



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued  
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude  
En vue de l'obtention du diplôme de  
**MASTER ACADEMIQUE**  
Domaine: Sciences et Technologies  
Filière: Industrie pétrochimique  
Spécialité: Raffinage et Pétrochimie

Présenté par:

- + LABED Mohammed Lamine
- + CHEKIMA Smail
- + LABRI Smail

Thème

*Dépollution par charbon actif d'une  
eau contaminée par bleu de  
méthylène*

Soutenu le 28/05/2017

Devant le Jury:

Mme AHMOUDA Kaouthar

Président

Université d'El Oued.

Mr ROUAHNA Nouredine

Examineur

Université d'El Oued.

Mr BARANI Djamel

Rapporteur

Université d'El Oued.

2016/2017



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued  
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de

## **MASTER ACADEMIQUE**

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Industrie pétrochimique

Spécialité: Raffinage et Pétrochimie

Présenté par:

✚ LABED Mohammed Lamine

✚ CHEKIMA Smail

✚ LABRI Smail

### **Thème**

*Dépollution par charbon actif d'une  
eau contaminée par bleu de  
méthylène*

Soutenu le 28/05/2017

### **Devant le Jury:**

Mme AHMOUDA Kaouthar

Président

Université d'El Oued.

Mr ROUAHNA Nouredine

Examinateur

Université d'El Oued.

Mr BARANI Djamel

Rapporteur

Université d'El Oued.

**2016/2017**

## *Remerciements*

*Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Nous tenons à remercier tous nos enseignants du département Génie des Procédés et Pétrochimie et toutes les enseignants de Raffinage et Pétrochimie, pour les efforts qu'ils ont fournis durant notre cursus afin de nous amener jusqu'au bout de la formation.*

*Nos remerciements spéciaux vont au docteur **Barani Djamal** notre encadreur de mémoire pour sa gentillesse, pour ses conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans notre travail.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à monsieur **Oucif Khaled Med Tayeb**, chef du département de Génie des Procédés et Pétrochimie.*

*Aussi nous tenons également à exprimer notre gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de discuter et d'évaluer ce travail.*

*Nos remerciements également à tous membres de laboratoire, chercheurs, Membres pharmacie **Ferhat El-oued**, avec qui nous avons eu le plaisir de travailler.*

*Enfin, grands merci à nos familles respectives et nos amis qui nous ont aidés.*

*Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce projet, nous dis  
Merci*

# *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail à:

Avant tous à mes chers parents.

Je tiens à dédier ce travail aussi à tous ceux qui me  
sont chers :

A ceux qui ont fait de moi ce que je suis :

Mes dédicaces s'adressent également à mon cher frère.

À toutes mes sœurs.

Et à tous les membres de ma famille et toute personne  
qui porte le nom LABRI.

Aussi, je dédie ce travail à tous mes chers amis.

A tous les enseignants et toutes les enseignantes de  
Raffinage et pétrochimie.

Aux personnes qui m'ont aide et encouragé et qui  
m'ont accompagné durant mes études supérieurs.

A la fin je dédie très chaleureusement ce projet à mon  
binôme :

Mohammed Lamine LABED

Smail CHEKIMA

# *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profond  
amour :

A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoir, à la source  
d'amour à la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur,  
ma mère.

A mon support dans ma vie, à mon exemple éternel, mon  
soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est  
toujours sacrifié pour me voir réussir, qui m'a appris m'a  
supporté et m'a dirige vers la gloire, mon père.

Aux personnes dont j'ai bien aimé, mes frères et mes sœurs,  
mes amis d'enfances, mes meilleurs camarades, mes  
collègues d'étude, et frères de cœur.

Aux personnes qui m'ont aide et encouragé et qui m'ont  
accompagné durant mes études supérieurs.

A la fin je dédie très chaleureusement ce projet à mon  
binôme :

Smail CHEKIMA

Smail LABRI

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à:

à la source d'amour à la flamme de mon cœur, ma vie et  
mon bonheur, ma mère.

à qui m'a appris m'a supporté et m'a dirige vers la gloire,  
mon père.

A ceux qui ont fait de moi ce que je suis : Mes dédicaces  
s'adressent également à mes chers frères. À toutes mes  
sœurs.

Et à tous les membres de ma famille et toute personne qui  
porte le nom Chekima.

Aussi, je dédie ce travail à tous mes chers amis.

A tous les enseignants et toutes les enseignantes de  
Raffinage et pétrochimie.

Aux personnes qui m'ont aide et encouragé et qui m'ont  
accompagné durant mes études supérieurs.

A la fin je dédie très chaleureusement ce projet à mon  
binôme :

Mohammed Lamine LABED

Smail LABRI



# sommaires

## Sommaire

Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des symboles.....	
Introduction générale.....	1

### Partie bibliographique

#### Chapitre I: Pollutions et Environnement

I.1. Introduction .....	3
I.2. Type de pollution.....	3
I.2.1. La pollution de l'air .....	3
I.2.1.1 Type pollution de l'air.....	3
I.2.1.2 Effets de la pollution de l'air .....	4
I.2.2 Pollution du sol .....	4
I.2.3. Pollution de l'eau .....	4
I.2.3. Sources de pollution de l'eau .....	5
I.3. Les colorants synthétiques .....	7
I.3.1. Généralités .....	7
I.3.2. Utilisation des colorants .....	8
I.3.3. Toxicité des colorants .....	9
I.4. Bleu de méthylène .....	9
I.4.1. Définition.....	9
I.4.2. Utilisations et effet .....	10

#### Références du chapitre I

#### Chapitre II: L'adsorption.

II.1 Introduction.....	11
II.2 Définition .....	11
II.3 Les types d'adsorption: .....	12
II.3.1 L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals .....	12

## Sommaire

---

II.3.2 L'adsorption chimique.....	12
II.4 Description du mécanisme d'adsorption: .....	13
II.5 Facteurs influençant l'adsorption:.....	14
II.5.1 La surface spécifique.....	14
II.5.2 Température.....	15
II.5.3 La masse de l'adsorbant .....	15
II.5.4 Le temps de contact.....	15
II.5.5 Le pH .....	15
II.5.6 Porosité .....	15
II.5.7 Natures de l'adsorbat .....	15
II.6 Isothermes d'adsorption.....	15
I-6-1- Classification des isothermes d'adsorption .....	16
II.7 Modélisation des isothermes d'adsorption .....	17
II.7.1 Isotherme de Langmuir .....	17
II.7.2 Isotherme de Freundlich .....	18
II.7.4 Isotherme d'adsorption de Temkin .....	19
II.8 Cinétique d'adsorption.....	20
II.8.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) .....	20
II.8.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	20
II.8.3 Modèle de la diffusion intra particule .....	21
II.8.4 Modèle d'Elkovich .....	21
II.9 Paramètres thermodynamique d'adsorption .....	21
II.10 Avantage et inconvénient .....	22
II.11 Les applications de l'adsorption.....	23
Références du chapitre II	

**Chapitre III: charbon actif.**

<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>24</b>
<b>III.2.Origine de fabrication.....</b>	<b>24</b>
<b>III.3. Procèdes de fabrication du charbon actif.....</b>	<b>24</b>
<b>III.3.1. Carbonisation .....</b>	<b>24</b>
<b>III.3.2. Activation.....</b>	<b>25</b>
III.3.2.1. L'activation physique.....	25
III.3.2.2. L'activation chimique .....	25
<b>III.4. Caractéristiques du charbon actif .....</b>	<b>26</b>
<b>III.4.1. Texture du charbon actif.....</b>	<b>26</b>
<b>III.4.2. Les fonctions de surface.....</b>	<b>27</b>
<b>III.4.3. Surface spécifique .....</b>	<b>27</b>
<b>III.5. Les différentes formes du charbon actif.....</b>	<b>27</b>
<b>III.5.1. Les charbons actifs en poudre (CAP).....</b>	<b>28</b>
<b>III.5.2. Les charbons actifs en grain (CAG).....</b>	<b>28</b>
<b>III.5.3. Les charbons actifs en tissu (CAT).....</b>	<b>28</b>
<b>III.6. Les utilisations du charbon actif.....</b>	<b>29</b>
<b>Références du chapitre III</b>	

**Partie Experimental**

**Chapitre IV: Partie Expérimentale**

<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>30</b>
<b>IV.2.Matériels et méthode:.....</b>	<b>30</b>
<b>IV.2.1. Matériels et appareillage: .....</b>	<b>30</b>
<b>IV.2.2. Les produits utilisés : .....</b>	<b>31</b>
<b>IV 2.3 Adsorbats et Adsorbant:.....</b>	<b>32</b>
IV 2.3 .1 Adsorbats: .....	32
IV 2.3 .2 Adsorbant:.....	33
<b>IV.3. Le rendement d'élimination du bleu de méthylène.....</b>	<b>33</b>

<b>IV 4. Préparation de solution mère le bleu de méthylène .....</b>	<b>33</b>
<b>IV.5 Les effet de certain paramètre sur l'adsorption du BM.....</b>	<b>34</b>
<b>IV.5.1 Effet de la masse d'adsorbant : .....</b>	<b>34</b>
<b>IV.5.2 Cinétique d'adsorption (temps de contact) : .....</b>	<b>34</b>
<b>IV.5.3 l'effet de la concentration de l'adsorbat (BM):.....</b>	<b>35</b>
<b>IV.5.4 L'effet de l'agitation : .....</b>	<b>35</b>
<b>IV.5.5 L'effet de la température :.....</b>	<b>35</b>
<b>IV.5.6 L'effet de pH : .....</b>	<b>35</b>
<b>IV.6 Résultats et discussion.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.6.1 Traçage de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène .....</b>	<b>36</b>
<b>IV.6.2 Effet de la masse : .....</b>	<b>37</b>
<b>IV.6.3 Cinétique d'adsorption (temps de contact) : .....</b>	<b>38</b>
<b>IV.6.4 L'isotherme d'adsorption : .....</b>	<b>39</b>
<b>IV.6.5 Effet de la vitesse d'agitation :.....</b>	<b>40</b>
<b>IV.6.6 Effet de la température :.....</b>	<b>41</b>
<b>IV.6.7 L'effet de pH : .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.7 Modélisation des résultats:.....</b>	<b>44</b>
<b>IV.7.1 Modélisation de la cinétique:.....</b>	<b>44</b>
<b>IV.7.2 Modélisation des isothermes:.....</b>	<b>47</b>
<b>IV.8 Le mécanisme d'adsorption entre charbon actif et BM.....</b>	<b>50</b>
<b>IV.8.1 Effet de la masse d'adsorbant.....</b>	<b>50</b>
<b>IV.8.2 Cinétique d'adsorption (temps de contact).....</b>	<b>50</b>
<b>IV.8.4 L'effet de l'agitation.....</b>	<b>50</b>
<b>IV.8.5 L'effet de la température.....</b>	<b>50</b>
<b>IV.8.6 L'effet de PH.....</b>	<b>51</b>
<b>Références du chapitre IV</b>	
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>52</b>

**Liste des figures**

*Figure I. 1: En chine une usine de colorant a déversé par inadvertance ses productions colorées dans les égouts de la ville de Luoyand [22]. -----7*

*Figure I. 2: Structures chimiques bleu de méthylène. -----9*

*Figure II 1: Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface..... 14*

*Figure II 2: Les quatre types d'isothermes (d'après GILES et al., 1974, extrait de LIMOUSINet al., 2007). ..... 16*

*Figure II 3: Modèle d'adsorption de Langmuir ..... 18*

*Figure II 4: Modèle d'adsorption de multicouche. .... 19*

*Figure III. 1: structure poreuse du charbon actif.....26*

*Figure III. 2:CA en poudre (CAP) ..... 28*

*Figure III. 3:CA en grain (CAG) ..... 28*

*Figure III. 4:CA en tissu (CAT) ..... 28*

*Figure IV. 1: Spectrophotomètre UV visible.....31*

*Figure IV. 2: Structures chimiques bleu de méthylène ..... 32*

*Figure IV. 3: solution mère de bleu de méthylène ..... 34*

*Figure IV. 4: La courbe d'étalonnage ..... 36*

*Figure IV. 5: Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A.P. Conditions : T=25<sup>0</sup>C ; pH= 6,20 ; Vt= 500 tr/min..... 37*

*Figure IV. 6: Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P. Conditions: T=25 °C; V=50ml; pH= 6,20 ;Vt= 500 tr/min ..... 38*

*Figure IV. 7: L'isotherme d'adsorption du BM sur le C.A.P. Conditions: T=25 °C; V=50ml ..... 39*

*Figure IV. 8: Influence de l'agitation sur l'adsorption du BM sur le CA ..... 40*

*Figure IV. 9: Influence de la température sur l'adsorption du BM sur le CA ..... 41*

*Figure IV. 10: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le CA Conditions: V=50ml T=25 °C Vt= 500 tr/min ..... 42*

