



Département de Technologie chimique industrielle

Rapport de soutenance

En vue de l'obtention du diplôme
De Licence professionnelle en :
Génie chimique

Thème :

Élimination du colorant bleu de méthylène par adsorption

Réalisé par :

Mlle MEGUELLATI Imane

Encadré par :

Mme HAMIDOUCHE.S

Docteur / Enseignante

Corrigé par :

Examineur : Mr KARABAGLI. A

M.C.A

Remerciement

Ce travail a été réalisé, dans le cadre de la préparation de mon rapport de soutenance en vue de l'obtention du diplôme de licence professionnelle en génie chimique.

Je remerciée d'abord notre dieu le tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail.

*Je tiens à remercier sincèrement ma promotrice au sein de l'Université de BOUIRA **Dr Madame HAMIDOUCHE Sabiha** pour l'excellent encadrement délivré au cours de mon projet de fin d'étude, pour sa gentillesse, sa patience, et surtout pour la bonne humeur qu'elle communique avec le monde.*

*Je tiens à remercier également **Mr KARABAGLI Abderrahmane** d'avoir accepté d'être l'examineur de ce travail.*

Merci à tous les administrateurs de l'institut de technologie.

Je voudrai rendre hommage à ma famille, pour leur indélébile soutien au cours de toutes mes années d'études, ainsi que mes amis qui m'ont toujours encouragé.



Dédicaces

J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail :

*A mes très chers parents, **ma mère et mon père***

*Pour leur patience et leur réconfort dans les moments de doutes
et de découragement*

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie

*A mes chères sœurs **Nour El Houda et Maroua***

*A ma promotrice **Dr. Mme HAMIDOUCHE Sabiha** pour
sa gentillesse, je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et
conseillé.*

*A tout mes amies, et surtout **HADDOU Manal et FENNI
Samira** pour leur aide et encouragement*

A tous ceux qui me sont proches et chers

*Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont
offert leurs amitiés et des moments inoubliables.*

Sommaire

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1 La pollution de l'eau	3
I.2 Les colorants	3
I.2.1 Définition d'un colorant	3
I.2.2 Classification des colorants	3
I.2.3 Application des colorants	4
I.3 Procédés d'élimination des colorants.....	5
I.3.1 Méthode physico-chimique : coagulation-floculation.....	5
I.3.2 Méthodes chimiques	5
I.3.2.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA)	5
I.3.3 Méthodes physiques	5
I.3.3.1 Filtration sur membrane	5
I.4 L'adsorption.....	6
I.4.1 Définition.....	6
I.4.2 Types d'adsorption	6
I.4.3 Description du mécanisme d'adsorption	7
I.4.4 Facteurs influencent l'adsorption	7
I.4.5 Modèles mathématiques appliqués à l'adsorption.....	8
I.4.5.1 Modèle de Langmuir	8
I.4.5.2 Modèle de Freundlich.....	8
I.5 Les adsorbants.....	9
I.5.1 Les adsorbants minéraux :	9
I.5.1.1 Les argiles	9
I.5.1.2 Les zéolithes	9
I.5.1.3 L'alumine activée	9
I.5.1.4 Gels de silice (silica-gel)	9

I.5.2	Les adsorbants à base de polymère.....	9
I.5.3	Les adsorbants naturels.....	10
I.5.4	Charbon actif	10
I.5.4.1	Définition	10
I.5.4.2	Matériaux constitutifs.....	10
I.5.4.3	Propriétés.....	10
Chapitre II: Etude expérimentale		
II.1	Caractéristiques du colorant (BM).....	12
II.2	Étude de l'élimination du colorant BM.....	13
II.2.1	Matériels et réactifs	13
II.2.2	Courbe d'étalonnage du colorant BM	13
II.2.2.1	Préparation des solutions filles de colorant du BM.....	13
II.3	Etude de l'adsorption.....	14
II.4	Résultats et discussion	16
	Conclusion générale	21
Références bibliographiques		

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	07
Figure I.2: Adsorption sur une particule de CA.....	11
Figure II.1 : Structure moléculaire de bleu de méthylène.	12
Figure II.2 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	14
Figure II.3 : Pourcentage d'élimination en fonction de concentrations initiales du bleu de méthylène.	16
Figure II.4: Variation de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre de bleu de méthylène.	17
Figure II.5 : Traçage de l'isotherme de Langmuir de bleu de méthylène.....	18
Figure II.6 : Traçage de l'isotherme de Freundlich de bleu de méthylène.	18
Figure II.7 : Comparaison des deux isothermes d'adsorption de BM sur le charbon actif avec la courbe obtenue expérimentalement.....	19

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes (3).	3
Tableau I.2 : Classification des colorants (6).	4
Tableau I.3 : Forme générale et linéaire de chaque modèle (Langmuir et Freundlich).....	8
Tableau II.1: Matériels et réactifs utilisés lors de l'étude de l'adsorption de bleu de méthylène.	13
Tableau II.2: Les absorbances obtenus par l'analyse spectrophotométrique de la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.	14
Tableau II.3 : Les résultats obtenus par les cinq solutions de bleu de méthylène.....	16
Tableau II.4 : Résultats de l'isotherme de Langmuir de bleu de méthylène.	17
Tableau II.5: Résultats de l'isotherme de Freundlich de bleu de méthylène.....	18
Tableau II.6: Résultats expérimentaux d'après la modélisation de Langmuir et Freundlich de bleu de méthylène.....	19

