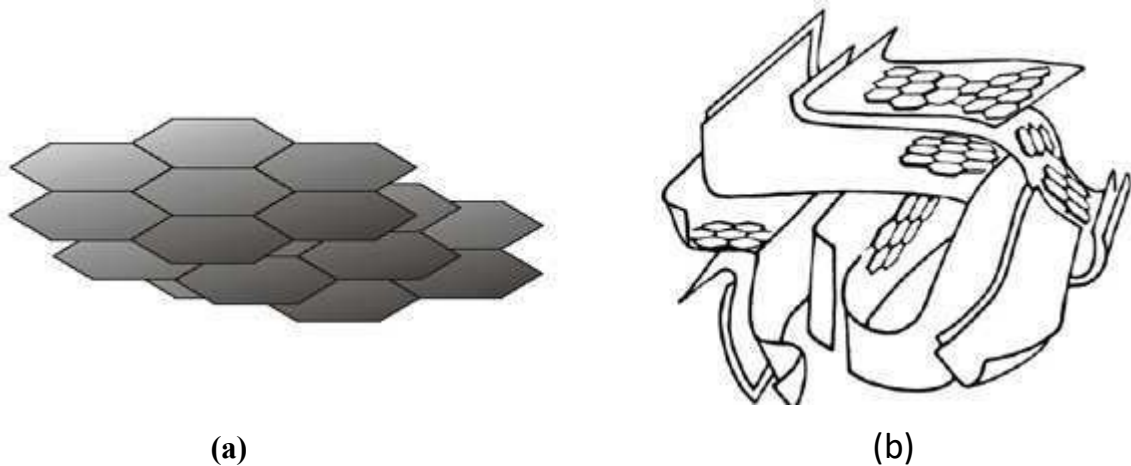


Figure III.1 : Représentation d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructures du charbon actif (b) [55]

III.2.2. Les fonctions de surfaces

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant (figure III.2).

Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution.

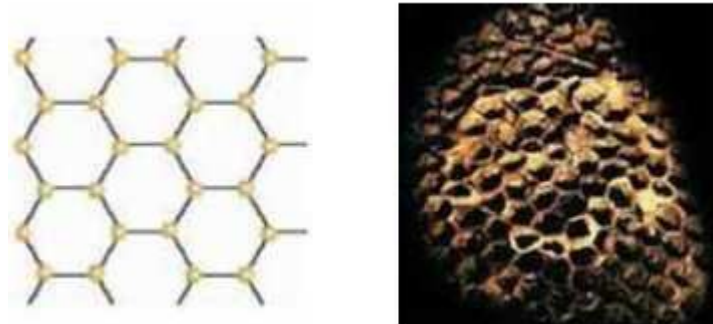


Figure III-2 : Une feuille de graphène.

III.3. Propriétés de charbon actif CA

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif :

III.3.1. Le volume poreux et la taille des pores

Les CA sont des matériaux carbonés poreux contenant une gamme élargie de tailles de pore

Chapitre III : le charbon actif

(Figure III.3). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores

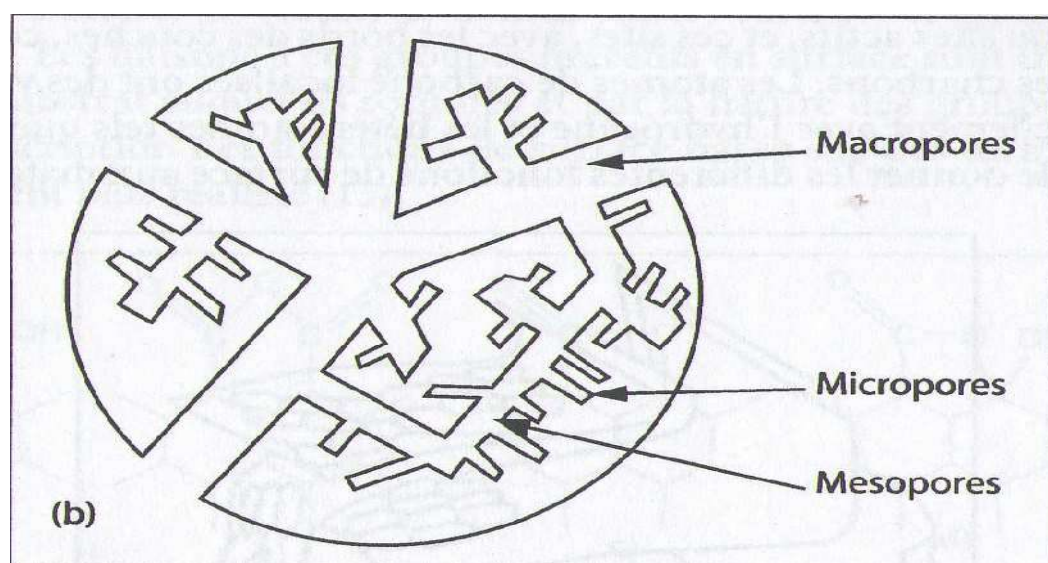


Figure III.3 : représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif, [56].

La gamme de porosité est usuellement décrite selon les définitions de l'IUPAC par trois domaines distincts [57] Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;

- ✓ Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopores ;
- ✓ Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif ; ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (tableau III.1). Le volume poreux total des charbons actifs est de $0,5$ à $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (50 à 70% en volume).

Tableau III.1 : Répartition des pores d'un adsorbant

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume des pores (cm^3/g)	Surface spécifique (m^2/g)
Micropore	< 2	0,2 - 0,6	400 – 900
Mésopore	2 – 50	0,02 - 0,1	20 – 70
macropore	> 50	0,2 - 0,8	0,5 – 2

III.4. Applications du charbon actif [59]

L'utilisation du charbon actif est diversifiée à 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.
- conditionnement d'air: le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- Filtres à cigarette: les charbons à base de ouille ou de noix de coco sont utilisés dans la fabrication du filtre à cigarette; ces derniers éliminent une partie des gazes toxiques contenus dans la fumée des cigarettes.
- Récupération des vapeurs d'essence: les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.

Chapitre III : le charbon actif

- Synthèse chimique et craquage catalytique: le charbon actif peut agir comme catalyseur ou comme support des catalyseurs à base de métaux précieux.
- Support bactérien: ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie aux traitements 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 [60].

Chapitre IV

Partie expérimentale

IV.1.1. Partie expérimentale

Dans cette partie nous avons étudié l'adsorption de bleu de méthylène noté BM sur du charbon actif commercialisé dans la phase aqueuse

IV.1.2. Matériels et méthodes

Le solide utilisé pour l'adsorption est un charbon actif commercial, en forme de grain.



IV.1.3. Analyse granulométrique :

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un solide divisé. La méthode granulométrique largement employée et peu coûteuse est le tamisage à sec. Cette technique consiste à diviser un solide pulvérulent en le faisant passer à travers des tamis de différentes mailles. Les particules les plus fines traversent le tamis mis en vibration (le passant), alors que les grosses particules sont retenues (le refus). Les fractions retenues sur chacun des tamis sont pesées pour déterminer la distribution granulométrique.

Les résultats de tamisages de 20 grammes de charbon actif sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.1 : Tamisage des fractions de charbon actif

ouverture de tamis (μm)	≥ 200	500	≥ 1000	3150
refus (g)	1,6	10,62	7,22	0,56
passant %	8	53,1	36,1	2,8

La courbe suivante représente la distribution granulométrique de charbon actif, les résultats montrent que le diamètre de plus de 50% de particules est inférieur à $500\mu\text{m}$.