*Figure IV. 11: La courbe d'étalonnage pour pH=4..... 43*

*Figure IV. 12: La courbe d'étalonnage pour pH =3..... 43*

## Liste des figures

---

*Figure IV. 13: Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le CA (A) : Le modèle de pseudo-premier ordre, (B) : Le modèle pseudo-second ordre (C) : Le modèle d'Elovich, (D) : Le modèle de la diffusion intra-particulaire ..... 46*

*Figure IV. 14: Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le CA.(A): Modèle de Langmuir, (B) : modèle de Freundlich (C) : modèle de Temkin ..... 49*

### Liste des tableaux

Tableau I .1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.....	10
Tableau II. 1: Principales Différences entre l'adsorption (physique et chimique)	13
<i>Tableau IV. 1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène</i>	<i>32</i>
<i>Tableau IV. 2: Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif commercial.....</i>	<i>33</i>
<i>Tableau IV. 3: Résultats de l'analyse spectrophotométrique des solutions de bleu de méthylène .....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau IV. 4: Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A.P .....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau IV. 5: Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P .....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau IV. 6: L'isotherme d'adsorption du BM sur le CA. ....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau IV. 7: Influence de l'agitation sur l'adsorption du BM sur le CA. ....</i>	<i>40</i>
<i>Tableau IV. 8: Influence du la température sur l'adsorption du BM sur le CA. ....</i>	<i>41</i>
<i>Tableau IV. 9: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le CA. ....</i>	<i>42</i>
<i>Tableau IV. 10: Constantes de la cinétique d'adsorption du BM sur le CA.....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau IV. 11 : Constantes de Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur le CA.....</i>	<i>48</i>

**Liste des symboles**

<b>Symboles</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
<b>q<sub>e</sub></b>	quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant	[mg/g]
<b>N</b>	Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface.	[sans unité]
<b>K<sub>d</sub></b>	constante de distribution d'adsorption	/
<b>q<sub>m</sub></b>	Capacité d'adsorption à la saturation	[mg/g]
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption	[mg/l]
<b>K<sub>int</sub></b>	La concentration de la diffusion intra particule	[mg/g.min]
<b>K<sub>f</sub></b>	capacité d'adsorption	[L/g]
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initiale du soluté adsorbat	[mg/l]
<b>T</b>	Température absolue	[k]
<b>R</b>	Constante des gaz parfait	[J/mol.k]
<b>A</b>	Constante de l'isotherme de Temkin	[l/g]
<b>B</b>	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	[J/mol]
<b>b<sub>T</sub></b>	variation de l'énergie d'adsorption	(J. mol/g.mg)
<b>q<sub>t</sub></b>	Capacité adsorbée au temps t	[mg/g]
<b>C</b>	Concentration au temps	[mg/l]
<b>M</b>	masse de l'adsorbant	[g]
<b>M</b>	Masse molaire	[g/mol]
<b>V</b>	Volume de la solution	[l]
<b>R</b>	Rendement	[%]
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de corrélation	[Sans unité]
<b>BM</b>	Bleu de Méthylène	/
<b>Na OH</b>	Hydroxyde de sodium	/
<b>H Cl</b>	Acide de chlorhydrique	/
<b>DO</b>	densité optique	/
<b>E</b>	coefficient d'extinction molaire	l/mg.cml/mol.cm
<b>K<sub>T</sub></b>	constante d'équilibre	[L/mg]
<b>k<sub>1</sub></b>	La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre	/
<b>k<sub>2</sub></b>	la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre	/
<b>A</b>	le taux d'adsorption initiale	[mg/g min]
<b>B</b>	constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption	[g/mg]

# *Introduction générale*

### Introduction générale

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités l'eau contenant un certain nombre de polluants [1]

Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé. Les colorants et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes [2]. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage. Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... [3].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [4].

L'objet de ce travail est l'étude de l'efficacité dans les processus d'élimination d'un colorant cationique : bleu de méthylène, par l'adsorption sur du charbon actif en poudre. L'influence de divers paramètres sur ce mode d'élimination du colorant, sera envisagée. Il s'agit des effets de concentration, de pH, de la vitesse de l'agitation, de température, temps de contact et de la masse. L'objectif principal de notre travail est l'étude de dépollution par charbon actif (commercial) d'une eau contaminée par le colorant Bleu de méthylène

Notre mémoire, comportera les chapitres suivantes:

- ❖ Dans le premier chapitre de ce travail, nous présenterons l'étude pollutions de l'environnement, le Type de pollution et les colorants comme bleu de méthylène.
- ❖ Dans le deuxième chapitre de ce travail, nous présenterons tout d'abord la Description de mécanismes l'adsorption, caractéristiques, types de Adsorption, Les modèles d'adsorption, Avantage + et inconvénient, texturale et utilisations.
- ❖ Dans le troisième chapitre de ce travail, nous présenterons tout d'abord la description du charbon actif, caractéristiques, texturale et utilisations.

L'étude expérimentale de l'adsorption des colorants cationiques (bleu de méthylène) sur les charbons actifs (commercial) l'objet du quatrième chapitre. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux. Ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption et nous présentons les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion. Et terminons par une conclusion générale

# *Etude bibliographique*



# *Chapitre I:*

# *Pollutions et Environnement*

## Chapitre I: Pollutions et Environnement

### I.1. Introduction

Le terme « pollution » désigne la présence d'une substance au-delà d'un seuil pour lequel des effets négatifs sont susceptibles de se produire [01]. Parmi les types de pollution les plus importants seraient la pollution de l'air et de l'eau. Bien sûr, il existe encore divers autres types de pollutions telles que la contamination des sols et sous sols. La pollution de l'environnement cause de grands dommages à l'écosystème qui dépend de la santé de cet environnement. La pollution de l'air et de l'eau peut causer la mort de nombreux organismes dans l'écosystème, à l'addition les humains. Selon certaines estimations, 14.000 personnes meurent chaque jour dans le monde, la plupart d'entre eux sont en Afrique. La pollution est un problème très grave et sans la coopération de tous les citoyens du monde, ce problème est presque impossible à résoudre [02]. Un environnement sain est une condition préalable à une vie saine pour nous et nos enfants, et lutter contre la pollution est certainement la meilleure façon de garder notre environnement sain.

### I.2. Type de pollution

#### I.2.1. La pollution de l'air

La pollution de l'air est un thème d'actualité sur la scène scientifique, politique et médiatique. Ce sujet est devenu depuis ces dernières années une préoccupation majeure en politique environnementale.

définit la pollution de l'air comme “ l'introduction par l'homme directement ou indirectement dans l'atmosphère ou dans les espaces clos de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ”. Cette définition intègre l'ensemble des échelles du phénomène du changement climatique planétaire à la pollution de l'air intérieur [03].

##### I.2.1.1 Type pollution de l'air

On distingue différents types de pollutions de l'air: Les polluants atmosphériques sont de deux types: les particules en suspension, les polluants gazeux comme le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), et les métaux lourds..

❖ *Polluants gazeux*, le dioxyde de carbone, les oxydes d'azote et le dioxyde de soufre ainsi que les particules sous forme de fumée, les gaz à effet de serre, dont les principaux sont le dioxyde de carbone, le méthane, mais aussi certains gaz fluorés, l'ozone, lorsqu'il est présent dans la basse atmosphère [04].

❖ *Polluants particulaires*, peuvent être naturelles (sel de mer, érosion éolienne des sols par le vent, feux de végétation, éruption volcanique...) ou anthropiques (transport, chauffage, industrie, incinération, extraction minière...) [05].

❖ *les métaux lourds*, issus de différentes industries spécifiques, désignent en général les métaux dont le poids atomique est supérieur à celui du fer. On considère en général les métaux lourds suivants : Arsenic (As), Cadmium (Cd), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Mercure (Hg), Nickel (Ni), Plomb (Pb), Sélénium (Se), Zinc (Zn) [06].

### **I.2.1.2 Effets de la pollution de l'air**

La pollution de l'air a un impact négatif sur la santé, les végétaux, les écosystèmes et les bâtiments : les effets sont nombreux et certains n'ont été que récemment documentés et pris en compte tels que les effets des rejets de gaz carbonique et autres gaz à effet de serre sur le changement climatique, ou les effets des particules fines sur la santé [7].

### **I.2.2 Pollution du sol**

La notion de pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchant n'importe quel type de sol (agricole, urbain, etc.). Un sol pollué devient à son tour une source possible de diffusion directe ou indirecte de polluants dans l'environnement, via l'eau, les envols de poussières, émanations gazeuses ou via une déconcentration et transfert de polluants par des organismes vivants (bactéries, champignons, plantes à leur tour mangés par des animaux) [08].

### **I.2.3. Pollution de l'eau**

Une eau saine est nécessaire à la vie, à l'hygiène et à la prévention des maladies d'origine hydrique. Elle constitue aussi le patrimoine d'une nation. De nos jours on s'inquiète non seulement de sa qualité microbiologique mais aussi de ses caractéristiques physico-chimiques. Au cours des dernières décennies, les problèmes relatifs à la protection et à l'utilisation des ressources en eau se sont accentués dans le monde. Les problèmes d'eau affectent aussi bien les pays en voie de développement, aux ressources économiques limités, que les pays développés [09].

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées

domestiques, etc. Cette diminution de l'O<sub>2</sub> dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.

- La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent 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. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [10].

- Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation [11]. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie [12].

- Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).

L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [13].

### **I.2.3. Sources de pollution de l'eau**

Les pollutions de l'eau peuvent se présenter sous différentes formes : chimique, les sédiments apportés par les eaux de ruissellement des champs agricoles et les rejets d'eaux usées non traitées ou partiellement traitées et les effluents industriels, l'élimination des cendres volantes ou des déchets solides dans ou près d'un plan d'eau entraînent de graves problèmes de pollution de l'eau. Mais aussi bactériologiques, pollution thermique, et les eaux ou masses d'eau concernées peuvent être douces, saumâtres ou salées, souterraines ou superficielles. [14]

**A- La pollution naturelle :**

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [15].

**B- La pollution industrielle :**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [16].

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

❖ **Les métaux** comme le plomb, le zinc, l'arsenic, le cuivre, le mercure et le cadmium dans les eaux usées industrielles nuisent aux humains et aux autres animaux. Comme la pollution arsenic des eaux souterraines, la consommation d'eau arsenic pollué conduit à l'accumulation d'arsenic dans les parties du corps comme le sang, les ongles et les poils causant des lésions cutanées, la peau rugueuse, sèche et épaississement de la peau et, finalement, cancer de la peau [17].

❖ **Les colorants** et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique [18].

❖ **La pollution par les hydrocarbures** (industries pétrolières, transports). de la mer provient de fuites provenant de navires, plateformes pétroliers et pipelines. Les accidents des pétroliers déversent une grande quantité d'huile dans les mers qui tue les oiseaux marins et affecte négativement les autres espèces marines et les plages [19].

- **des matières organiques et des graisses** (abattoirs, industries agro-alimentaires...).
- **des acides, bases, produits chimiques** divers (industries chimiques, tanneries...).
- **des eaux chaudes** La pollution thermique correspond à une forte hausse ou diminution de la température d'un milieu par rapport à la température normale, cet écart est du en général à l'action de l'homme. Généralement la pollution thermique concerne les eaux (cours d'eau, lac de barrage, etc.) et influence la vie aquatique. Les principales causes

de pollution thermique sont les rejets d'eaux de refroidissement des centrales électriques, les eaux usées, de traitement, etc... .

- **des matières radioactives** (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).
- **Les pesticides** comme le DDT (insecticides, raticides, fongicides, et herbicides) sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés dans l'agriculture peuvent contaminer les plans d'eau [20].

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agroalimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir [21].



*Figure I. 1: En chine une usine de colorant a déversé par inadvertance ses productions colorées dans les égouts de la ville de Luoyand [22].*

### **I.3. Les colorants synthétiques**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes [23].

#### **I.3.1. Généralités**

Un colorant doit posséder outre sa couleur propre la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre.

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

disposés à la biodégradation [24]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène [25]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyper conjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [26].

### **I.3.2. Utilisation des colorants**

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

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- carburants et huiles (industrie automobile etc,...) ;
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [27]

### I.3.3. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études [28] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel [29]. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer ! [30].

### I.4. Bleu de méthylène

#### I.4.1. Définition

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

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants commun les effluents colorés [31].

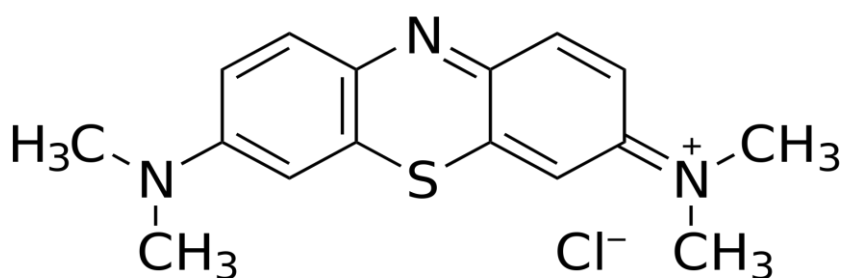


Figure I. 2: Structures chimiques bleu de méthylène.