Liste des abréviations

Liste des abréviations

➤ Symboles latins

A : Absorbance

V : Volume (L)

C₀ : Concentration initiale du colorant (mg/L)

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre (mg/L)

m : Masse d'adsorbant (g)

q_e : Quantité du colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_m : Capacité maximale du colorant adsorbée (mg/g)

k_L : Constante de Langmuir (L/mg)

k_F : Constante de Freundlich ($m^{1-n} \cdot L^n/g$)

n : Degré de non-linéarité

R² : Coefficient de corrélation

➤ Abréviations

BM : Bleu de méthylène

CA : Charbon actif

POA: Procédé d'oxydation avancée

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

UV-Vis: Ultraviolet-Visible

Introduction générale

Introduction générale

L'homme a toujours eu comme souci d'augmenter ses ressources en eau. Or, utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer. Toute activité, quelque soit domestique, industrielle ou agricole, engendre des rejets polluants indésirables, plus ou moins toxiques [1].

Les rejets de nombreuses industries (plastiques, cosmétique, papier et particulièrement le textile) sont lourdement chargés en colorants qui posent un problème esthétique mais aussi des impacts toxicologiques dangereux pour l'environnement. En outre, certains colorants se dégradent en composés toxiques, mutagènes et cancérigènes qui influencent sur les organismes vivants.

Aujourd'hui il existe plus de 10 000 colorants ayant des structures chimiques diverses, classés comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant. Les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques. Le bleu de méthylène est un colorant largement utilisé dans la teinture du coton, du bois, de la soie et du papier, etc. C'est l'un des colorants synthétiques qui peuvent affecter négativement la photosynthèse.

Le traitement des rejets industriels concernant ce type de colorant ou des colorants similaires s'avère d'un grand intérêt. Diverses techniques physiques, chimiques et biologiques ont été développées et testées pour le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent : la coagulation-floculation, l'oxydation et l'ozonation la filtration sur membrane, etc. l'adsorption est l'une des technologies faciles à mise en œuvre, elle est largement utilisée pour le traitement des eaux. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé en réseau de sa grande capacité d'adsorption des contaminants organiques [2].

Ce présent travail est composé de deux chapitres :

- Le premier chapitre commencera par une étude bibliographique sur la pollution de l'eau, les colorants, et toutes les notions théoriques de base dans de l'adsorption, types d'adsorption, mécanisme, facteurs influençant, et aussi les principaux adsorbants utilisés.
- Le deuxième chapitre, est consacré à l'étude du phénomène de l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène), l'application des deux isothermes

Introduction générale

d'adsorption Langmuir et Freundlich, et la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

- Enfin nous terminons avec une conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 La pollution de l'eau

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelles, domestiques, industrielles ou agricoles. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers les terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes WC, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerce, etc. Quand à l'origine industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par les produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les rejets de procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit [3].

I.2 Les colorants

I.2.1 Définition d'un colorant

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 [4], et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible de (380 à 750nm) en lumière colorée [5].

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [5].

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

I.2.2 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale. La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [6]. La classification

tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome. Le tableau regroupe les colorants selon les deux types de classification [7].

Tableau I.2 : Classification des colorants [8].

Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation (tinctoriale)
Les colorants azoïques	Les colorants acides ou anioniques
Colorants triphénylméthanes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants indigoïdes	Les colorants développés ou azoïques insolubles
Les colorants xanthènes	Les colorants de cuve
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants réactifs
Les phtalocyanines	Les colorants directs (ou substantifs)
Les colorants nitrés ou nitrosés	Les colorants mordants
	Les colorants dispersés

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur les quelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [8].

I.2.3 Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain et filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures, du papier et du parchemin, des feuilles et des plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints et préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires, des emplois médicaux et cosmétiques [9].

I.3 Procédés d'élimination des colorants

I.3.1 Méthode physico-chimique : coagulation-floculation

La coagulation/floculation est un procédé couramment employé en épuration primaire des eaux usées industrielles (et dans quelques cas dans le traitement tertiaire). Ce procédé permet de se débarrasser des MES et des particules colloïdales qui ne peuvent décanter par elles-mêmes, afin de diminuer la turbidité de l'eau. Il implique plus souvent la dispersion instantanée d'un ou plusieurs produits chimiques qui déstabilise les particules colloïdales et mène à la formation de micro-flocs. Le pontage de ces micro-flocs, grâce à l'ajout d'un adjuvant de floculation (généralement de type anionique), en fait des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de floculation permet ensuite l'élimination des flocons formés [1].