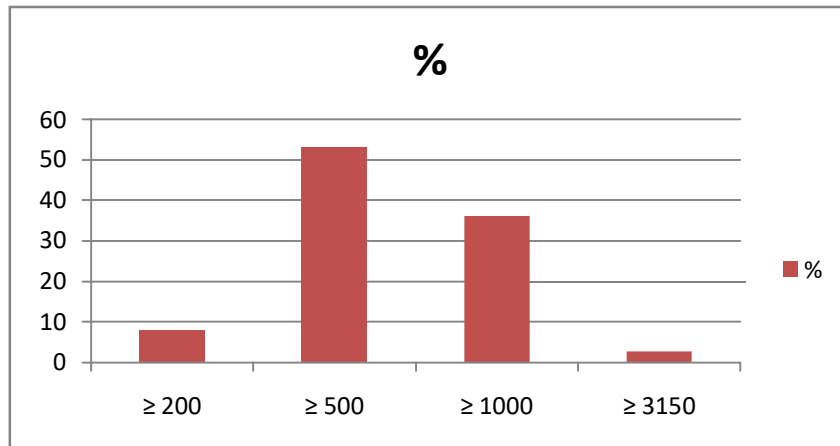


Figure IV.1: Histogramme de la distribution granulométrique de charbon actif

IV. 2. Dispositif expérimental

L'étude de l'adsorption de bleu de méthylène qu'on notera BM sur le charbon actif, et de l'influence des différents paramètres a été réalisée en utilisant le dispositif montré sur la figure IV.3 ci-dessous. Le système permet d'avoir un meilleur contact entre adsorbât- adsorbant. La température est maintenue constante durant toute l'expérience, en raison de son effet sur le phénomène d'adsorption.



Figure IV.2 : Dispositif expérimental de l'adsorption.

IV.2.1.Montage

Le montage comprend un bain thermostat dans lequel plongent des mélanges réactionnels (solutions colorées et l'adsorbant) contenus dans des erlenmeyers (figure IV.4). L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. On effectue des prélèvements de la solution que l'on place dans la centrifugeuse pour précipiter la suspension (figure IV.5)



Figure IV.3 : l'adsorption de BM sur le charbon actif



Figure IV.4 : la centrifugation du mélange de BM et charbon actif

IV.2.2. Méthode d'analyse

La détermination de la concentration de colorant est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert. Le spectromètre utilisé est un appareil (JENWAY 6305), à la longueur d'onde maximale (665nm) d'absorption figure IV.6).



Figure IV.5 : dosage spectrophotométrique de la solution de BM

IV.3. Adsorption de bleu de méthylène sur charbon actif

IV.3.1.1. Préparation de la solution mère étalon de bleu de méthylène à 100 mg L^{-1} :

On dissout 100mg de BM dans 1000 mL d'eau distillée. Le pH de cette solution est 6.53. Dans une série de fioles jaugées de 50 mL bouchées émeri et numérotées, on introduit successivement des concentrations différentes de BM.

IV.3.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution mère de BM, nous avons préparé les solutions standards de concentrations 2, 4, 6, 8 et 10 mg L^{-1} . Les solutions sont ensuite dosées par spectrométrie UV-VIS à 665nm. Le témoin est l'eau permutée

A partir de ces valeurs moyennes, nous avons tracé la courbe d'étalonnage (figure IV.7)

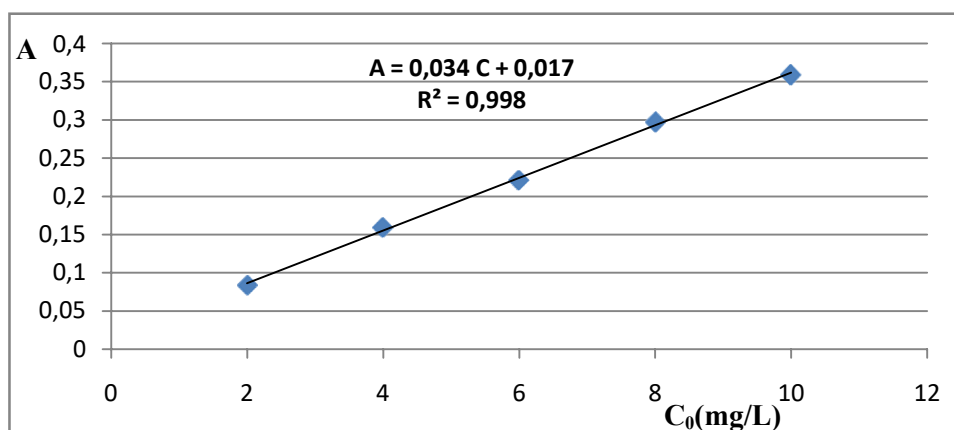


Figure IV.6 : courbe d'étalonnage de BM

L'allure de cette courbe semble être satisfaisante, le coefficient de corrélation est 0.998.

IV.3.2.1.Optimisation de la masse de charbon actif

Afin d'optimiser la masse de charbon actif pour l'élimination de BM, une étude a été effectuée avec différentes masses de solide variant de 0,1g jusqu'à 0,5g, avec une concentration constante de BM, le temps de contact est d'une heure.

IV.3.2.2.Résultats et discussion

La courbe représentant la variation de la concentration ($C_0 - C_e$) de BM en fonction de la masse de charbon actif est représentée sur la figure IV.8.

Où :

C_0, C_e : concentration initiale et d'équilibre de BM en [mg/L].

Nous constatons que 0,4g de solide est la quantité optimale.

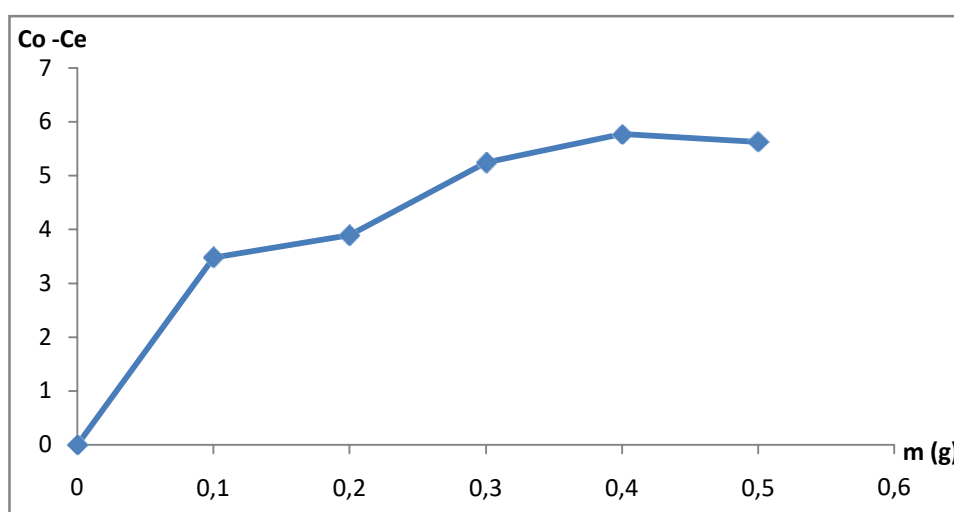


Figure IV.7 : optimisation de la masse de charbon actif

IV.3.3.1. Etude de la cinétique d'adsorption de BM

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbant fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbant.

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption de BM sur le charbon actif, nous avons mis en contact 50ml de solution de concentration 8 mg/L avec 0.4g de solide, la concentration de BM est dosée chaque 10 minutes.

IV.3.3.2. Résultats et discussion

Les différents résultats obtenus de la quantité adsorbée de BM en fonction du temps montrent (figure (IV.9)) que l'équilibre est rapidement atteint en moins de 30 minutes.