*Tableau I.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène [32][33].*

Nom Usuel	Bleu de méthylène
Nom UICPA	chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Masse moléculaire	319.86 g.mol <sup>-1</sup>
Solubilité dans l'eau	Elevée : 1 g / 25 mL
$\lambda_{\max}$ (nm)	664
PKa	3.8 [38]
I.C.	52015 [39]

#### **I.4.2. Utilisations et Effet**

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. [34].

**Références du chapitre I**

- [01] François R Dictionnaire encyclopédique de la pollution Edition international.Paris.200
- [02] Mrs. Hardeep Kaur, Polluted Mehlan Chowk, Tehsil Sunam, Distt. Sangrur Environnement and Mental Sicknes, March, 2015
- [03] La LAURE (Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie) adoptée le 30 décembre 1996.
- [04] Poul DEGOBERT Edition technip Automobile pollution Edition technip ISBN 2-7108-0628-2,10-105p, 1992
- [05] B Gérard Pollution de l'air aux particules en suspension dans l'air (PM) e santé des individus un domaine de recherche pluridisciplinaire en développement pour les géographes, BSGLG, 62, 93-100, 2014.
- [06] Fergusson J. E. Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants. New Zetland journal of science.vol 23, p2830, (1980).
- [07] Claus Bliefert., 2008. Chimie de l'environnement (Air, eau, sol, déchets), 2e édition française 13, 223-225. 2008
- [08] Zouboulis AI, Loukidou MX, Matis KA. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. Process Biochemistry; 39: 909-916p 2004.
- [09] Gartet A, Gartet J, Conza G. C Hydrochimie des eaux, dissolutionspécifique et salinité des cours d'leau dans le bassin de l'oued l'ébene (Pérf central, Maroc). Papeles de Geografia, Revue de l'Université de Murcia, vol 34: 143-161, 2001.
- [10] T. Robert , Station d'épuration eaux potables, eaux usées, Précis théorique et technologique, Tec et Doc Paris,1235, Edition lavoisier 1981.
- [11] J. Rodier, Dégagement/Mémento technique de l'eau, 8ème édition. Edition Technique et Documentation Lavoisier, Paris 1978.
- [12] F. Berne, J. Cordonnier, Industrial water treatment, Edition Technologie, 23, Paris 1995.
- [13] V.Springer Verla, Technologie des eaux résiduaires, 12, 234, Paris 1990.
- [14] Serge Muller Zones humides et épuration des eaux n° 86-87, 2015,
- [15] MG. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 26-56, France, 2001
- [16] Gérard Gros Claude, L'eau usage et polluants, tome II INRA, 123, 1999.

- [17] GUNNAR, F. NODBERG. BRUCE, A. NODBERG F,W. FRIBERG L. *Handbook on the toxicologie of metals*. 3<sup>ème</sup> edition. Academic Press, 1024 p. ISBN: 978-0123694133, 25 juin 2007.
- [18]. MacKay G, Otterburn MS., Sweeney AG. *Water Res*, 14(1), (1980)15-20.
- [19] E WALLIS *Le transport maritime de pétrole*, Rapport d'armateurs de France, *op.cit.*, p.1 p.2.
- [20]-R. Colas, *La pollution des eaux*, P U F, Paris 4<sup>ème</sup> édition, 45-456,1977
- [21] R. Colas, *La pollution des eaux*, P U F, Paris 4<sup>ème</sup> édition, 45-456,1977.
- [22] <http://www.2012un-nouveau-paradigme.com/article-chine-la-riviere-qui-devient-rouge-sang-92996124.html>, Catégories : Environnement Publié par Dav sur 17 Décembre 2011
- [23] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [24]. M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [25]. U. Pagga and D. Brown, " The degradation of dyestuffs: part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests," *Chemosphere*, vol. 15, no. 4, pp. 479–491, ISSN: 00456535 1986.
- [26]. L.Zhenwang , L.Zhenluc, L.jranjan . The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanisme. rome ,15th word conference on non-destructive testing 15-21 october 2000,
- [27] J.Belegald. *Les colorants industriels*, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques ; pp 5.(1987) .
- [28]. A. Anliker. *Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry*. *Ecotoxicol. Environ.Safety*, vol 3, pp 59-74. 1979
- [29]. K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew. *Mutagenicity testing of some commonly used dyes*.*Appl. Environ. Microbiol.*, vol 42, pp 641-648. 1981
- [30]. H. Zollinger. *Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publications, New York, N.Y( 1991).
- [31] M. Auta, B.H. Hameed .*Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue*. *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352–361.
- [32] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soylak, M.K. Purkait, *A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green*,

Desalination 281 (2011) 226–233.

[33] Venkat S. Mane, P.V. Vijay Babu. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. Desalination 273 (2011) 321–329.

[34] Karim, Asmaa. Mounir, Badia. Hachkar, Mohsine. Bakasse, Mina. Yaacoubi, Abdelghani. "Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi." Revue des sciences de l'eau Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement 234 375–388. (2010).



# *Chapitre II:*

# *L'adsorption*

## **Chapitre II: L'adsorption.**

### **II.1 Introduction**

Les phénomènes d'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785. La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre, pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. C'est au début du 20<sup>ème</sup> siècle que les techniques d'adsorption se sont développées, grâce aux connaissances scientifiques accumulées dans ce domaine.

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

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [1].

### **II.2 Définition**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [2]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [3].

**II.3 Les types d'adsorption:**

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

**II.3.1 L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals:**

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilojoules par mole [4]. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [5].

**II.3.2 L'adsorption chimique:**

Ou consiste en une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de  $40 \text{ kJ.mole}^{-1}$  et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de fortes liaisons entre adsorbant et adsorbant (covalent par exemple). La couche adsorbée est au mieux mono moléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation [6].

Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/ adsorbant [7].

La comparaison entre ces deux types d'adsorption se fait en se basant sur plusieurs critères, regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau II 1:** Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [8].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

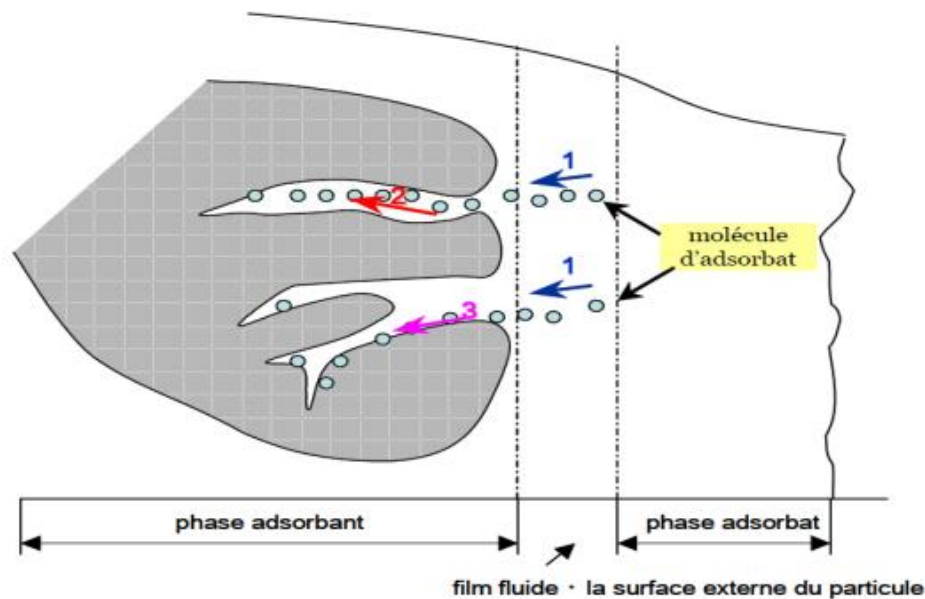
#### II.4 Description du mécanisme d'adsorption:

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. La figure (II.01) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [9].

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

- 1- Diffusion externe: elle correspond au transfert du soluté (molécules 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 du soluté.
- 3- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. [8].

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la Figure 01.



**Figure II 1:** Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface. [8].

## II.5 Facteurs influençant l'adsorption:

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

### II.5.1 La surface spécifique:

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption.

Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, de la surface des crevasses, des marches, des pores et autres imperfections de surface. Elle dépend aussi de la taille des solides (adsorbant). Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée. [10]

**II.5.2 Température:**

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de la température du type Arrhenius.

**II.5.3 La masse de l'adsorbant:**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé. [11]

**II.5.4 Le temps de contact:**

La vitesse d'adsorption est généralement rapide au début du processus, et elle devient ensuite plus lente, puisque le taux maximal de l'adsorption est généralement atteint après un court temps du contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. [12]

**II.5.5 Le pH:**

Le pH du milieu est un facteur influençant à la fois sur, la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Pour cela, il est considéré comme l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorptions. Dans les plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides. [13]

**II.5.6 Porosité:**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.[14]

**II.5.7 Natures de l'adsorbat :**

D'après la règle de LUNDELIUS : «Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant.[15]

**II.6 Isothermes d'adsorption:**

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant et calculée par la différence entre la

concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale de du soluté  $C$ . la quantité du soluté adsorbée a l'équilibre  $q_t$  est donnée par l'équation suivante [16]:

$$q_e = (c_0 - c_e) \times \frac{V}{m} \quad (\text{II.1})$$

Où :

$C_0$ : concentration initiale du soluté adsorbant en (mg/l);

$C_e$ : concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg/l);

$m$  : masse de l'adsorbant;

$q_e$ : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);

$V$  : volume de la solution (l).

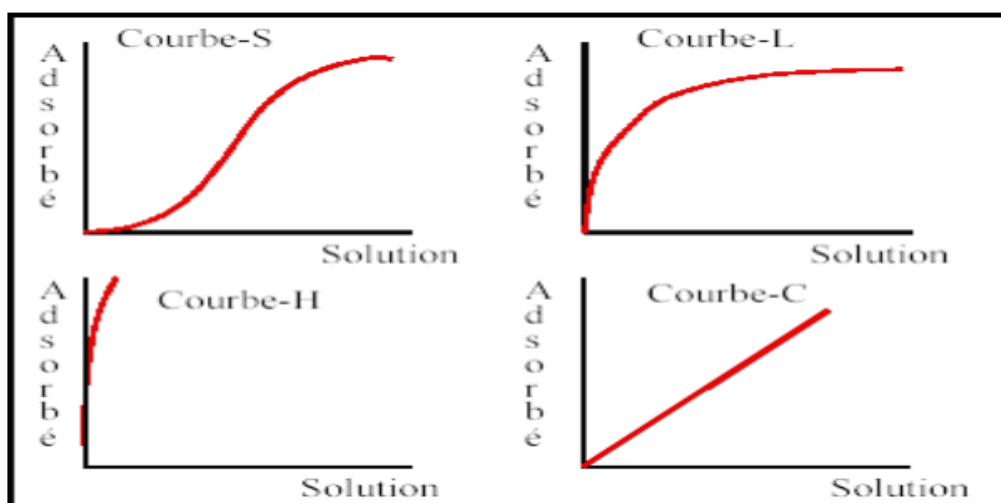
Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées.

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir aux à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

#### I-6-1- Classification des isothermes d'adsorption:

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).La figure II.2 présente cette classification. [16]



**Figure II 2:** Les quatre types d'isothermes (d'après GILES et al., 1974, extrait de LIMOUSINet al., 2007) [16].

❖ **Type S:**

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

❖ **Type L:**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

❖ **Type H:**

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

❖ **Type C:**

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

**II.7 Modélisation des isothermes d'adsorption:**

Pour l'étude du phénomène d'adsorption, plusieurs lois ont été proposées, et de nombreux modèles ont été développés pour la caractérisation des processus impliqués. La mesure des isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase absorbante, est l'approche la plus fréquemment employée. Parmi les modèles d'isotherme les plus répondus, on cite :

**II.7.1 Isotherme de Langmuir:** [17]

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse.

Langmuir postule que la masse du gaz adsorbée par unité de surface tend vers limite, lorsque la pression du gaz devient grande. Dans ces conditions, le solide est recouvert d'une couche mono moléculaire de gaz (Figure II.3).

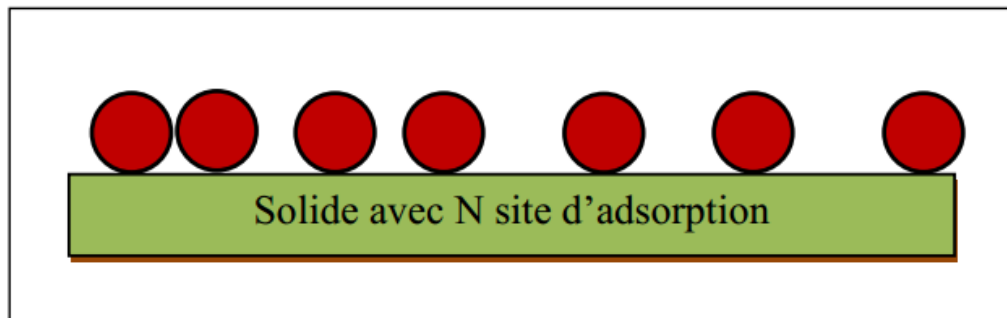
A une température constante, la quantité adsorbée  $Q$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K$  par l'équation :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K \times C_e}{1 + (K \times C_e)} \quad (\text{II.2})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K \times q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{II.3})$$

En portant  $1/q$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente  $1/K \cdot Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $Q_m$  et  $K$ .