I.3.2 Méthodes chimiques

I.3.2.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés de destruction des polluants reposent sur des réactions chimiques d'oxydation. L'oxydation chimique est de plus en plus utilisée dans le traitement des eaux. Elle devienne nécessaire lorsque la solution à traiter contienne des polluants non biodégradables réfractaires aux traitements conventionnels de dépollution. L'oxydation peut être réalisée, soit par des procédés classiques (oxydation chimique, catalytique ou électrochimique) mettent en œuvre par exemple un oxydant tel que le chlore (Cl_2), le dioxyde de chlore (ClO_2), ou l'ozone (O_3), soit par des procédés d'oxydation avancée (POA) qui font intervenir une espèce fortement oxydante telle que le radical hydroxyle. L'oxydation est intéressante car elle permet de déduire partiellement ou totalement les matières organiques, les germes vivants, les bactéries et les métaux [1].

I.3.3 Méthodes physiques

I.3.3.1 Filtration sur membrane

La filtration membranaire est définie comme un processus de séparation sous pression ou sous vide dans lequel des particules de plus de $1\mu\text{m}$ sont rejetées par une barrière non fibreuse conçue principalement comme un mécanisme d'exclusion de taille et qui a une efficacité d'élimination mesurable d'un organisme cible qui peut être vérifiée pensé à l'application d'un test d'intégrité direct [10].

I.4 L'adsorption

Les technologies de séparation par adsorption constituent une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [11].

I.4.1 Définition

L'adsorption peut être définie comme étant l'opération fondamentale de génie chimique, qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettent ainsi leur séparation. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat ou couramment soluté. On distingue plusieurs types d'adsorption qui diffèrent par leur nature et les énergies mises en jeu [12].

I.4.2 Types d'adsorption

On distingue la physisorption, qui conserve l'identité aux molécules adsorbées [13], et la chimisorption qui met en jeu la formation des liaisons chimiques [1]. L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption [13], la physisorption se produit rapidement car aucune énergie d'activation n'est nécessaire, et elle est parfaitement réversible, par contre la chimisorption étant une réaction chimique (formation de liaisons ioniques ou covalente), elle nécessite une certaine énergie d'activation, et le processus est moins réversible [1].

Les forces de physisorption sont de trois types :

- Les forces de dispersion (Van Der Waals) toujours présentes ;
- Les forces polaires résultent de la présence de champ électrique dans les micropores ;
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaire-polaire, non polaire- non polaire), de la masse molaire, de la forme de la molécule.

Les forces de chimisorption sont celles de la réactivité des surfaces mises en jeu sans les processus catalytiques, à la différence que les composés formés par adsorption sont stables aux températures mises en jeu [13].

I.4.3 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure représente un matériau solide (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.

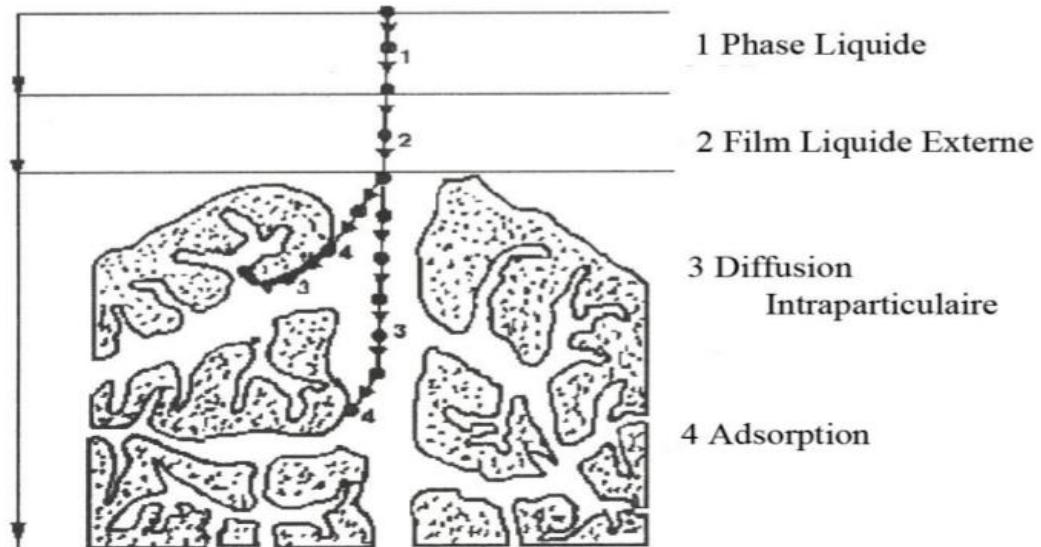


Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

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

- 1) Diffusion de l'adsorbant de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert de soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbé la molécule est considéré comme immobile [14].

I.4.4 Facteurs influencent l'adsorption

Les facteurs influençant l'adsorption sont nombreux, à savoir la solubilité (les polluants solubles sont plus facilement adsorbés), la structure moléculaire (les chaînes à ramifications sont plus facilement adsorbées), la charge moléculaire (les grosses molécules sont plus facilement adsorbées que les plus petites), la polarité (les molécules apolaires sont plus facilement retenues), le Ph (importance de connaître la valeur de pH) et la température [1].