On constate que la courbe est celle de type I de Langmuir, elle permet de mettre en évidence deux zones :

- **La première partie révèle une adsorption rapide.**
- **La deuxième et dernière partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption de soluté est maximale. A ce niveau il y'a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et la cinétique devient relativement plus lente.**

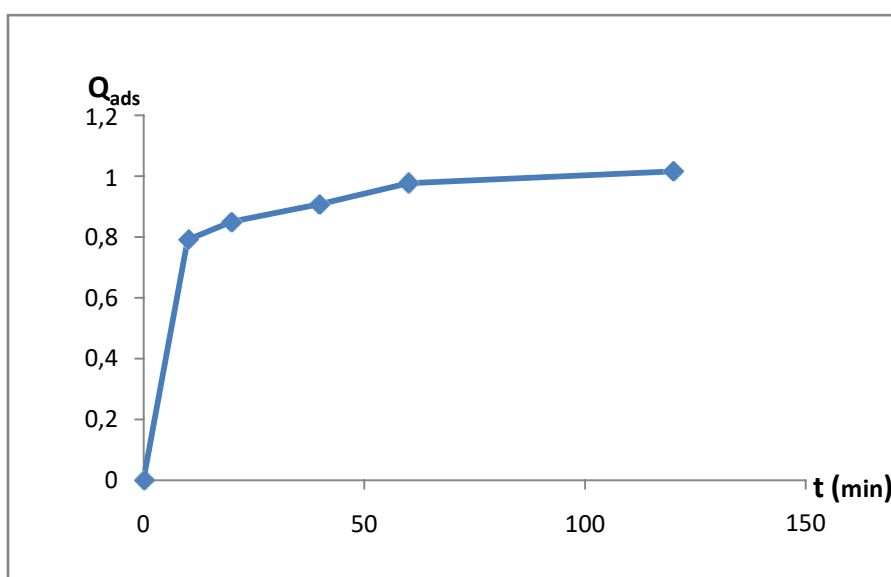


Figure IV.8: cinétique d'adsorption de BM sur le charbon actif

IV.3.4. Adsorption et Isothermes d'adsorption :

L'expérience d'adsorption consiste dans un premier temps à introduire pour une série de concentrations variant de 2mg.L^{-1} à 10mg.L^{-1} une masse de 0.4g de charbon actif. Le mélange est par la suite agité pendant une demi-heure.

Après agitation le surnageant est séparé de charbon par centrifugation pendant 15 minutes, est dosé par la suite par spectroscopie U.V à une longueur d'onde $\lambda=665\text{nm}$.

La quantité adsorbée est calculée par la méthode des restes :

$$q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Où :

C_0, C_e : concentration initiale et d'équilibre de BM en $[\text{mg/L}]$.

q_{ads} : quantité adsorbée en $[\text{mg/g}]$.

V : volume de la solution de BM en $[\text{L}]$.

m : masse de charbon actif en $[\text{g}]$.

Le tracé de $q_{\text{ads}} = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption.

IV.3.5.1. Adsorption de BM sur charbon actif à 25°C :

L'adsorption de BM sur le charbon actif (figure IV.10) a été réalisée en suivant le même protocole expérimental décrit auparavant.

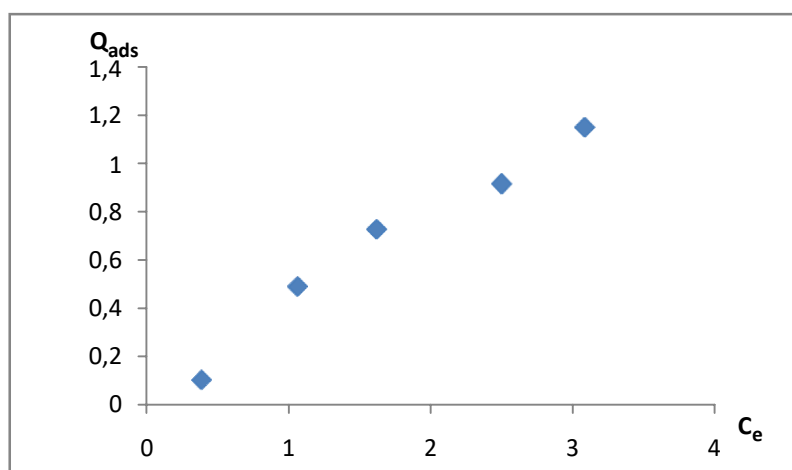


Figure IV.9: Isotherme d'adsorption de BM à 25°C

IV.3.5.2. Résultats et discussion

L'isotherme d'adsorption de BM à 25°C (La figure IV.10) est de type I de Langmuir, elle révèle une forte adsorption de BM ; la quantité adsorbée augmente rapidement et fortement pour atteindre une valeur maximale égale à 1,15mg/g.

Cette adsorption résulte en premier lieu des interactions électrostatiques entre les molécules de BM et les sites actifs trouvés à la surface de charbon actif.

IV.3.6.1. Influence de la température :

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption de BM, les expériences d'adsorption ont été menées à plusieurs températures (25°C, 35°C et 45°C), en travaillant dans les mêmes conditions.

IV.3.6.2. Résultats et discussion

Les isothermes (figure IV.11) présentent les mêmes caractéristiques, une modification de 10°C de température ne provoque pas de modification du mécanisme d'adsorption.

L'augmentation de la température à 45°C est accompagnée d'une diminution considérable de la quantité adsorbée, soit 1,15mg/g à 25°C a diminuée à 0,52mg/g à 45°C.

L'augmentation de la température provoque une forte agitation moléculaire ce qui empêche la stabilité des interactions entre le soluté et la surface du solide.

Comme on peut le constater toute élévation de la température induit une diminution de la quantité adsorbée, cette isotherme obéit donc aux lois physiques générales qui décrivent les phénomènes d'adsorption.