*Figure II 3: Modèle d'adsorption de Langmuir [17]*

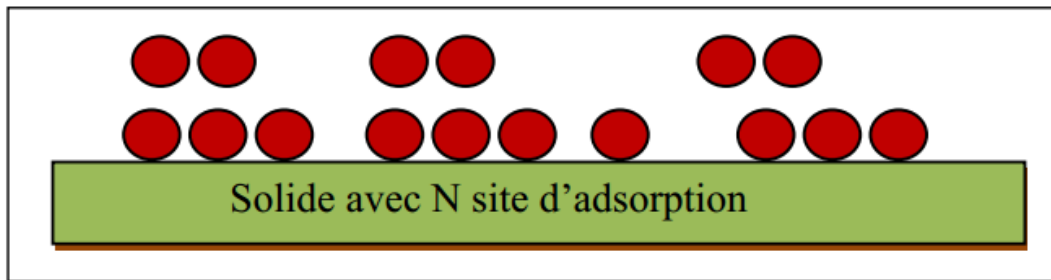
### II.7.2 Isotherme de Freundlich: [18]

L'isotherme de Freundlich est considérée comme le modèle le plus communément utilisée. Il s'applique à plusieurs cas, notamment, le cas de l'adsorption multicouche, sur la surface, avec une possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées. L'isotherme de Freundlich est généralement donnée par l'équation suivante:

$$q = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- $q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).
- $C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L).
- $K_f$  : capacité d'adsorption (L/g).
- $n$  : intensité d'adsorption.



*Figure II 4: Modèle d'adsorption de multicouche. [18]*

### II.7.3 Isotherme d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller (BET):

Le modèle BET est basé sur l'hypothèse que les molécules peuvent s'adsorber à la surface de l'adsorbant en plusieurs couches. Ce modèle est utilisé par de nombreux auteurs pour décrire l'adsorption à l'équilibre de composés organiques volatils dans les sols et leurs constituants [19]. L'allure de l'isotherme est très différente de celle des isothermes de Langmuir ou de Freundlich. On observe en effet un premier palier correspondant à la saturation de la 1ère couche, puis une reprise de l'adsorption correspondant à la formation de multicouches moléculaires (phénomène non traduit par les modèles de Langmuir et Freundlich).

### II.7.4 Isotherme d'adsorption de Temkin: [20]

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison.

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

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \times \ln(K_T \times C_e) \quad (\text{II.5})$$

Avec :

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

## II.8 Cinétique d'adsorption:

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Les modèles cinétiques les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide sont :

### II.8.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren): [21]

Lagergren (1998) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II-6})$$

Où :

- $k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;
- $q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$
- $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation I-6 pour les conditions aux limites ( $q_t = 0$  à  $t = 0$ ,  $q_t = q_t$  à  $t = t$ ), nous donne la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales

$$\log(q_e - q_t) = q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{II.7})$$

### II.8.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre: [22]

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.8})$$

Avec:

- $k_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre.
- $q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$ .
- $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation III.6 pour les conditions aux limites ( $q_t = 0$  à  $t = 0$ ,  $q_t = q_t$  à  $t = t$ ), nous donne la forme intégrée suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.9})$$

**II.8.3 Modèle de la diffusion intra particule:** [23]

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} \times t^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

Ou :

- $K_{int}$  : La concentration de la diffusion intra particule en (mg/g.min) ;
- La constante  $K_{int}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

**II.8.4 Modèle d'Elovich:** [24]

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} \times q_t = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (\text{II.11})$$

Ou :

$\alpha$  : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

$\beta$  : constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

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

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.12})$$

**II.9 Paramètres thermodynamique d'adsorption :**

D'une façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs. [25]

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (\text{II.13})$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H^\circ$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique ( $\Delta S^\circ$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation thermodynamique (II.13) associée à la relation de Vant'Hoff (II.14) nous permet d'aboutir à l'équation (II.15):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{II.14})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{II.15})$$

Avec :

- $K_d$  : constante de distribution d'adsorption ;
- $R$  : constante des gaz parfaits (8.314 J/mole.K) ;
- $T$  : température (K).

### II.10 Avantage et inconvénient:

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes. L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

La physisorption est une technique non destructive. Elle trouve donc tout son intérêt, technique et économique, dans les applications d'épuration avec récupération de produits.

On retiendra comme inconvénient principal la difficulté de détecter simplement le dysfonctionnement d'un adsorbant du fait de sa saturation, notamment sur les systèmes passifs.

**II.11 Les applications de l'adsorption:**

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances réagissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz, qui permet de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc...), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silicagel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau. [26]

**Références du chapitre II****Référence**

- [1]. Daoud T, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces rimosus », Ecole nationale polytechnique departement de genie chimique - HARRACH, ALGER , juin 2007
- [2]. L. NAIDJA, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, 2010, p 23.
- [3]. I. BOUNOUR, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, 2009, p 3.
- [4]. M. Kaustubha, D. Das, M. N. BISWASOU, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation, Chemical Engineering Journal vol 115, p. 121–131, 2005.
- [5]. S. Arris. (200 ), Etude Expérimentale De L'élimination Des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits, Thèse de doctorat, Université de Constantine, p. 30.
- [6]. D. M. Nevskaja, A. Guerrero-Ruiz, Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons, Journal of Colloid and Interface Science vol. 234, p.316–321, 2001.
- [7]. H. Maiza (200 ), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 3, 4.
- [8]. Mlle YAHIAOUI Nanars; ETUDE DE L'ADSORPTION DES COMPOSES PHENOLIQUES DES MARGINES D'OLIVE SUR CARBONATE DE CALCIUM, HYDROXYAPATITE ET CHARBON ACTIF.
- [9]. W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire, 55, (1998), 80-115.
- [10] F. Edeline, "L'épuration physico-chimique des eaux ". (Théorie et technologie, 4ème Edition. CEBEDOC. SPRI). Liège, 1998.
- [11] Q. Riaz, R. Abdul Hammed. A; study of adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions; J Chem :26 (2002), 357-361.
- [12] G. Blázquez , M.A. Martín-Lara, G. Tenorio, M. Calero ; Batch biosorption of lead (II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. Chemical Engineering Journal: 168 (2011), 170–177.

- [13] W.J.MASSCHELEIN; Processus unitaires du traitement de l'eau de l'eau potable .Ed. CEBEDOC Sprl. Liège.
- [14] R. Ubago-Petrez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen-Jimenez, C. Moreno-Castilla, Granular and monolithic carbons from KOH-activation of olive stones, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, (2006), 64-70.
- [15] B.Adams, H.C.Thomas, *Am.Chem.Soc.*, 8 ,79-86,1944.
- [16] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry*, 22, (2007), 249-275
- [17] I.Lamgmuir; The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*: 38 (1916), 2221–2295.
- [18] H.Freundlich, An adsorption insolutions, *Phys.Chem.*, 8, 89-146,1906.
- [19] K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux, Equilibrium Adsorption of Chemical Vapors on Surface Soils, Landfills & Landfarms, A Review, *J. Hazardous Matenals*, 19, (1988), 79-99.
- [20] M.ITemkin., V.Pyzhev; Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts; *Acta Physicochim, URSS*:12 (1940), 327–356.
- [21] S.J.ALLEN, G. Mckay, K.Y.H. KHANDER; Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. *J.Chemical Technology and Biotechnol*: 45 (1989), 291-302.
- [22] S.J.ALLEN, G. Mckay, K.Y.H. KHANDER; Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. *J.Chemical Technology and Biotechnol*: 45 (1989), 291-302.
- [23] F-C. WU, R-L TSENG, R-S. JUANG; kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay; *Environmental Technology*: 23 (2001), 721-729.
- [24] L.Lva, J.Hea, D.G.Min Wei, Evansa, Yue Duana; Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*: 40 (2006), 735-743.
- [25] J. Romero-González, J.R. Peralta-Videa, E. Rodríguez, M. Delgado, J.L. Gardea-Torresdey ; Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. *Bioresour. Technol*: 97 (2006) , 178–182.
- [26] V. Kirev, cours de chimie physique, Edition Mir. Moscov URSS, 720, 1975.



# *Chapitre III:*

# *Charbon actif*

---

**Chapitre III: charbon actif****III.1. Introduction**

Le charbon actif est un grand nom de famille de la matière n'ont pas une structure chimique spécifique, Types connus de charbon actif, certains d'entre certaines de leurs propriétés ou caractéristiques adsorption propriétés catalytiques, Selon le Environmental Protection Agence des États-Unis rapport (États-Unis - EPA) en 1991, et en 1995, que l'adsorption sur la surface du charbon actif est la meilleure technologie disponible pour répondre à chacune des eaux souterraines, l'eau de surface des composés suivants: les solvants organiques, les hydrocarbures polycycliques, les chlorures des phénols, des pesticides, des polluants dissous des métaux lourds.

Les charbons actifs ont une caractéristique essentielle qu'est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquent, ces derniers constituent les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. [01-02]

**III.2. Origine de fabrication**

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers [03]

Il est l'un des premiers matériaux adsorbants utilisé à grande échelle. L'utilisation du charbon remonte à l'antiquité. Dans le cadre de la médecine et du traitement des odeurs, les propriétés d'adsorption des charbons actifs ont été utilisées par les Égyptiens dans les années 1550 avant Jésus Christ. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable, la pétrochimie, l'agroalimentaire. [04]

**III.3. Procèdes de fabrication du charbon actif**

Les procédés industriels de production de CA comportent généralement deux (02) étapes: la carbonisation et l'activation.

**III.3.1. Carbonisation**

La carbonisation est la décomposition thermique (pyrolyse) des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène) La microstructure de base se développe vers 500°C, mais les pores ainsi formés contiennent divers produits de décomposition. Elle est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits

carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une grande capacité d'adsorption, car elle donne des produits ayant une structure poreuse rudimentaire ne leur permettant pas d'être utilisés comme adsorbants sans une activation supplémentaire. [05]

### **III.3.2. Activation**

L'activation permet de 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 [05]

#### **III.3.2.1. 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<sub>2</sub>, ou encore d'un mélange de ces gaz. Les propriétés adsorbantes finales du CA dépendent du gaz oxydant, de sa concentration, de la température, de sa durée d'activation, de la quantité et de la nature des phases minérales présentes dans le CA, mais aussi de la nature des additifs inorganiques ajoutés durant l'activation. En effet, au cours de l'activation les atomes de carbone à valence non saturée créés en bordure des feuillets pendant la carbonisation réagissent avec des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le soufre pour former différents groupements fonctionnels de surface. [05]

#### **III.3.2.2. L'activation chimique**

Est un autre procédé d'obtention du charbon actif. Elle consiste à imprégner le matériau de départ dans une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, soude...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C sous une atmosphère inerte ; ces températures sont inférieures 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 polydisperse : 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. [06]

### III.4. Caractéristiques du charbon actif

La capacité d'adsorption des charbons est évaluée à partir de certains paramètres intrinsèques. Ce sont en général la teneur en cendre, les groupes fonctionnels à la surface, la porosité et la surface spécifique. [08]

#### III.4.1. Texture du charbon actif

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

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 50 et 100 nm et peut atteindre jusqu'à 2000 nm. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques ( $0,5$  à  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.

- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 1,8-2 nm et 50-100 nm. Leurs surfaces spécifiques ( $25$  à  $75 \text{ m}^2. \text{g}^{-1}$ ) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition.

- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 1,8-2 nm (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.[7]

- Comme sur la (figure 1)

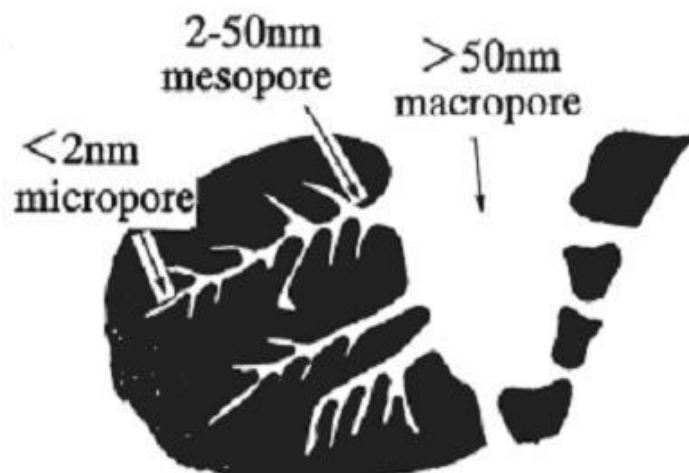


Figure III. 1: structure poreuse du charbon actif. [7]

### III.4.2. Les fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface du charbon. Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence des groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH) et carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles

Les groupements carboxyliques et lactoniques (ph-C=OO-ph') ont tendance à polariser la surface, La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés. [08]

### III.4.3. 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 adsorbat donné. La molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

En général, la surface spécifique est déterminée à partir de l'adsorption isotherme du di-azote à la température de l'azote liquide (77K). La surface occupée par une molécule de di azote dans ces conditions est  $16,2 \text{ \AA}^2$ , Lorsque l'isotherme est exploitée avec l'équation de BET on parle de surface spécifique de BET (SBET) et quand elle est exploitée avec l'équation de Langmuir, on parle de surface spécifique de Langmuir (SL). . [08]

### III.5. Les différentes formes du charbon actif

Il existe des différences utilisations du charbon actif est de plus en plus variée (purification, dépollution, décoloration, récupération, protection, extraction..).