I.4.5 Modèles mathématiques appliqués à l'adsorption

Les phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par des représentations graphiques, appelées courbes d'isothermes ou plus simplement isothermes. Ces courbes décrivent la relation existant, à l'équilibre d'adsorption, entre la quantité de colorant retenue par gramme d'adsorbant (notée q_e) et la concentration du même colorant en solution à l'équilibre (notée C_e) à une température donnée constante. Toute isotherme d'adsorption est caractérisée par son allure générale qui donne une indication sur le type d'isotherme et sa pente à l'origine [15].

I.4.5.1 Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de la surface par une monocouche. Les hypothèses initiales de ce modèle sont :

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m) ;
- Tous les sites actifs sont identiques ;
- Les sites ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche).

I.4.5.2 Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus qu'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations élevées sans l'eau et les eaux de rejet. Les formes générales et linéaires de chaque modèle sont représentées dans le tableau :

Tableau I.3: Forme générale et linéaire de chaque modèle (Langmuir et Freundlich).

	Forme générale	Forme linéaire	Tracé	Pente	Intersection
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_l C_e}{1 + k_l C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{C_e} C_e + \frac{1}{k_l q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e	$\frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{k_l q_m}$
Freundlich	$q_e = k_F C_e^n$	$\ln q_e = n \ln C_e + \ln K_F$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$	n	$\ln K_F$

I.5 Les adsorbants

I.5.1 Les adsorbants minéraux :

I.5.1.1 Les argiles

L'argile désigne une matière rocheuse naturelle à base de silicates ou d'aluminosilicates hydratés de structure lamellaire, provenant en général de l'altération de silicates à charpente tridimensionnelle, tels que les feldspaths. Elle peut être une matière localement abondante, très diverse, traitée ou raffinée avant emploi, à la fois meuble ou plastique (souvent après addition d'eau) ou à pouvoir desséchant, adsorbant ou dégraissant [17].

I.5.1.2 Les zéolithes

Constitués d'un squelette cristallin alumino-silicaté, ces adsorbants se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés. Ils appartiennent à la famille des tamis moléculaires du fait de leur porosité dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules. Leur surface spécifique ne dépasse guère $900\text{m}_2.\text{g}^{-1}$, ce qui limite la capacité d'adsorption, mais ils présentent une bonne sélectivité.

Les zéolithes sont hydrophiles ou hydrophobes lorsqu'elles présentent un ratio Si/Al élevé. Elles sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs.

I.5.1.3 L'alumine activée

Elle est utilisée notamment comme déshydratant en phase gazeuse. Sa surface spécifique est de l'ordre $300\text{m}_2.\text{g}^{-1}$.

I.5.1.4 Gels de silice (silica-gel)

Il s'agit d'adsorbants synthétiques très hydrophiles dont on peut contrôler la structure des pores et dont la surface spécifique varie de 300 à $800\text{m}_2.\text{g}^{-1}$ [18].

I.5.2 Les adsorbants à base de polymère

Le plus répandu est un copolymère de styrène et de vinylbenzène : le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de di vinylbenzène, ce qui confère une porosité inter chaîne à la structure. Un agent non polymérisable ajouté durant la polymérisation peut en outre créer des trous ce qui augmente la porosité totale. L'adsorbant résultant est en forme de billes de 1 à 2 mm de diamètre [19].

I.5.3 Les adsorbants naturels

Les biosorbants sont pour la pluparts des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confère une capacité d'adsorption non négligeable. Plusieurs sous-produits et résidus agricoles ou agroalimentaires peuvent être utilisés en adsorption comme : déchets de fruit, déchets agricoles, déchets industriels, déchets d'algues et de fruits de mer [20].

I.5.4 Charbon actif

I.5.4.1 Définition

Le charbon actif est un squelette carboné qui, par oxydation ménagée, a acquis une intense porosité. Sa structure est voisine de celle du graphite. Elle se présente sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers.

I.5.4.2 Matériaux constitutifs

Le charbon actif peut être produit à partir de nombreux matériaux contenant du carbone. Le plus souvent, on utilise la houille, le bois, la noix de coco, ou la lignite pour des raisons économiques. On distingue le charbon actif végétal et le charbon actif minéral en fonction du matériau d'origine.

I.5.4.3 Propriétés

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif et de déterminer ses conditions d'utilisation. Ils sont détaillés ci-dessous.

- Le volume poreux et la taille des pores -- Selon la classification IUPAC les tailles de pores sont répartir en 3 classes:
 - ❖ Micropore $< 1\text{nm}$ ($1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$)
 - ❖ Mesopore $1 - 25\text{ nm}$
 - ❖ Macropore $> 25\text{nm}$

Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1 cm³.g⁻¹(50 à 70% en volume).

- La surface spécifique -- Elle correspond à la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500

$m^2.g^{-1}$. Ce sont essentiellement les micropores et mésopores qui créent de la surface. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface.