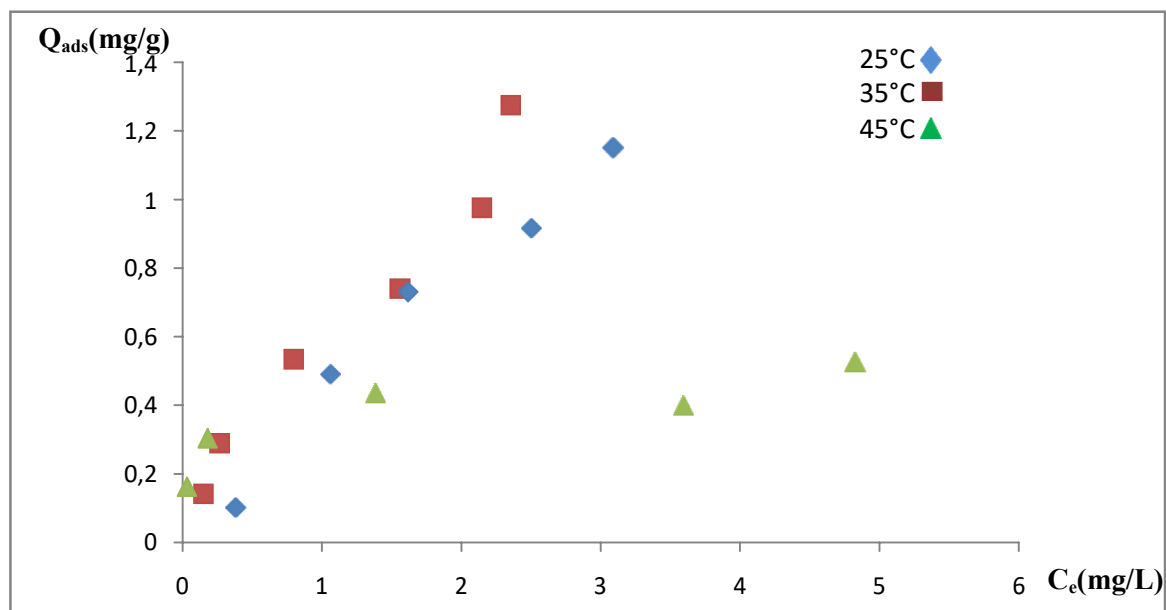


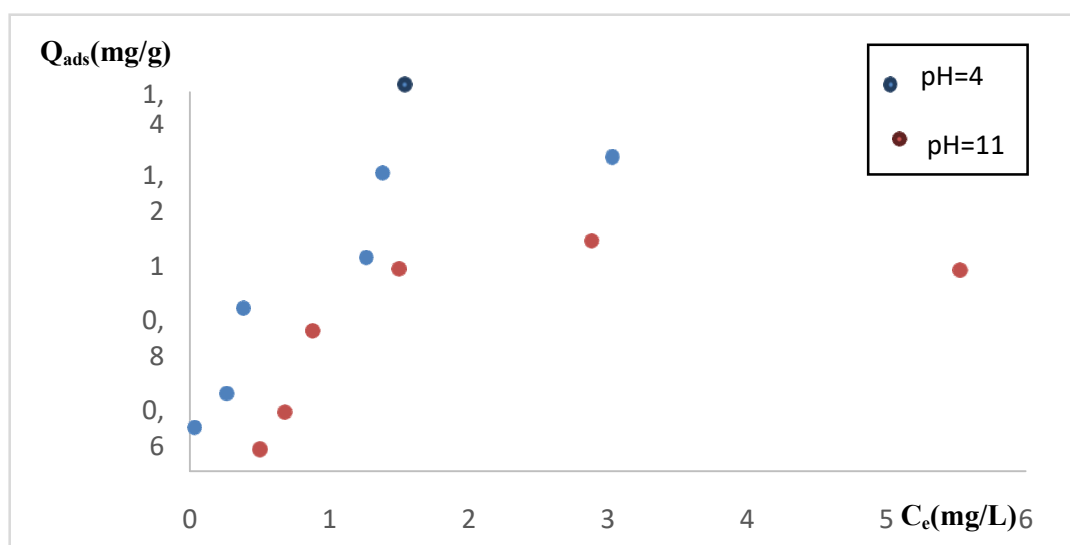
Figure IV.10: isotherme d'adsorption de BM sur charbon actif à 25°C, 35°C et 45°C

IV.3.7.1. Influence de pH sur l'adsorption

Pour étudier l'influence de pH du milieu sur l'adsorption de BM sur le charbon actif nous avons choisi un milieu acide à pH=4 et un milieu basique à pH=11. Les figures(IV.12) montrent les résultats obtenus.

IV.3.7.2. Résultats et discussion

Nous constatons que les deux isothermes ont la même allure, l'augmentation du pH diminue la quantité adsorbée.



Figure(IV.11): Isothermes d'adsorption de BM sur charbon actif à pH:4 et pH:11

IV.4. Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statistique

Nous avons adopté les modèles classiques des isothermes d'adsorption de Langmuir, de Freundlich et Temkin; qui permettent par régression linéaires d'obtenir les valeurs des constantes (Q_m , K_L , $1/n$, K_F , K_0 , ΔQ), afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

IV.4.1.1. Modélisation de Langmuir :

L'équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

$$1/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L \cdot C_e + 1/Q_m$$

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre, exprimé en (mg/g)

Q_m ou q_{max} : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, exprimé en (mg/g)
 K_L : Constante de Langmuir

IV.4.1.2. Résultats et discussion :

Les isothermes de Langmuir tracées (figure IV.13), ont permis d'obtenir par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes K_L , et Q_m (tableau IV.2).