Cette diversité accepte la diversité sous forme de charbon actif. En fonction des contextes d'applications envisagées et de la granulométrie, on distingue : les charbons actifs en poudre (CAP), les charbons actifs en grains (CAG) les charbons actifs en billes (CAB) et les charbons actifs en tissu (CAT). [08]

### III.5.1. Les charbons actifs en poudre (CAP)

Ils sont caractérisés par une granulométrie de  $20\mu\text{m}$ , des pores mesoporeux et une surface spécifique d'environ  $658\text{ m}^2/\text{g}$ . Les CAP sont destinés en général aux traitements en phase aqueuse. On les mélange avec le produit à purifier, la dose à employer variant suivant les cas. Ils sont récupérés, après utilisation, par filtration ou décantation [08]



Figure III. 2:CA en poudre (CAP)

### III.5.2. Les charbons actifs en grain (CAG)

Les CAG ont une granulométrie comprise entre 0,3 et 0,5 mm à pH acide et une surface spécifique d'environ  $550\text{ m}^2/\text{g}$ . Ils sont aussi bien utilisés en phase gazeuse (désodorisation d'un gaz, récupération de vapeurs de solvants, dépollution) [08]



Figure III. 3:CA en grain (CAG)

### III.5.3. Les charbons actifs en tissu (CAT)

Ils trouvent leur utilisation principale en phase gazeuse (séparation de gaz rares). Ils pourraient également, en phase liquide, servir à la récupération d'un solvant ou à l'extraction de l'or d'un minerai pauvre ou la caféine du café. Les limites d'utilisation des CAT se situent au niveau des risques de déchirement pour des débits de fluide élevés. Il faut toutefois signaler que les charbons actifs ne sont pas les seuls matériaux à présenter une structure poreuse propice à l'adsorption, on peut aussi utiliser les argiles et les zéolithes. [08]



Figure III. 4:CA en tissu (CAT)

### III.6. Les utilisations du charbon actif

Après avoir détaillé les Caractéristiques du charbon actif, nous présentons ses utilisations possibles. En effet, les différentes caractéristiques du CA peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air, et très efficaces verser adsorbent la matière organique et la micro pollution dissoute (ou inorganique organique). Par exemple, les charbons actifs permettent d'éliminer la couleur, la pollution dissoute (pesticides, organo-Halogènes) Ou (hydrocarbures), l'odeur, le goût. Ces adsorbants sont aussi utilisés verser purificateur l'air Dans des espaces fermées (désodorisation), récupérer des solvants Dans l'industrie chimique ou des métaux Précieux (or, argent ...) et d'Autres compounds Inorganiques Dans l'industrie hydroélectrique Métallurgique.

Dans le traitement des eaux, les Charbons Actifs sont utilisés verser de Produire l'eau destinée à la consommation humaine, versez traiter des eaux de «processus» et des résiduaires eaux Urbaines industrielles, et aussi chez le Particulier. Dans la filière de potabilisation d'eau, les charbons sont utilisés verser, par exemple Traiter, des pollutions accidentelles ou Saisonnières de la ressource en eau, ou versez l'affinage de la qualité de l'eau Dans un traitement tertiaire [07- 09]

**Références du chapitre III****Références**

- [01] Colin Cruz, A., Barrera Cruz, A., Barrera Cruz, A., Barrera -Diaz, C., Jiménez Maleon , M.C.M., Cheick Fall. 2003 Activated Carbon from Sewage Sludges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4
- [02] Rodriguez-Reinoso F, Molina Reinoso F, Molina Reinoso F, Molina-Sabio M Sabio M Sabio M. 1992 1992 1992. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation
- [03] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. 1998. Textural and chemical characterization of micro porous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77: 271-294.
- [04] Tatianne Ferreira de Oliveira (2011). Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université d'OLEANS. Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Ch.1 p36.
- [05] Catherine AYRAL, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE. Thèse pour obtenir le grade de DOCTORAT Ch.1 p8 et 9, avril 2009.
- [06] Carmen Manole Creanga (2007). Thèse pour l'obtention du grade de Docteur de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE ; procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). pA
- [07] Catherine AYRAL, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE. Thèse pour obtenir le grade de DOCTORAT Ch.1, avril 2009.
- [08] ZUE MVE Mexent, Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette. Thèse pour obtenir le grade de MASTER DE Université des Sciences et Techniques de Masuku. Ch.1 2012.
- [09] Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. 1998. Textural and chemical characterization of micro porous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77: 271-294.



***PARTIE***

***EXPERIMENTALE***



# *Chapitre IV:*

## *Partie Expérimentale*

---

**Chapitre IV: Partie Expérimentale****IV.1. Introduction**

Au cours de ce chapitre, nous testerons en premier lieu l'influence des principaux paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant (charbon actif en poudre), la température, les concentrations de colorant et pH sur l'élimination de BM à partir de processus d'adsorption ont été étudiés. En deuxième lieu on fait l'application des différents modèles des cinétiques et des isothermes de l'adsorption.

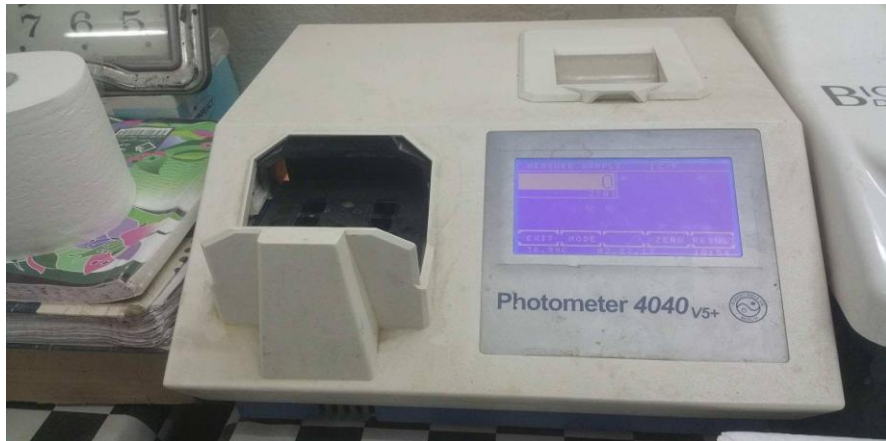
**IV.2. Matériels et méthode:****IV.2.1. Matériels et appareillage:**

- Pipette graduée
  
- Fiole jaugée
  
- Pipette graduée
  
- Verre de montre
  
- Bicher
  
- Une balance analytique type Kern
  
- Agitateur magnétique chauffant
  
- Une étuve type MEMMERT (maximum 120°C)
  
- pH-mètre
  
- Centrifugeuse
  
- **Spectres d'absorption en UV- visible :**

l'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de Beer – Lambert:

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

- ❖ DO : densité optique ‘
- ❖ I et I<sub>0</sub> : intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.
- ❖ l : épaisseur de la cellule de référence (cm)
- ❖ C : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mole/l).
- ❖  $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mole cm)



*Figure IV. 1: Spectrophotomètre UV visible*

1

La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante :

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

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

#### IV.2.2. Les produits utilisez :

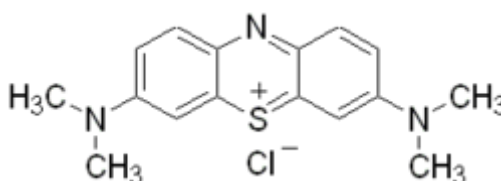
1. bleu de méthylène (1g)
2. Charbon actif en poudre (3g)
3. Hydroxyde de sodium (NaOH) (20ml)
4. Chlorhydrique (HCl) (20ml)

**IV 2.3 Adsorbats et Adsorbant:****IV 2.3 .1 Adsorbats:**

L'adsorbats étudiés est Le bleu de méthylène (BM) qui est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications, principalement : pigments (industrie des matières plastiques) ; encre, papier (imprimerie) ; colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ; pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) colorants capillaires (industrie des cosmétiques) .... Etc .

Le BM est l'un des polluants commun les effluents colorés. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [1]

Ca structure chimique et ses caractéristiques sont représentée sur la Figure (IV.2) et dans le Tableau (IV.1) respectivement.



*Figure IV. 2: Structures chimiques bleu de méthylène [1]*

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

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

**IV 2.3 .2 Adsorbant:**

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

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

Propriétés de charbon actif utilisées	
adsorption (méthylène bleu 0.15% Solution)	min 18 ml / 0.1g ( 270 mg/g)
pH valeur	6.0-7.5
la taille des particules 300 mesh %	60.0
Teneur en humidité %	5.0
Teneur en cendres (105C)%	5.0
Acide soluble %	1.5
Soluble dans l'eau %	0.2

**IV.3. Le rendement d'élimination du bleu de méthylène**

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

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

Où :

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

**IV 4. Préparation de solution mère le bleu de méthylène**

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



*Figure IV. 3: solution mère de bleu de méthylène*

#### **IV.5 Les effet de certain paramètre sur l'adsorption du BM**

##### **IV.5.1 Effet de la masse d'adsorbant :**

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

- 1- On prépare 5 échantillons d'une solution de BM de concentration 100 mg/l et un volume de 50 ml, avec différentes masses de charbon actif (0.01 g ; 0.02 g ; 0.03 g ; 0.04 g ; 0.05 g), sous une agitation magnétique 500 tr/min et la température ambiante pendant 2 heures, le pH des solutions mesuré égal à 6,20.
- 2- après la séparation par centrifugeuse le filtrat est analysé par le spectrophotomètre UV visible.

##### **IV.5.2 Cinétique d'adsorption (temps de contact) :**

Pour définir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif nous mettons plusieurs béchers de 100 ml, chaque bécher contient 0.03g de charbon actif et 50 ml du bleu de méthylène de concentration 100 mg/l et pH= 6,20, sous une agitation magnétique à la température ambiante. On mesure l'absorbance de la solution pour des différents temps.

**IV.5.3 l'effet de la concentration de l'adsorbat (BM):**

Étudions l'effet de la concentration de l'adsorbat sur l'adsorption suivant les étapes suivantes:

On prépare 5 échantillons d'une solution de BM de concentration (20 mg / l ; 40 mg / l ; 60 mg / l ; 80 mg / l ; 100 mg / l ; 120 mg / l ) et un volume de 50 ml, la masse du charbon actif est 0,03g ; pH= 6, 20 ; sous une agitation magnétique 500 tr/min à la température de l'air ambiant, pendant 100 min.

A la fin de la réaction On mesure l'absorbance de la solution pour les différentes concentrations.

**IV.5.4 L'effet de l'agitation :**

Pour étudier l'effet de l'agitation sur le phénomène d'adsorption suivant les étapes suivantes:

On prépare 5 échantillons d'une solution de BM de concentration 100 mg/l et un volume de 50 ml, sous une différente vitesse d'agitation (200; 300; 400; 500; 600; 700 tr/min) pendant 100 min, la masse du charbon actif obtenu est 0.03 g, pH= 6, 20. Les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible.

**IV.5.5 L'effet de la température :**

Pour étudier l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption suivant les étapes suivantes:

On prépare 5 échantillons d'une solution de BM de concentration 100 mg/l et un volume de 50 ml, chaque échantillons est réalisé sous une température différente à l'autre (25 °C ; 35 °C; 45 °C ; 55 °C), sous une agitation magnétique 500 tr/min pendant 100 min, la masse du charbon actif obtenu est 0.03 g, pH= 6, 20. Les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible.

**IV.5.6 L'effet de pH :**

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [2], Pour étudier l'effet de pH sur le phénomène d'adsorption suivant les étapes suivantes:

On prépare 7 échantillons d'une solution de BM de concentration 100 mg/l et un volume de 50 ml, chaque échantillons est réalisé sous un pH différent à l'autre (3 ; 4 ; 5 ; 6;7; 8; 9), sous une agitation magnétique 500 tr/min pendant 100 min, la masse du charbon actif obtenu est 0.03 g. Les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible.