- La taille des grains -- Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit.
- La dureté -- Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage.
- La densité – Plus le charbon est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du charbon actif. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant de son prix. La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0.20 et 0.55 g/cm^3 . L'expérience montre que quand la densité est supérieure à 0.35 g/cm^3 , le lit du charbon actif fonctionne mieux.
- Indice d'iode -- La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores. Plus il est grand, meilleur est le niveau d'activation et donc meilleure sera la capacité d'adsorption.
- La teneur en cendres – Elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10% [21].

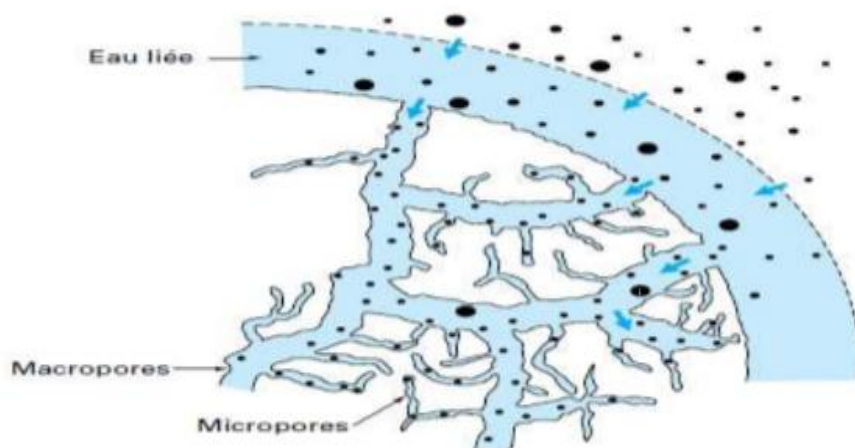


Figure I.2: Adsorption sur une particule de CA.

Chapitre II

Etude expérimentale

Chapitre II : Etude expérimentale

Le but de ce chapitre est d'étudier : L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux d'isothermes de l'adsorption qui permet de préciser la validité et sur toutes les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de l'adsorption en termes de capacités de l'adsorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes d'adsorption du colorant (BM) par l'adsorbant (CA), dont les modèles de Langmuir et Freundlich sont les plus utilisés.

II.1 Caractéristiques du colorant (BM)

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoir adsorbants des solides, et pour déterminer leur surface spécifique.

La formule développée du bleu de méthylène est représentée dans la figure ci-dessous [22].

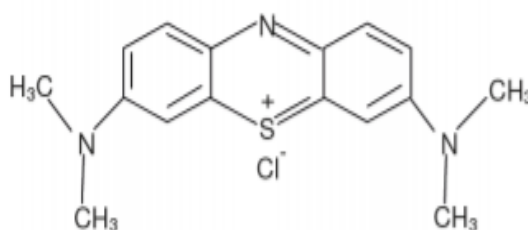


Figure II.1 : Structure moléculaire de bleu de méthylène [22].

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Tension de vapeur faible ;
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible ;
- Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène.

II.2 Étude de l'élimination du colorant BM

II.2.1 Matériels et réactifs

Tableau II.1: Matériels et réactifs utilisés lors de l'étude de l'adsorption de bleu de méthylène.

Matériels	réactifs
Balance électronique	Eau distillée
5 erlenmeyers (250ml)	Charbon actif en poudre
5 barreaux magnétiques	5 solutions de bleu de méthylène (100 ml
Agitateur + chauffage	chacune dans 5 erlenmeyers ou béchers) de
Pipettes et pro pipettes	concentration : 20, 40, 60, 80 et 100 mg/L.
Entonnoirs	
Papiers filtre	
Spectrophotomètre UV-visible	

II.2.2 Courbe d'étalonnage du colorant BM

II.2.2.1 Préparation des solutions filles de colorant du BM

Les solutions filles utilisées sont obtenues par dilution de la solution mère du bleu de méthylène en se basant sur la relation $C_1.V_1 = C_2.V_2$.

La courbe d'étalonnage de colorant a été déterminée à partir des dilutions

- A partir de la solution mère de BM de concentration $C=30$ mg/l, en prépare 6 solutions filles de différentes concentrations.

Le calcul de ces concentrations se fait de la manière suivante :

Formule de calcul : $C_m * V_m = C_f * V_f$

$$V_f = \frac{C_f V_f}{C_m}$$

Avec : $\left\{ \begin{array}{l} C_m = 30mg/l \\ V_m = \text{inconnu} \end{array} \right. ; \left\{ \begin{array}{l} C_f = C_i \\ V_f = 50ml \end{array} \right.$

Exemple de calcul pour $C_1 = 10\text{mg/l}$:

$$V_1 = \frac{10 \times 50}{30} = 16.66$$

Tableau II.2: Les absorbances obtenus par l'analyse spectrophotométrique de la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

Essais	1	2	3	4	5	6
$C_f(\text{ml})$	10	5	1	0.5	0.1	0.01
$V_f(\text{ml})$	16.7	8.3	1.7	0.8	0.2	0.02
$V_m(\text{ml})$	33.3	41.7	48.3	49.2	49.8	49.98
Abs	1.6950	0.8142	0.1897	0.0656	0.0459	0.0082

La solution de BM avec une concentration de 30 mg/L et un volume $V=100$ ml à été préparé en mélangeant une quantité appropriée de BM avec l'eau distillée. La solution mère a été convenable diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée.