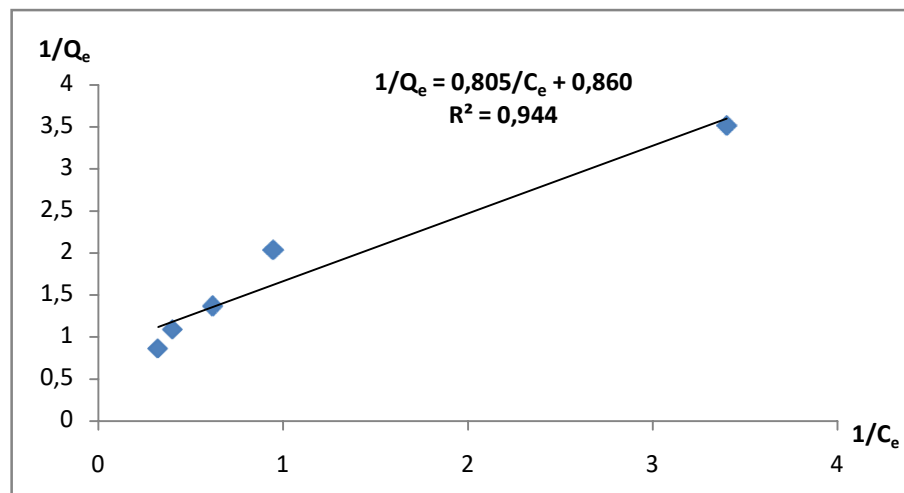


Figure IV.12 : isotherme de Langmuir à 25°C

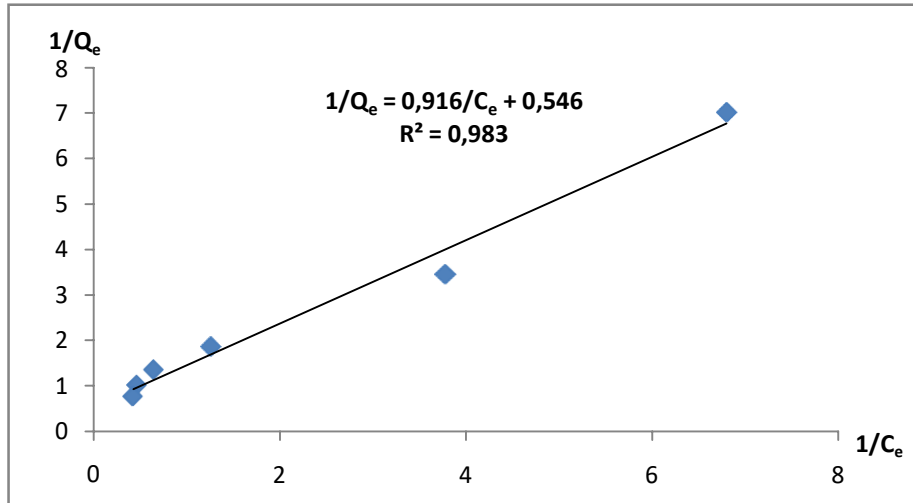


Figure IV.13 : isotherme de Langmuir à 35°C

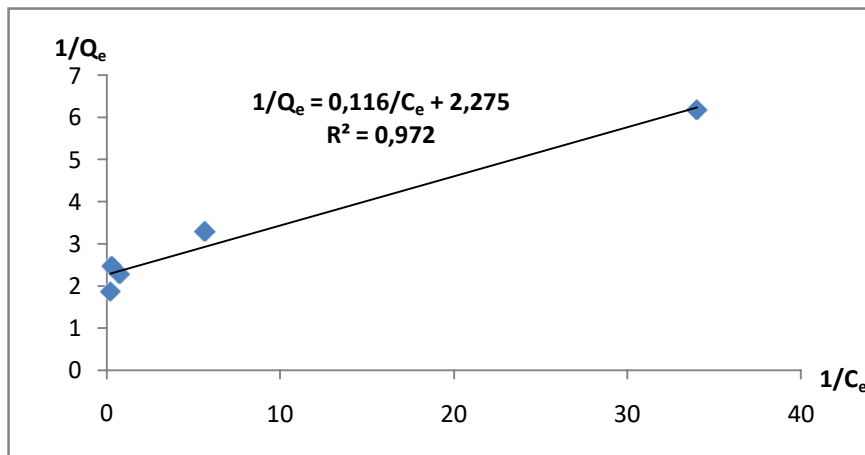


Figure IV.14 : isotherme de Langmuir à 45°C

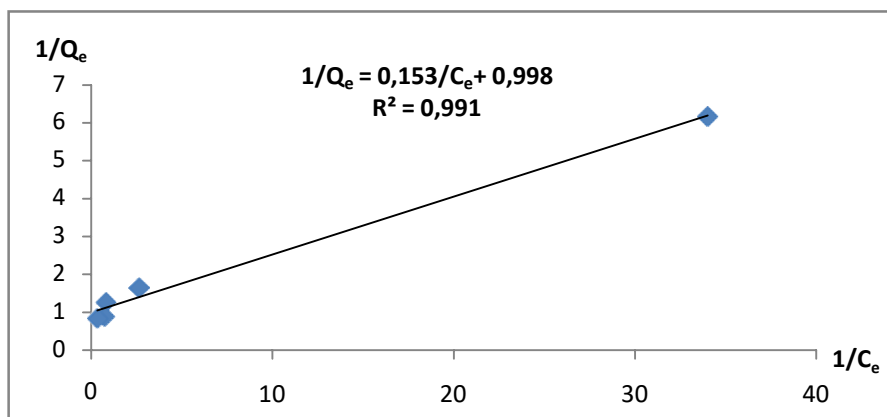


Figure IV.15 : isotherme de Langmuir à pH=4

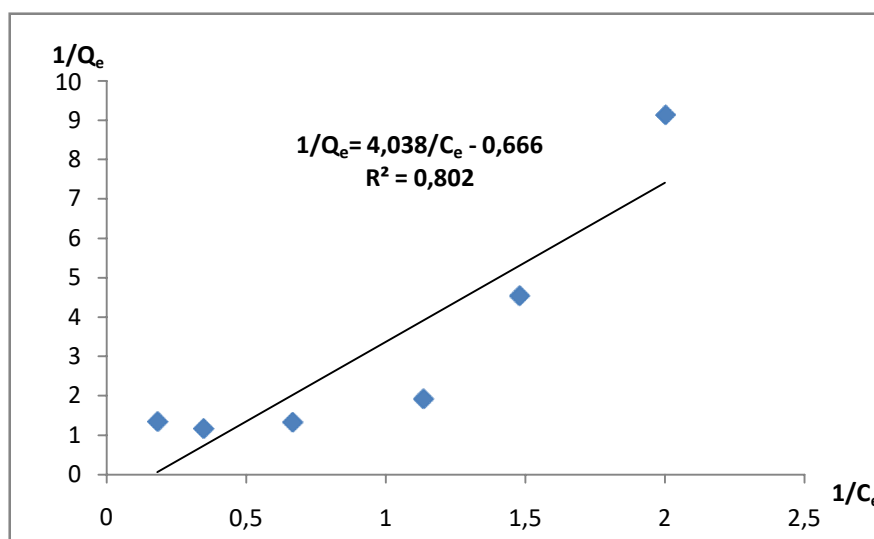


Figure IV.16 : isotherme de Langmuir à pH=11

Tableau(IV.2): Valeurs des constantes de Langmuir pour l'adsorption de BM

Conditions	Paramètres de Langmuir		
	q_{max}	K_L	R^2
25°C	1.163	1.068	0.944
35°C	1.831	0.596	0.983
45°C	0.440	19.592	0.972
pH=4	1.002	6.522	0.991
pH=11	-	-	0.802

A noter que les capacités maximales d'adsorption q_{max} calculées selon le modèle de Langmuir sont de l'ordre de 1.16, 1.83, 0.44 et 1.00 $mg.g^{-1}$ respectivement pour les isothermes de 25, 35, 45°C et pH4, cependant les résultats obtenus pour l'isotherme effectuée à pH 11 indique que celle-ci n'obéit pas à Langmuir.

IV.4.2.1. Modélisation de Freundlich :

$$\ln Q_{ads} = (1/n) \ln C_e + \ln K_F$$

En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich K_F et $1/n$.

Chapitre IV : partie expérimentale

K_F : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide,

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

IV.4.2.2. Résultats et discussion :

Les isothermes de Freundlich représentées sur les figures suivantes, ont permis d'obtenir, les valeurs des constantes K_F , et $1/n$, regroupées dans le tableau (IV.3)