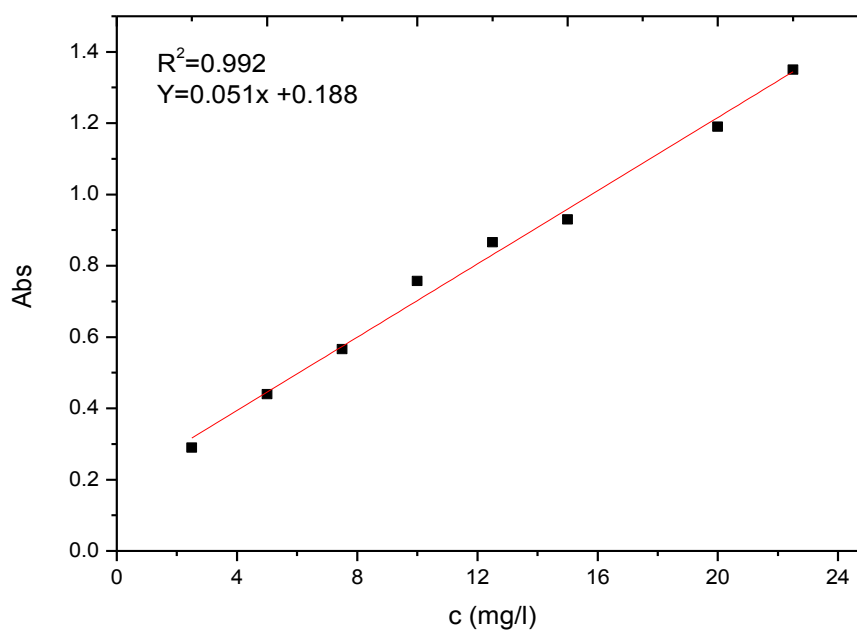
## IV.6 Résultats et discussion

### IV.6.1 Traçage de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Les absorbances des solutions de bleu de méthylène précédemment préparées sont mesurées à 664 nm. Le tableau (IV. 3) illustre les résultats de cette mesure qui permet de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure (IV. 4)

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

numéro de la solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Volume solution mère	0	5	10	15	20	25	30	40	45
Volume H <sub>2</sub> O	50	45	40	35	30	25	20	10	5
Concentration (mg/l)	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	20	22.5
Absorbance	0	0.29	0.44	0.566	0.757	0.866	0.93	1.19	1.35



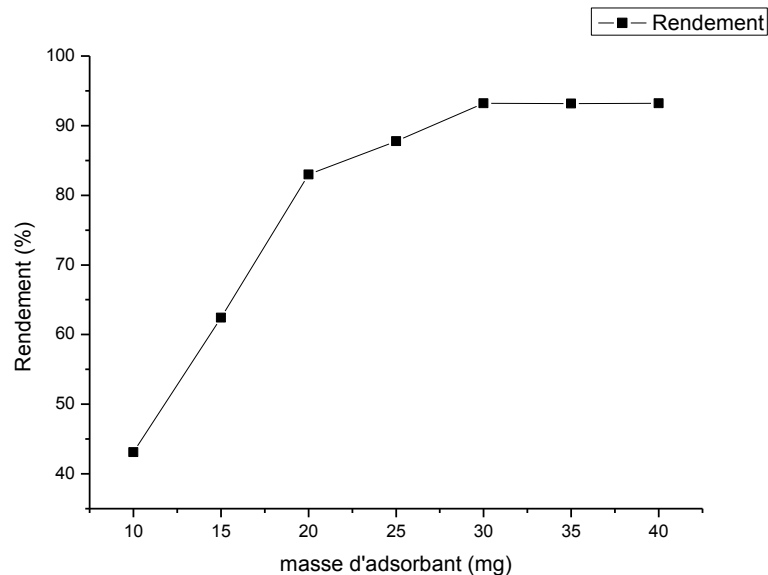
*Figure IV. 4: La courbe d'étalonnage*

### IV.6.2 Effet de la masse :

Le tableau (IV. 4) et la figure (IV. 5) représentent l'effet de la masse sur l'adsorption du bleu de méthylène

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

m (mg)	10	15	20	25	30	35	40
Do	3,089	2.105	1.056	0.811	0.534	0.536	0.535
Ce	56.882	37.588	17.019	12.215	6.784	6.823	6.803
Qe	215.588	208.039	207.451	175.568	155.359	133.109	116.495
R (%)	43.117	62.411	82.980	87.784	93.215	93.176	93.196



*Figure IV. 5: Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A.P. Conditions :  $T=25^{\circ}\text{C}$  ;  $\text{pH}= 6,20$  ;  $Vt= 500 \text{ tr/min}$*

Le tableau (IV. 4) nous donne la quantité du BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. Ce tableau montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des BM augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption [04] pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, La courbes de la Figure (IV.5) montrent que le pourcentage d'élimination des BM est pratiquement total (93 %)

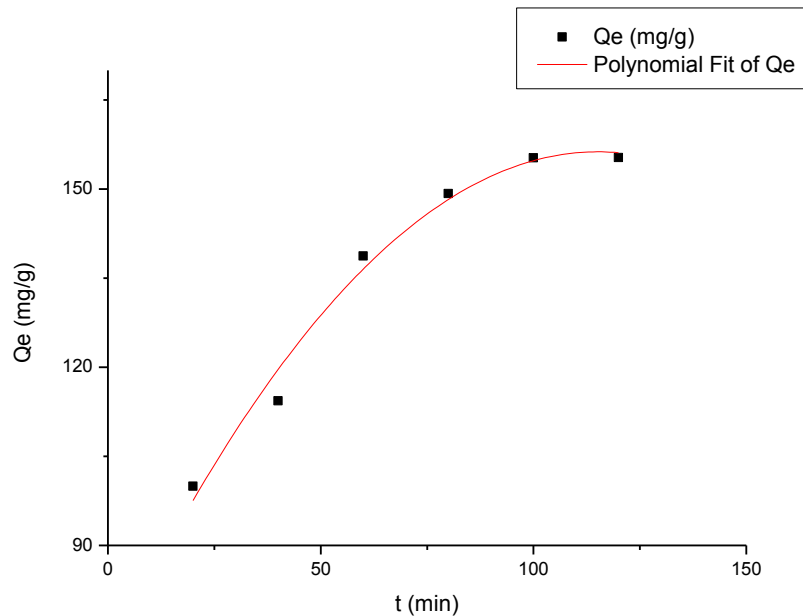
pour les charbons actifs Et calculé le pourcentage d'adsorption de l'équation (IV.3), et La masse de charbon actif qui sera prise en compte dans les études ultérieures sera 30 mg.

#### IV.6.3 Cinétique d'adsorption (temps de contact) :

Le tableau (IV.5), et la figure (IV.6), représentent l'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène.

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

t (min)	20	40	60	80	100	120
Do	2.229	1.789	1.042	0.721	0.537	0.535
Ce	40.019	31.392	16.745	10.450	6.843	6.803
Qe	99.967	114.346	138.758	149.248	155.261	155.326



**Figure IV. 6:** Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P. Conditions:  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $V=50\text{ml}$ ;  $\text{pH}=6,20$  ;  $Vt= 500\text{ tr/min}$

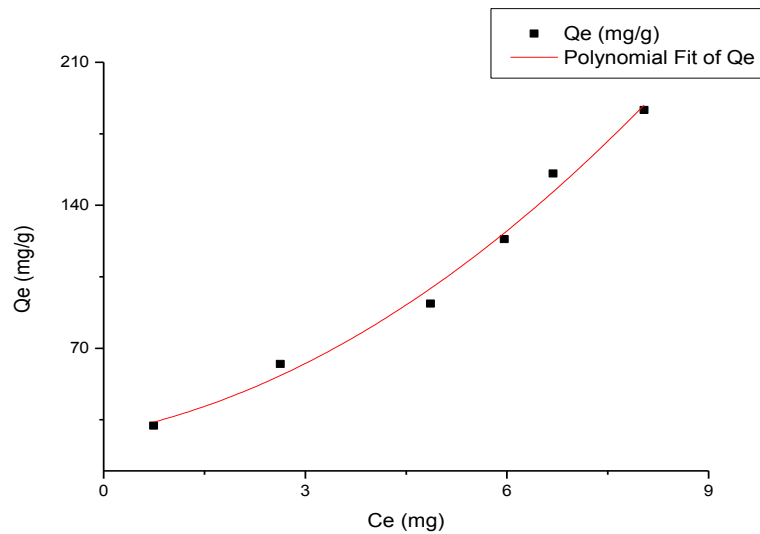
Nous remarquons que la cinétique d'adsorption du BM présente deux étapes distinctes. La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). Nous considérons que l'adsorption du BM sur la poudre de CA est un processus rapide, puisque on obtient un temps d'équilibre avoisinant de 100 min. Au-delà la quantité adsorbée reste pratiquement constante jusqu'à 120 min de la réaction. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec un temps de contact égal à 100 min.

#### IV.6.4 L'isotherme d'adsorption :

Le tableau (IV.6), et la figure (IV.7), représentent l'effet de la concentration du bleu de méthylène sur le phénomène d'adsorption.

**Tableau IV. 6:** L'isotherme d'adsorption du BM sur le CA.

C (mg/l)	20	40	60	80	100	120
Do	0.226	0.322	0.436	0.492	0.529	0.598
Ce	0.745	2.627	4.862	5.960	6.686	8.039
Qe	32.091	62.287	91.895	123.398	155.522	186.601



**Figure IV. 7:** L'isotherme d'adsorption du BM sur le C.A.P. Conditions:  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $V=50\text{ml}$

Les résultats présentés dans la figure (IV. 7) montrent que l'isotherme d'adsorption de BM est de type S, selon la classification de Giles.

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

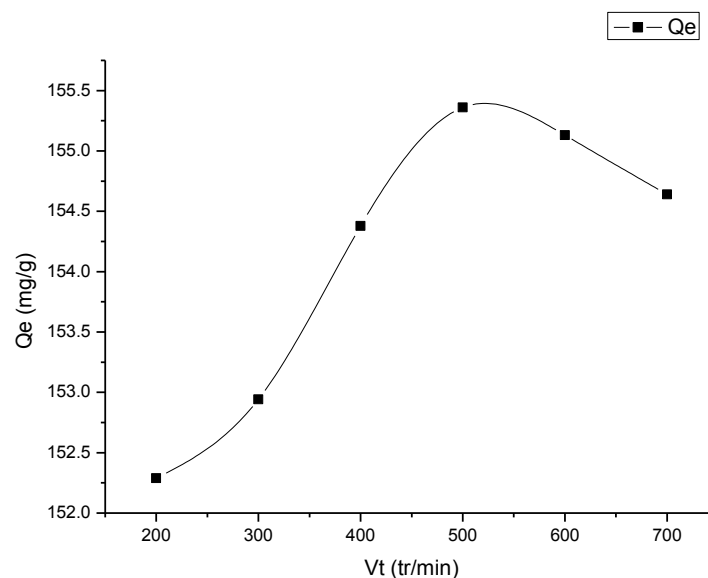
Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [05].

#### IV.6.5 Effet de la vitesse d'agitation :

Le tableau (IV.7), et la figure (IV.8), représentent l'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du bleu de méthylène.

**Tableau IV. 7:** Influence de l'agitation sur l'adsorption du BM sur le CA.

Vt (tr/min)	200	300	400	500	600	700
Do	0.628	0.608	0.564	0.534	0.541	0.556
Ce	8.627	8.235	7.372	6.784	6.921	7.215
Qe	152.287	152.941	154.379	155.359	155.130	154.640



**Figure IV. 8:** Influence de l'agitation sur l'adsorption du BM sur le CA

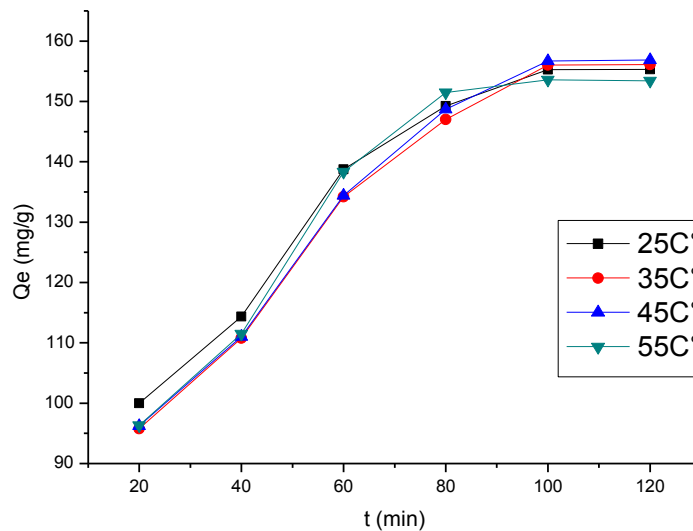
D'après la figure (IV. 8), nous remarquons que la meilleure vitesse d'agitation pour une bonne adsorption est 500 tr/min, A faible vitesse d'agitation, l'adsorption est minimale, cela est dû à la diffusion interne qui ralentit l'adsorption. Par contre, à grande vitesse, les deux étapes de diffusion (interne et externe) vont être négligées ce qui modifie le transfert de l'adsorbant vers les sites d'adsorption sur l'adsorbant.

### IV.6.6 Effet de la température :

Le tableau (IV. 8) et la figure (IV. 9) représentent l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène.