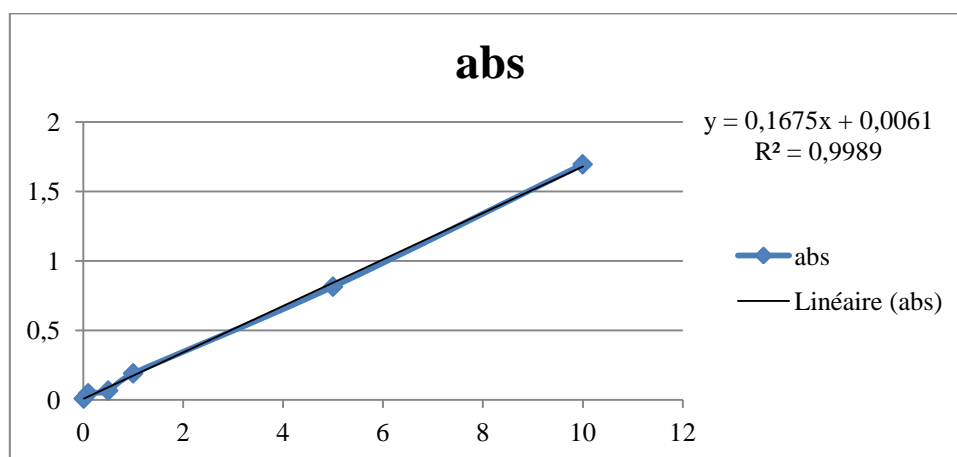


Figure II.2 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

x : concentration des solutions filles préparés

y : absorbance

II.3 Etude de l'adsorption

L'adsorption en « batch » en présence d'un agitateur « Jar test » est étudiée en utilisant le CA comme adsorbant et le BM comme adsorbat.

Pour étudier l'adsorption en suivre les étapes suivantes :

- ✓ On commence par introduire une masse $m=0.02\text{g}$ de l'adsorbant CA dans cinq erlenmeyers.
- ✓ Puis on ajoute 100 ml de solution de BM de concentration connue.

✓ Ces erlenmeyers sont ensuite placés sur un agitateur plus chauffage réglé à température $T=30^{\circ}\text{C}$ et maintenus sous agitation régulière.

✓ Les mélanges sont filtrés après 60 min de contact.

✓ Après filtration, et pour chaque erlenmeyer, on mesure l'absorbance de la solution après adsorption.

✓ A l'issue de cette étape, la quantité de soluté adsorbée par gramme de l'adsorbant est calculée comme suivant :

D'après les absorbances obtenus par l'analyse spectrophotométrique et la courbe d'étalonnage de BM on calcule les concentrations équivalentes :

$$\text{On a: } \begin{cases} A = a * C_e + b \\ y = 0.1675x + 0.0061 \end{cases}$$

$$\text{Par identification : } A = 0.1675 * C_e + 0.0061$$

$$C_e = \frac{A - 0.0061}{0.1675}$$

$$C_e = \frac{0.138 - 0.0061}{0.1675}$$

$$C_e = 0.046 \text{ mg/L}$$

%D'élimination :

$$(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

$$(\%) = \frac{20 - 0.046}{20} * 100 = 99.77\%$$

Quantité de soluté adsorbé :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V$$

$$q_e = \frac{20 - 0.046}{0.02} * 0.1 = 99.77 \text{ mg/g}$$

II.4 Résultats et discussion

❖ Les résultats obtenus pour les 5 solutions sont dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : Les résultats obtenus par les cinq solutions de bleu de méthylène.

C_0 de BM (mg/L)	25	40	60	80	100
Absorbance	0.0138	0.623	1.219	2.53	2.883
C_e (mg/L)	0.046	3.68	7.24	15.07	17.17
%	99.77	90.8	87.93	81.16	82.83
d'élimination					
q_e (mg/g)	99.77	181.6	263.8	324.65	414.15

❖ La courbe : % d'élimination=f(C_0)

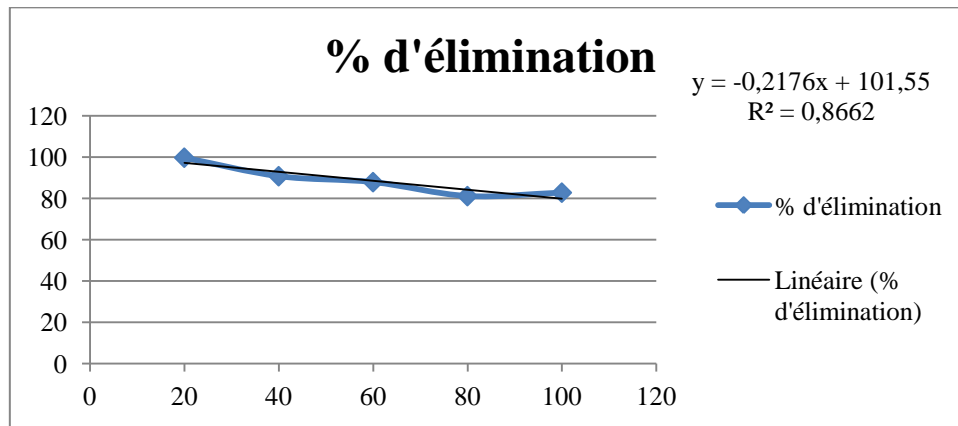


Figure II.3 : Pourcentage d'élimination en fonction de concentrations initiales du bleu de méthylène.