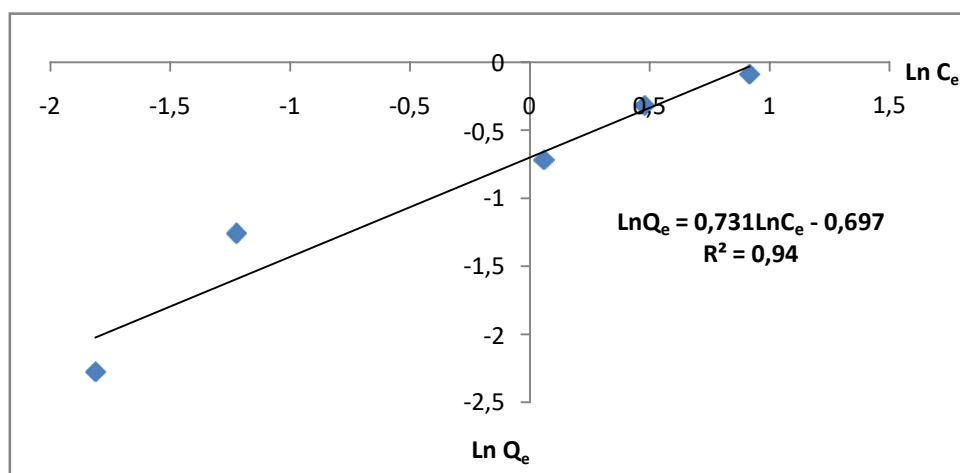


Figure IV.17 : isotherme de Freundlich à 25°C

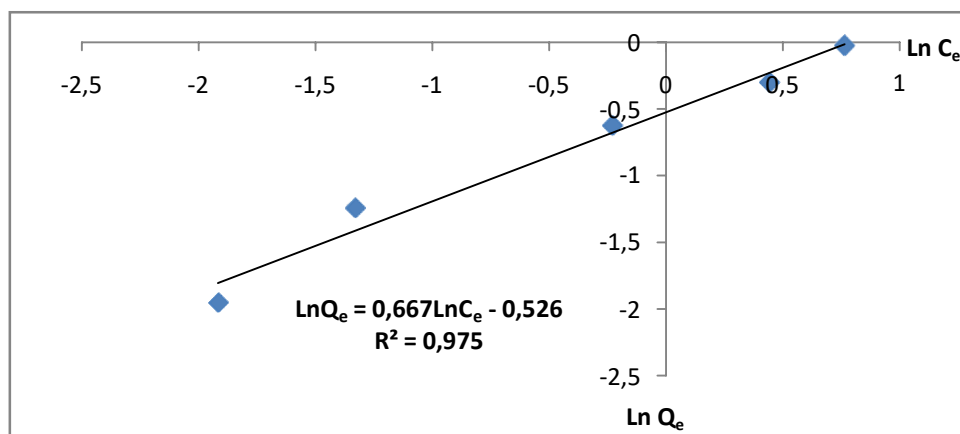


Figure IV.18 : isotherme de Freundlich à 35°C

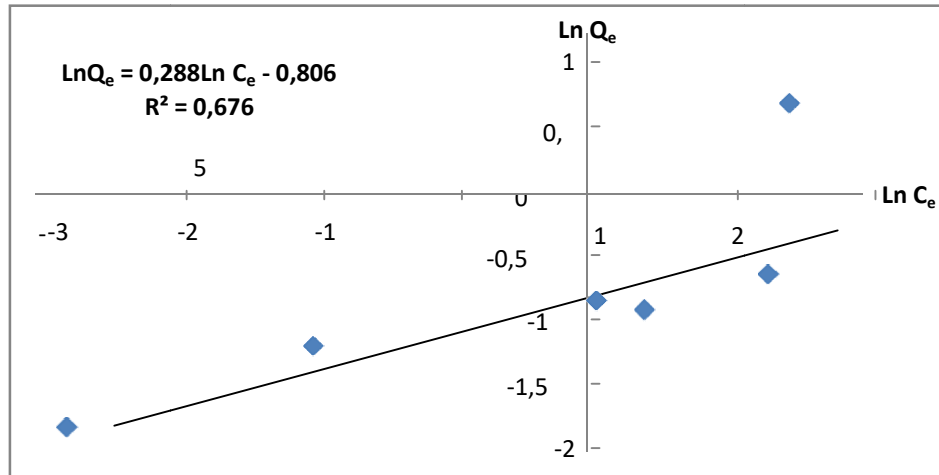


Figure IV.19 : isotherme de Freundlich à 45°C

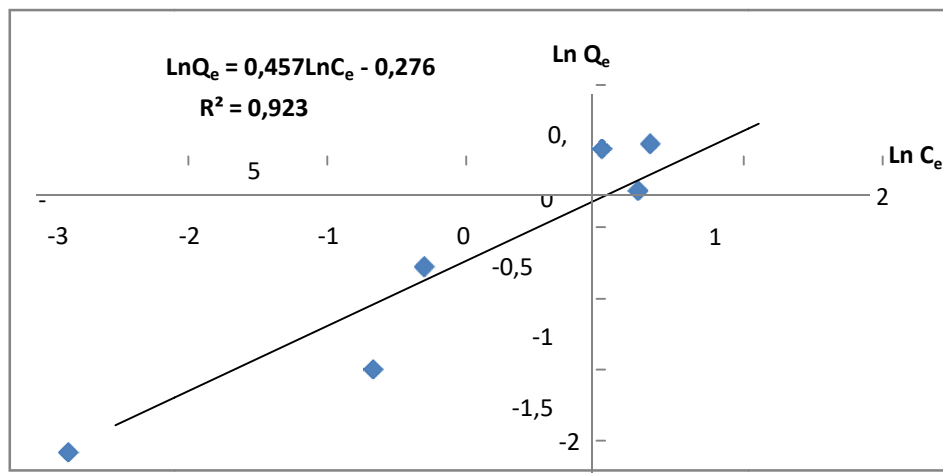


Figure IV.20 : isotherme de Freundlich à pH=4

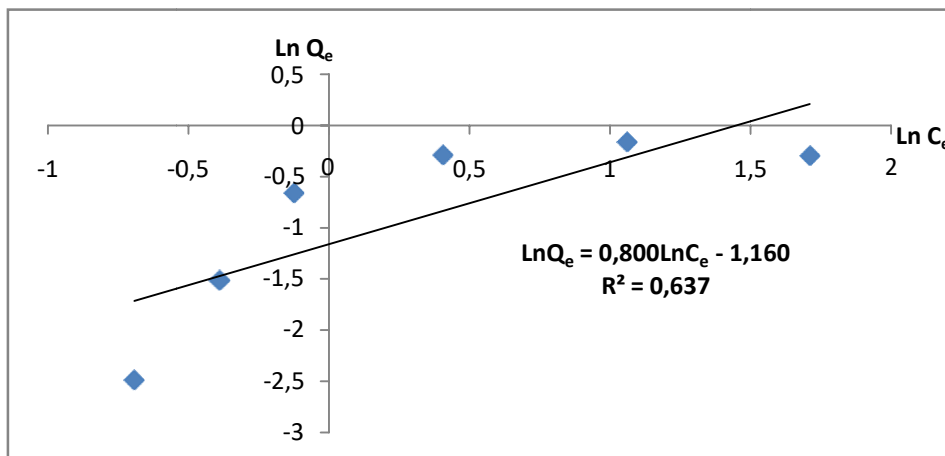


Figure IV.21 : isotherme de Freundlich à pH=11

Tableau (IV.3) : Valeurs des constantes de Freundlich pour l'adsorption de BM

Conditions	Paramètres de Freundlich		
	1/n	K _f	R ²
25°C	0.731	0.498	0.940
35°C	0.699	0.615	0.974
45°C	0.288	0.446	0.676
pH=4	0.457	0.758	0.923
pH=11	0.800	0.313	0.637

Les valeurs de la constante 1/n, de Freundlich, sont toutes inférieures à l'unité (1/n < 1) et suggèrent que les sites d'adsorption ne sont pas homogènes. Ces valeurs indiquent généralement que les molécules de BM ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente. Ainsi, les premières molécules fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement.

IV.4.3.1. Isotherme de Temkin :

L'équation de linéarisation du modèle de Temkin est :

$$Q_{ads} = [Q_m (RT/ \Delta Q)]. \ln C_e + [Q_m (RT/ \Delta Q)] \ln K_0$$

Sachant que :

$$T = 298^\circ K$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol } ^\circ K$$

ΔQ : chaleur d'adsorption (KJ /mol).

K_0 : constante de Temkin (L/mg).

On trace la droite $Q = f(\ln C_e)$, puis on détermine les valeurs de ΔQ et K_0 .

IV.4.3.2. Résultats et discussion :

Les valeurs de la chaleur d'adsorption ΔQ et de la constante K_0 calculées sont regroupées dans le tableau(IV.4).