*Tableau IV. 8: Influence de la température sur l'adsorption du BM sur le CA.*

T (°C)	t(min)	20	40	60	80	100	120
25 °C	Do	2.229	1.789	1.042	0.721	0.537	0.535
	Ce	40.019	31.392	16.745	10.450	6.843	6.803
	Qe	99.967	114.346	138.758	149.248	155.261	155.326
35 °C	Do	2.358	1.899	1.182	0.789	0.513	0.511
	Ce	42.549	33.549	19.490	11.784	6.372	6.333
	Qe	95.751	110.751	134.183	147.026	156.045	156.111
45 °C	Do	2.343	1.89	1.175	0.738	0.493	0.488
	Ce	42.254	33.372	19.352	10.784	5.980	5.882
	Qe	96.241	111.045	134.411	148.692	156.699	156.862
55 °C	Do	2.341	1.876	1.055	0.653	0.588	0.593
	Ce	42.215	33.098	17	9.117	7.843	7.941
	Qe	96.307	111.503	138.333	151.470	153.594	153.431



*Figure IV. 9: Influence de la température sur l'adsorption du BM sur le CA*

À partir de la figure (IV. 9) nous observons que la capacité d'adsorption montre afférentes tendances en fonction de la température. Au-dessous du temps d'équilibre (100min) une augmentation. du temps mène à une faible augmentation dans la quantité adsorbée pour BM entre les différentes températures (25°C.35°C.45°C.55°C) Ce justifie que les températures utilisées no affecte pas de processus d'adsorption du BM a transfert de masse externe et transfert de masse interne

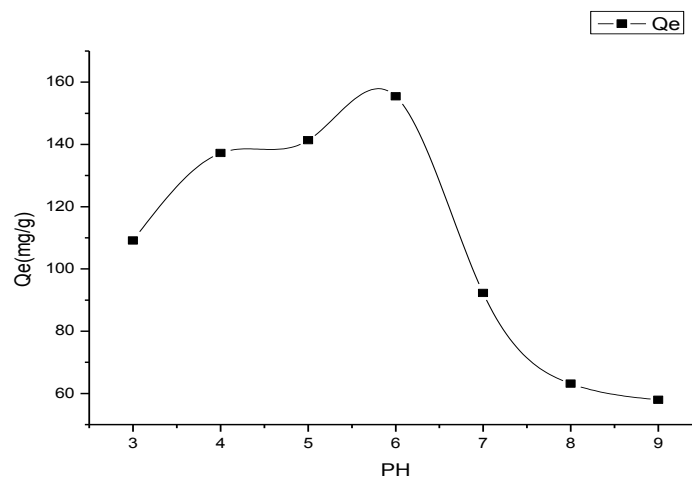
Après le temps d'équilibre (100min), la quantité adsorbée augmente légèrement d'une manier régulière avec la température pour charbon actif. On constate donc qu'il n'y'a pas une grande différence entre les quantités maximales adsorbées à ces températures, celle-ci montre que l'augmentation de la température dans la gamme [25-55 °C] n'influe pas beaucoup sur l'adsorption du BM sur le charbon.

#### IV.6.7 L'effet de pH :

Le tableau (IV. 9) et la figure (IV.10) représentent l'effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène.

*Tableau IV. 9: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le CA.*

pH	3	4	5	6	7	8	9
Do	1.9055	1.4663	1.2683	0.8375	2.1586	2.7437	2.901
Ce	34.532	23.678	21.184	12.736	38.641	50.113	53.210
Qe	109.112	127.203	131.36	145.439	102.265	83.145	77.982



*Figure IV. 10: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le CA Conditions: V=50ml ;T=25 °C  
Vt= 500 tr/min*

L'effet de la variation du pH sur les taux d'adsorption en variant le pH de 3 à 9 a été étudié à partir des données et du graphique obtenu que les quantités adsorbées du bleu de méthylène (y) par rapport au pH (x).

Nous notons une hausse sensible du rendement d'adsorption dans la gamme de pH étudiée (3 à 6) respectivement de (103 mg/g), (140 mg/g) Figure (IV.10). Nous déduisons donc que la disponibilité des sites destinés à fixer les colorants anioniques est dépendante du pH. En effet à pH acide, le nombre de sites actifs chargés négativement s'intensifie, ceci est dû à l'attraction électrostatique entre le colorant chargé négativement et la surface de l'adsorbant chargée positivement pouvant être par exemple, sous forme qui présentent des sites actifs. La capacité de fixation d'un colorant par un adsorbant est tributaire de la charge surfacique de l'adsorbant Figure (IV.10). La raison de choisir ces valeurs de pH pour étudier leur impact, il était évident que l'adsorption du bleu de méthylène était la plus élevée dans la gamme naturelle. Le pH optimal a été estimé à 6.

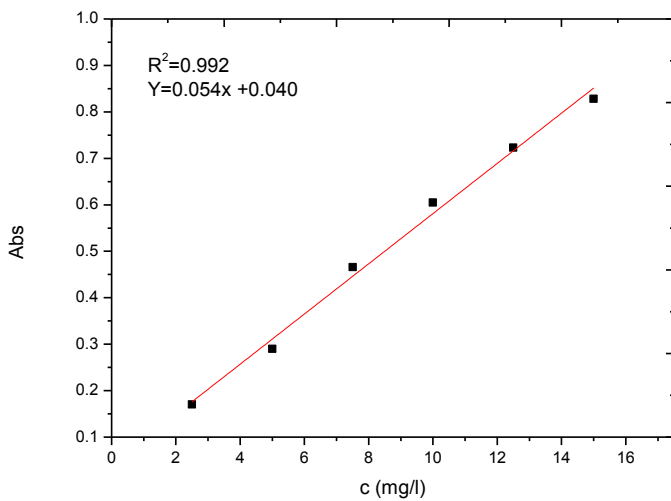


Figure IV. 12: La courbe d'étalonnage pour PH =3

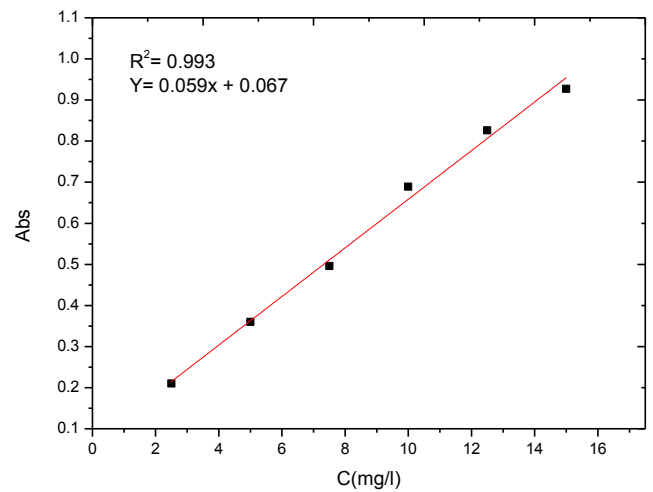


Figure IV. 11: La courbe d'étalonnage pour PH=4

**IV.7 Modélisation des résultats:****IV.7.1 Modélisation de la cinétique:**

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces charbons actifs dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté quatre modèles de cinétique :

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO), Elovich et la diffusion intra particule

**a) Le modèle de pseudo-premier ordre :**

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \times t \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

- $k_1$  : La constante d'adsorption de pseudo premier ordre ( $\text{temps}^{-1}$ ) ;
- $q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g)
- $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

**b) Le modèle pseudo-second ordre:**

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{IV.5})$$

Avec:

- $k_2$  : la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre.
- $q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g).
- $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- $t$ : temps (heures).

## c) Le modèle d' Elovich:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (\text{IV.6})$$

$\alpha$  : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

$\beta$  : constante de désorption (g/mg).

## d) Le modèle de la diffusion intra-particulaire

$$q_t = K_{int} \times t^{1/2} \quad (\text{IV.7})$$

Avec:

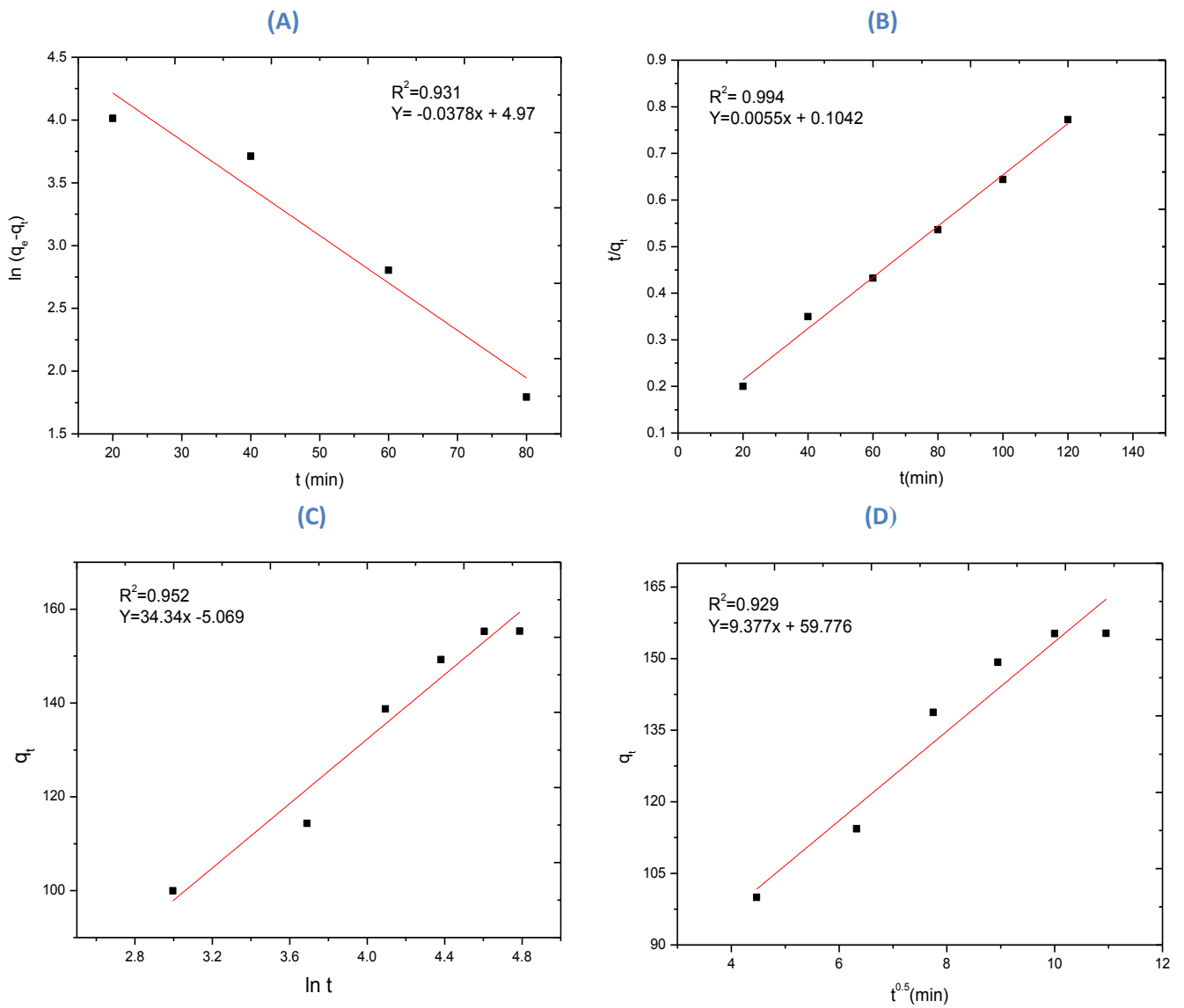
- $K_{int}$  : La concentration de la diffusion intra particule en (mg/g.min<sup>0.5</sup>) ;

*Tableau IV. 10: Constantes de la cinétique d'adsorption du BM sur le CA.*

<b>Le modèle du</b> pseudo-premier ordre	$K_1(\text{min}^{-1})$	0.0378
	$R^2$	0.931
<b>Le modèle</b> pseudo-second ordre	$K_2(\text{g/mg.min})$	0.2909
	$Q_e(\text{mg/g})$	33.054
	$V_i(\text{mg/g.min})$	9.615
	$R^2$	0.994
<b>Le modèle</b> d'Elovich	A	0.0251
	$\beta(\text{mg/g})$	34.34
	$R^2$	0.952
<b>Le modèle de La</b> diffusion intra-particulaire	$K_1(\text{mg/g.min}^{0.5})$	9.337
	$R^2$	0.929

A partir du tableau (IV.10) nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second ordre avec un facteur de corrélation ( $R^2=0.99$ ) pour les deux échantillons, on peut déduire donc que le modèle de pseudo-second ordre est bien établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de BM sur le charbon actif.