x : C_0

y : % d'élimination

A partir de la courbe en remarque que lorsque la concentration initiale du BM augmente, le pourcentage d'élimination diminue (en gardant la même masse du CA (adsorbant)).

Donc pour une bonne élimination du BM (adsorbat) il faut augmenter la masse du CA (adsorbant) lorsque l'augmentation de la concentration du BM., car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

❖ **Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle très important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et l'identification du type d'adsorption. Elles sont obtenues par la connaissance du temps de contact et aussi par la représentation graphique de la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de ce colorant ($q_e=f(C_e)$).

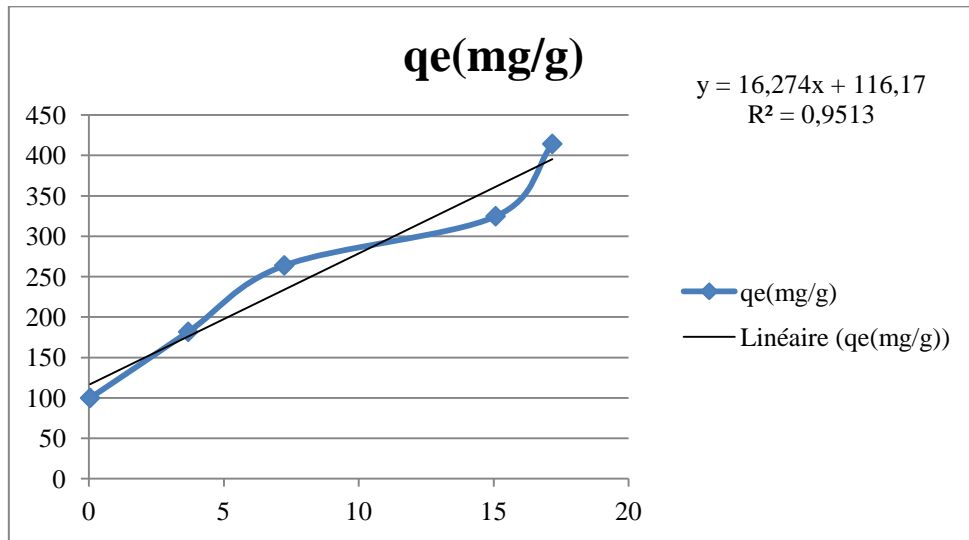


Figure II.4: Variation de la capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre de bleu de méthylène.

D'ou : **X** : C_e

Y : q_e

❖ Le traçage des isothermes linéaires selon les modèles de Langmuir et Freundlich en utilisant les résultats expérimentaux:

- Modèle de Langmuir

Tableau II.4 : Résultats de l'isotherme de Langmuir de bleu de méthylène.

C_e	0.046	3.68	7.24	15.07	17.17
C_e/q_e	0.00046	0.02	0.027	0.0464	0.0414

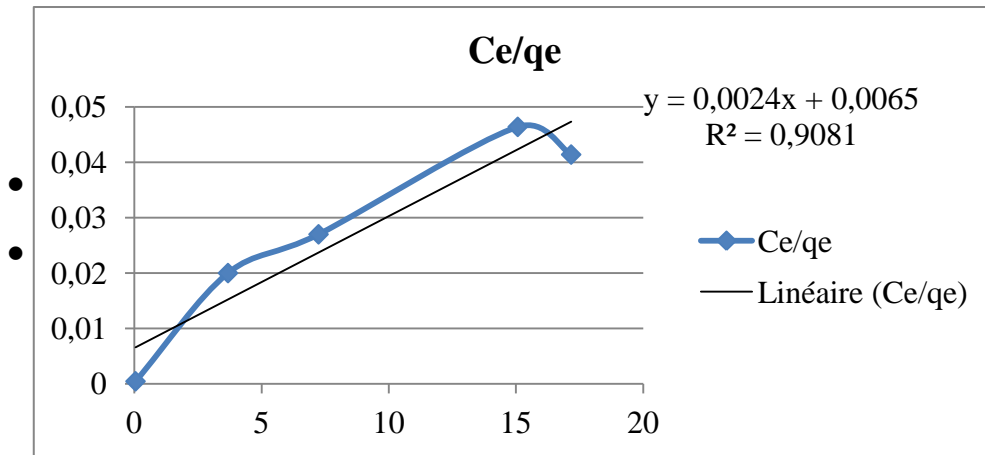


Figure II.5 : Traçage de l'isotherme de Langmuir de bleu de méthylène.