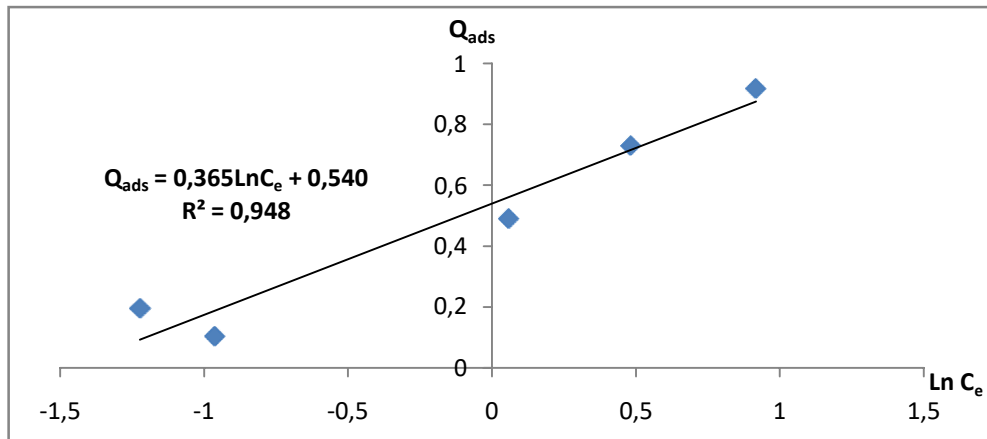


Figure IV.22: isotherme de Temkin à 25°C

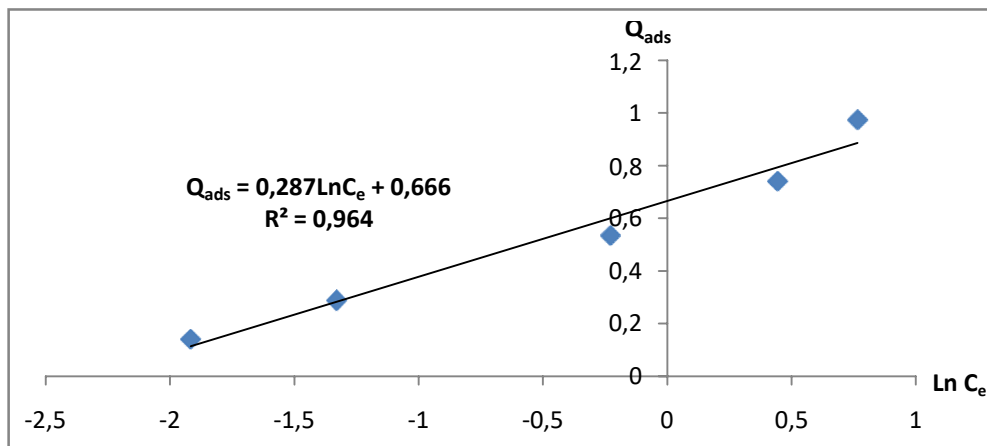


Figure IV.23 : isotherme de Temkin à 35°C

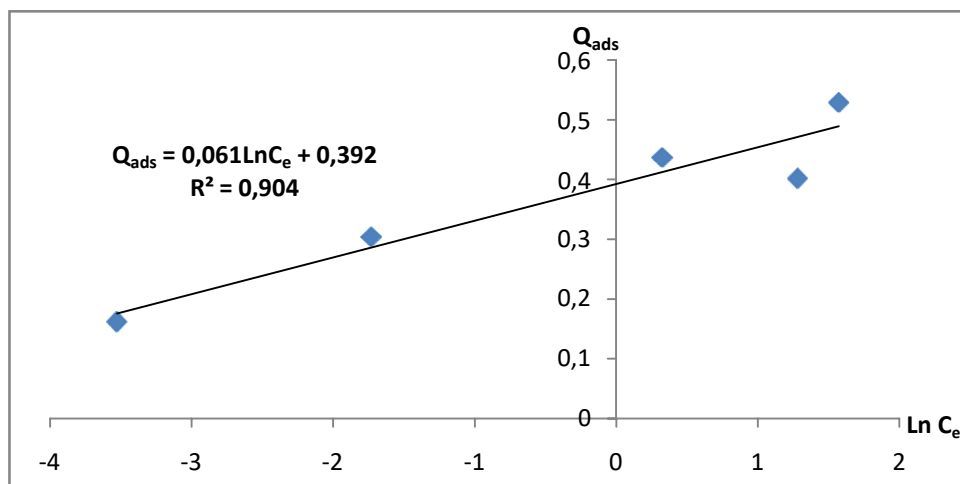


Figure IV.24 : isotherme de Temkin à 45°C

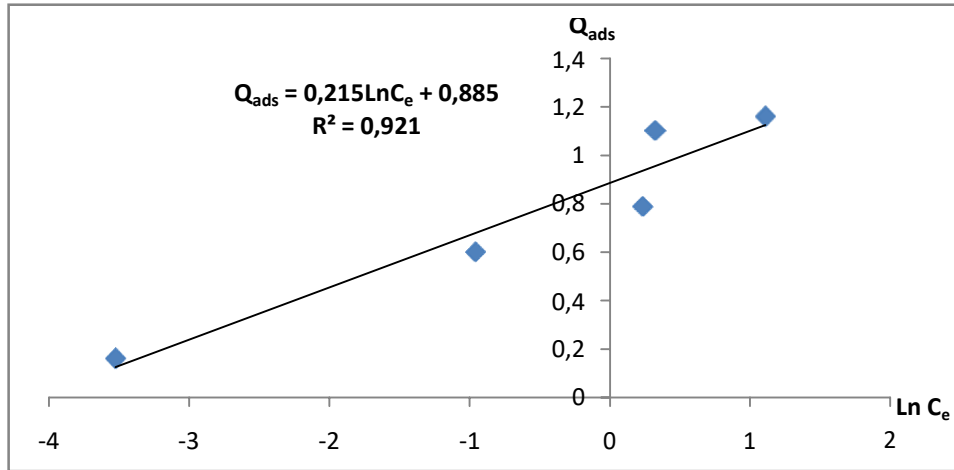


Figure IV.25: isotherme de Temkin à pH=4

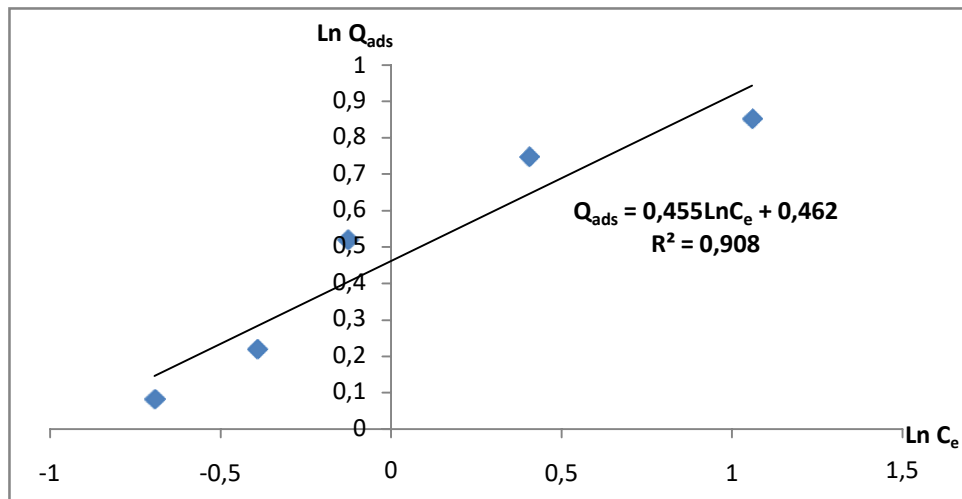


Figure IV.26: isotherme de Temkin à pH=11

Tableau(IV.4) : valeurs des constantes de Temkin

Conditions	Paramètres de Temkin		
	ΔQ (KJ/mol)	K_0	R^2
25°C	7.806	4.400	0.948
35°C	10.998	10.181	0.964
45°C	21.120	816.453	0.904
pH=4	13.367	61.330	0.921
pH=11	4.645	4.388	0.908

Les résultats obtenus montrent que les chaleurs d'adsorption calculées sont élevées

La variation de l'énergie d'adsorption ΔQ découlant de la linéarisation du modèle de Temkin est toujours positive quelle que soit la température. Quand la résolution de l'équation de Temkin donne une valeur positive à l'énergie d'adsorption, cela signifie que la réaction d'adsorption est exothermique. Il est important de noter que la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ augmente en fonction de la température.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux, a eu pour objectif d'étudier l'adsorption sur charbon actif pour le traitement d'une solution de colorant cationique synthétique le BM. Ainsi les résultats expérimentaux obtenus dans cet axe, ont permis de mettre en évidence l'efficacité de l'adsorption dans le processus d'élimination du colorant qui s'est caractérisé visuellement par une décoloration.