Ces modèles sont représentés sur la figure (IV. 13)



**Figure IV. 13:** Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur le CA (A) : Le modèle de pseudo-premier ordre, (B) : Le modèle pseudo-second ordre (C) : Le modèle d'Elovich, (D) : Le modèle de la diffusion intra-particulaire

**IV.7.2 Modélisation des isothermes:**

Plusieurs modèles de isothermes ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces charbons actifs dans le domaine d'adsorption [06] . Nous avons adopté les trois modèles d'isothermes : Ces modèles sont : Modèle de Langmuir, modèle de Freundlich, Modèle de Temkin

**a). Modèle de Langmuir:**

$$\frac{1}{q} = \left[ \left( \frac{1}{q_m \times K_L} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \left( \frac{1}{q_m} \right) \right] \quad (\text{IV.8})$$

Avec:

- q: quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant <<capacité d'adsorption>> (mg/g).
- q<sub>m</sub>: Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g).
- C<sub>e</sub>: Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l).
- K<sub>L</sub>: la constante de Langmuir.

**b). modèle de Freundlich:**

$$\ln q = \ln K_f \times \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.9})$$

Avec :

- q<sub>e</sub> : quantité adsorbée par gramme du solide.
- C<sub>e</sub> : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.
- K<sub>f</sub> et 1/n : constantes de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

**c). Modèle de Temkin:**

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

Avec :

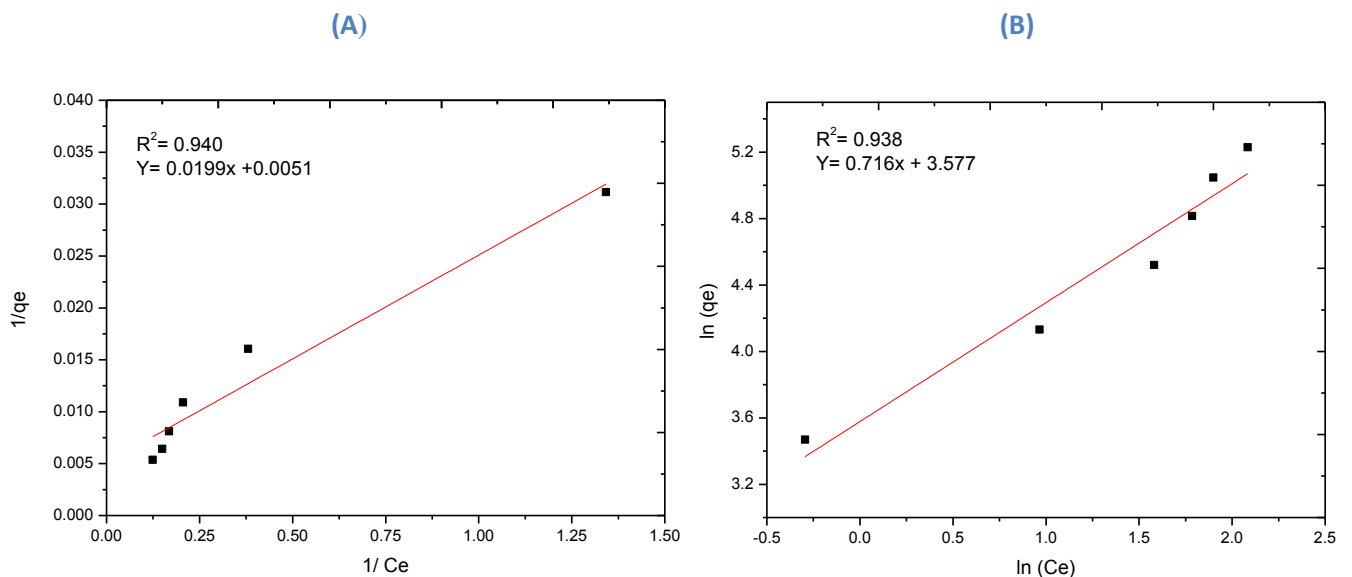
- q<sub>e</sub> : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g) .
- C<sub>e</sub>: concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).
- R: constante universelle des gaz parfaits (J/mol. K).

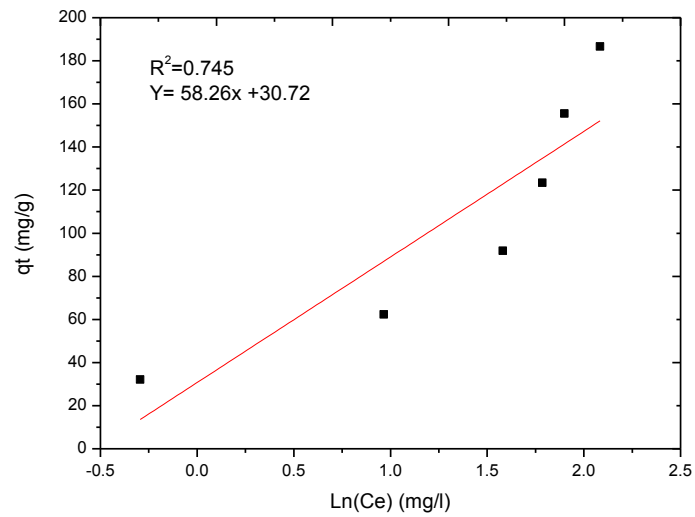
- $T$  : température absolue (K) .
- $b_T$  : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol/g.mg)
- $K_T$  : constante d'équilibre (L/mg)

**Tableau IV. 11** : Constantes de Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur le CA.

modèle de Langmuir	$K_l$ (l/mg)	0.251
	$Q_m$ (mg/g)	200
	$R^2$	0.940
modèle de Freundlich	$K_f$ (mg/g)	35.766
	$1/n_f$	0.716
	$n_f$	1.39
	$R^2$	0.938
modèle de Temkin	$B=RT/b_T$	58.26
	$A= K_T$	1.693
	$R^2$	0.744

À partir des résultats obtenus par la modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Temkin). On observe que le coefficient de corrélation de Langmuir est le meilleur pour l'isotherme, Ces modèles sont représentés sur la figure (IV.14)

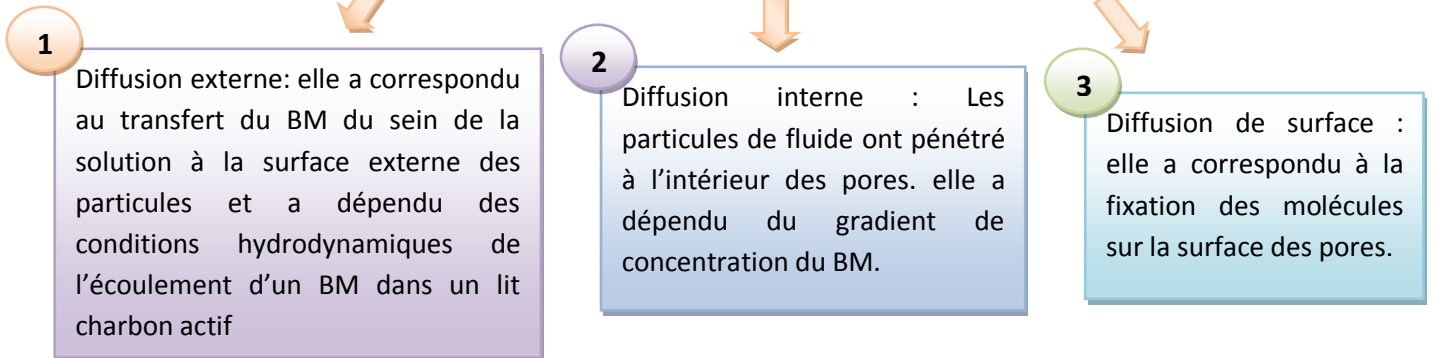




**Figure IV. 14:** Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le CA.(A): Modèle de Langmuir, (B) : modèle de Freundlich (C) : modèle de Temkin

## IV.8 Le mécanisme d'adsorption entre charbon actif et BM :

L'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif se produit principalement en trois étapes.



Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, a dépendu de nombreux facteurs nous avons utilisé les plus importants et les facteurs non importants

### Effet de la masse

1

La masse optimal égale 30 mg, ceci a été facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant a augmenté la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption par conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbée. bien que le pourcentage d'adsorption a augmenté avec l'augmentation de la dose d'adsorbant

### Temps de contact

2

Le Charbon actif en poudre a permis une bonne rétention de BM après 100 min de contact et nous avons remarqué que la cinétique d'adsorption du BM présente deux étapes distinctes. la première étape a été rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde a été lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

### Effet de la température

3

L'augmentation de la température causé à augmenter la vitesse de la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution . après les résultats obtenus nous avons remarqué qu'il y a une diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.

### L'effet de l'agitation

4

La vitesse d'agitation est 500 tr/min, a faible vitesse d'agitation, l'adsorption a été minimale, cela a été du à la diffusion interne qui a ralenti l'adsorption. Par contre, à grande vitesse, les deux étapes de diffusion (interne et externe) sont allés être négligées ce qui a modifié le transfert de l'adsorbat vers les sites d'adsorption sur l'adsorbant.

**L'effet de  
pH****5**

La meilleure valeur de PH est 6, nous avons noté une hausse sensible du rendement d'adsorption dans la gamme de pH étudiée (3 à 6) respectivement. nous avons déduit donc que la disponibilité des sites destinés à fixer les colorants anioniques a été dépendante du pH. en effet à pH acide, le nombre de sites actifs chargés négativement s'est intensifié, ceci a été dû à l'attraction électrostatique entre le colorant chargé négativement et la surface de l'adsorbant chargée positivement pouvant être par exemple, sous forme qui ont présenté des sites actifs. La capacité de fixation d'un colorant par un adsorbant a été tributaire de la charge surfacique de l'adsorbant.

**L'effet de la  
concentration****6**

Les isothermes de cette classe ont présenté, à faible concentration, les molécules adsorbées ont favorisé l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). ceci a été dû aux molécules qui se sont attirés par des forces, et se sont regroupés en ilots dans lesquels elles se sont tassées les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de BM sont adsorbées verticalement c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se sont trouvées en compétition d'adsorption forte avec le solvant

**Références du chapitre IV**

- [1] M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352–361
- [2] M.P. Tavljeva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409 (2013) 112–122.
- [03] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
- [04] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.
- [05] S. Mouaziz , Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bisimidazolium –Application à l’adsorption du bleu Telon, master , universite abou bekr belkaidtlemcen,( 2012 ).
- [06] Arivoli S, Viji Jain M and Rajachandrasekar T, *Mat Sci Res India*, **2006**, 3, 241-250.

# Conclusion générale

### Conclusion générale

D'un point de vue général, Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de charbon actif dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants. Nous a permis de montrer La cinétique d'adsorption de polluant sur le charbon actif, montrent que ce charbon actif est un bon adsorbant de polluant en solution aqueuse. La cinétique été influencées par les paramètres étudiés : la température, la concentration, la vitesse de l'agitation, temps de contact, pH et la masse de l'adsorbant. les principaux résultats obtenus au cours de ce travail résumant comme suit :

- ❖ La capacité d'adsorption et le taux d'élimination du bleu de méthylène donne un meilleur rendement à pH= 6.
- ❖ Le charbon actif en poudre permet une bonne rétention des BM après 100 min de contact.
- ❖ L'étude de l'isotherme montre que le model de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption du BM.
- ❖ La cinétique d'adsorption de BM sur charbon actif est bien décrite par le modèle du second ordre.
- ❖ L'efficacité d'adsorption de bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de la température, donc le processus d'adsorption est exothermique.

A la fin de cette étude, nous pouvons juger que le charbon actif est un bon adsorbant, qui possède une forte capacité pour éliminer le BM à partir des solutions aqueuses.

**Résumé :**

Dans cette étude, nous avons procédé à l'élimination de colorant du bleu de méthylène en solution par l'adsorption sur charbon actif. Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que, l'effet de temps d'agitation, pH, la teneur initiale en bleu de méthylène et la température.

Nos résultats ont montré que l'équilibre est atteint pendant un temps de contact de 100 min, que le pouvoir de rétention du bleu de méthylène sur charbon actif diminue avec l'augmentation de pH, l'augmentation de la concentration du BM entraîne un accroissement de l'adsorption.

Les isothermes ont été utilisées pour décrire l'adsorption de BM, le modèle de Langmuir à un meilleur coefficient de corrélation. Les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre, Elovich, diffusion intra-particulaire, ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption du BM, les résultats ont indiqué que le pseudo second ordre est la meilleure corrélation.

**Mots clés :** adsorption, charbon actif, colorant, bleu de méthylène.

**Abstract:**

In this study, dye removal of méthylène blue in solution was carried out by adsorption on activated carbon. . Several parameters were studied, such as the effect of stirring time, pH, initial méthylène blue content and temperature.

Our results showed that the equilibrium is reached during a contact time of 100 min that the retention capacity of méthylène blue on the activated carbon decreases with the increase of pH, the increase in the concentration of the BM leads to an increase in adsorption.

The isotherms were used to describe the adsorption of BM, the Langmuir model with a better correlation coefficient. The kinetic models: pseudo first order, pseudo second order, Elovich, intra particle diffusion, were used to analyze the data obtained for the adsorption of the BM, the results indicated that the pseudo second order is the best correlation.

**Key words:** adsorption, activated carbon, dye, méthylène blue.