L'effet de différents paramètres a été étudié : masse de l'adsorbant, temps de contact, effet de pH, et l'effet de la température. La capacité d'adsorption du charbon actif a été étudiée en utilisant les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Dans la présente étude de l'adsorption de BM sur le charbon actif, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- **Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le charbon actif dépend du pH du milieu et de la concentration initiale en colorant**
- **L'augmentation de la concentration initiale de BM entraîne une augmentation de taux d'adsorption.**
- **L'étude de l'effet de la température montre que l'augmentation de cette dernière entraîne une diminution de la quantité adsorbée et que le processus d'adsorption de BM par charbon actif est exothermique.**
- **Les isothermes d'adsorption de BM sur charbon actif sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich.**

Liste des références

Liste des références

- [1] Chebli derradji traitement des eaux usées industrielles: dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un POA, thèse doctorat. (p1) (2012).
- [2] Eckenfelder.WW. (Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris), (2010)
- [3] Bonnet M. (Evaluation des actions de lutte contre les pollutions diffuses agricoles (curatif/préventif) dans le cadre de la démarche AAC, EHESP (Ecole des hautes Etudes en Santé Public), p 62, (2007)
- [4] F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter (Les eaux résiduaires industrielles), 2^{ème} édition MASSON (1977).
- [5] Olivier Atteia (Chimie et pollution des eaux souterraines), Tec et Doc Lavoisier,(2005).
- [6] Guy Pierre Martineau (Maladies d'élevage des porcs) France agricole éditions,(1997).
- [7] Emilian Koller (Traitement de pollutions industrielles), (2004).
- [8] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, (indicateurs environnementaux pour l'agriculture) volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre (2001).
- [9] Joel Graindorge, Eic Landot, (La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités) Territorial Editions, (2007).
- [10] Md. Tamez Uddin, Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. Rukanuzzaman,
(Adsorptive removal of methylene blue by tea waste), Journal of Hazardous Materials 164,53–60 (2018).
- [11] Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff, (Chimie industrielle), 2^{ème} édition, Edition DUNOD (2001).
A. Demirbas. (Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, J. Hazard. Mater. 167, 1–9). (2017)
- [12] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environ. Int. 30, 953–971 (2004)
- [13] R. Perrin., J.P. Scharef. *Chimie industrielle*. Tome 2. Edition Masson Paris (1995)
- [14] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2015).
- [15] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001),87-92.
- [16] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [18] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2), 125–130 (2003)

- [19] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, *Am. J. Obstet. Gynecol.* 185 (6) 1368–1373. (2001)
- [20] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43 ;109–142.(2003)
- [21] A. Colin. *Chimie organique. Tome 2 éditions paris.* (1970).
- [22] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, **Cancer Res.**
39, 4412-4417 (2010)
- [23] Juang R.S, The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 18, 525- 531 (1997)
- [24] J.J. Lefrère; *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire.* Jhon Libbey Eurotext (2000)
- [25] P. Barriot,V. Danel : *Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A.* 2ème édition (1999)
- [26] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171, 1246- 1252 (2011)
- [27] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 70–80. (2012)
- [20] L. W.Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Separation Science and Technology*, 48 1688-1698. (2013)
- [21] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 53–60. (2009)
- [22] M.S.U.Rahman, J.I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2012)
- [23] Robinson T., G. McMull an, R. March ant et P. Nigam. Remediation of dyes intextile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255.
- [24] Roulia M. et A.A. Vass iliadis (2005). Interactions between C.I. Basic Blue 41 andaluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44 (2013)
- [25] Merzoug Nesrine. (application des tiges de dattes dans l’adsorption de polluants organiques) Thèse de magistère., Université Mouhammed Cherif massadia Souuk-Ahras, p25-26. (2014)
- [26] M-HEMATI. Note de Cours. (adsorption industrielle) p6 (2016)
- [27] Filali Naima, Utilisation des composants naturels (phosphate dans les procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds, These doctorat, option chimie

analytique et environnement, université Badji mokhtar, Annaba, p10 (2015)

[28] YAHIAOUI NOUARA. Thèse magistère. Université MAMMERI MOULOUD Tizi Ouzou. etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate decalcium hydroxyapatite et charbon actif.p34.

[29] ABBAS MOUSSA. Thèse doctorat (valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux. Université M'HAMED BOUGARA-Boumerdes-.(p39-44) (2015)

[30] BOUGDAH NABIL. Thèse Magistère (Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur le bentonite) Uniersité 20AOUT 55-Skikda- p 18-21 (2007)

[31] REFFAS ABDELBAKI. Thèse de doctorat (Etude de l'adsorption de colorantsorganiques) .université mentouri –Constantine-p49-50, (2001)

[32] GHALI SOUAD. Thèse magistère (Etude de carbonisation précurseur végétal les noyaux d'olives utilisation dans le traitement des eaux)-université 20AOUT55. Skikda (p54-55) (2008)

[33] Emma Errais. Thèse doctorat (réactivité de surface d'argiles naturelles etude de l'adsorption de colorants anioniques) Université Strasbourg-p60, (2016)

[34] Naimi Ghebi-Thèse doctorat (Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels-p9-10 (2008)

[35] Chitour. chimie de surface –introduction à catalyse 2éme édition. Alger (1981)

[36] I Zkinany .J.Dekany.Chem.Soc.Faraday trrans 1-85 (1989)

[37] P.La France.M-Mazet. Présentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée l'équation de long wathes.vol20 p-123-129 (1986)

[38] C.abdelwahab.H.Ait Ammar. Fixation sur des argiles bentoniques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires vol3 p33-40 (1987)

[39] D.Lemarchand etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif env teche

[40] Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F, Active carbon, New York, Marcel Decker. (1988)

[41] Derbyshire, F,, Jagtoyen, M,, Andrews, R,, Rao, A,, Martin-Gullon, I,, Grulke, EA, Carbon materials in environmental applications, in Chemistry and Physics of Carbon, Radovic L.R, ed. Marcel Dekker, New York. 27, 1.(2010)

[42] Baker, F.S M.C.E., Repik A.J., Tolles E.D,, Active carbon, Kirk-Othmer,

Encyclopeda of Chemical Technology, 5th, ed. John Wiley & Sons 4, 74 (2001)

[43] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37, 335-356.(2011)

[44] 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).

- [45] Catherine AYRAL, Elimination aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse doctorat, option Génie des Procédés et de l'Environnement, Université de Toulouse, p 9 (2012)
- [46] ALA ABDESSEMED, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, thèse de magister, option chimie analytique et physique, Université MENTOURI-CONSTANTINE, p 29 (2009)
- [47] N'guessan Joachim KROU, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organique, thèse de doctorat, option génie des procédés et environnement, université de toulouse, , p 32 (2010)
- [48] Rodriguez-Reinoso, F, Linares-Solano, A, Microporous structures of activated carbons as revealed by adsorption techniques, in Chemistry and Physics of Carbon. Thrower PA. (1988)
- [49] Gregg, S.J, Sing, K.S.W, Adsorption, surface area and porosity. London, Academic Press (1982).
- [50] Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon, 42: 83-94 (2004)
- [51] Lemarchand D. Contribution a l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif. Thèse de Doctorat. Université de Rennes ; France (1981)
- [52] Gaid K., Martin G. Cavelier C. Observation au microscope électronique des populations bactériennes sur charbon actif. J. Fr. Hydrologie, 10, p. 29, 125 (2000)
- [53] Sheintuch M, Matatov-Meytal YI. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. Catalysis Today 53: 73-80 (2014)
- [54] Levec J, Pintar A. Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters. Catalysis Today 24: 51-58 (2013)
- [55] Matatov-Meytal YI, Sheintuch M. Abatement of Pollutants by Adsorption and Oxidative Catalytic Regeneration. Industrial & Engineering Chemistry Research 36: 4374- 4380 (2009)

[56] Toledo LC, Silva ACB, Augusti R, Lago RM. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. Chemosphere 50: 1049- 1054. (2013)

[57] Huling SG, Jones PK, Ela WP, Arnold RG.. Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC. Water Research 39: 2145-2153. (20115)

[58] Alvarez P, Garcia-Araya J, Beltran F, Masa F, Medina F.. Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. Journal of Colloïde and Interface Science 283: 503-512. (2005)

[59] Polaert I, Wilhelm AM, Delmas H.. Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption- oxidation process on activated carbon. Chemical Engineering Science 57: 1585- 1590. (2012)