X : C_e

Y : C_e/q_e

- Modèle de Freundlich

Tableau II.5: Résultats de l'isotherme de Freundlich de bleu de méthylène.

$\ln C_e$	-3.08	1.3	1.97	2.7	2.8
$\ln q_e$	4.6	5.2	5.57	5.78	6.02

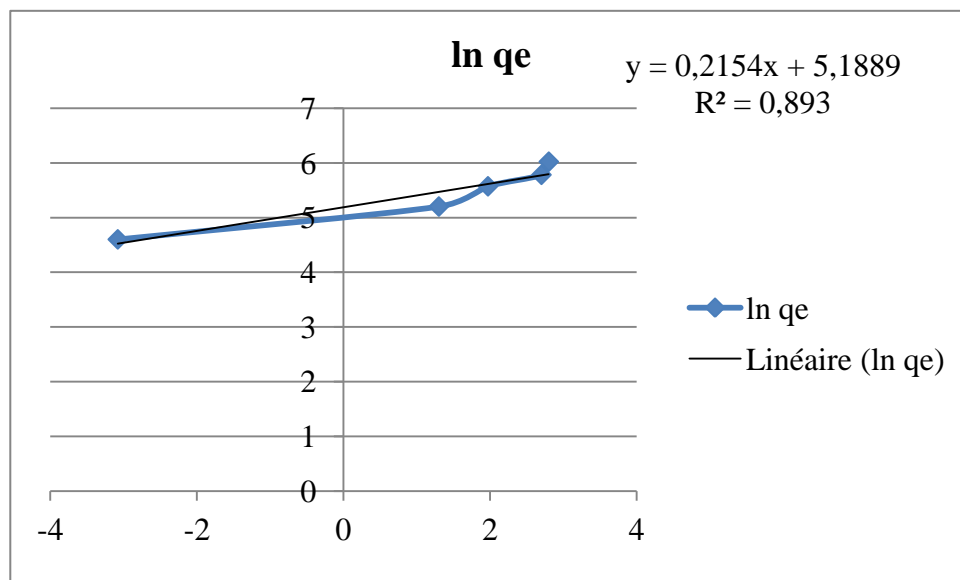


Figure II.6 : Traçage de l'isotherme de Freundlich de bleu de méthylène.

x : $\ln C_e$

y : $\ln q_e$

$$n = \frac{2,8 - 2,7}{6,02 - 5,78} = 0,41$$

Le modèle de Freundlich est plus adéquat pour la modélisation du charbon actif utilisé.

❖ Détermination des constantes de modélisation :

On utilisant les constantes calculées dans la question précédente on trouve :

Tableau II.6 : Résultats expérimentaux d’après la modélisation de Langmuir et Freundlich de bleu de méthylène.

C_e	0.046	3.68	7.24	15.07	17.17
q_e (expérimentale)	99.77	181.6	263.8	324.65	414.15
q_e (Langmuir)	6.97	240.23	303.4	353.3	359.99
q_e (Freundlich)	92.36	237.35	274.6	321.57	330.73

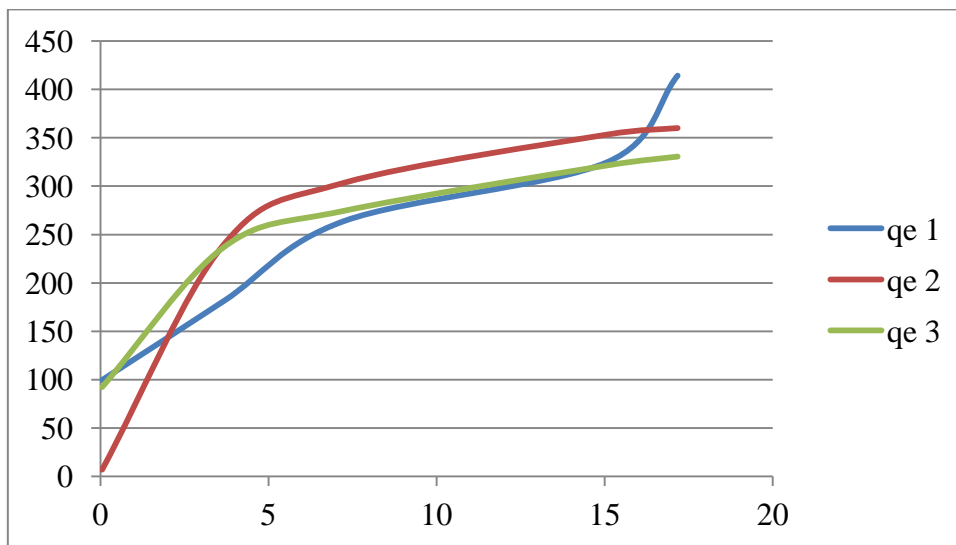


Figure II.7 : Comparaison des deux isothermes d’adsorption de BM sur le charbon actif avec la courbe obtenue expérimentalement.

D’où :

Q1 : Courbe expérimentale du bleu de méthylène.

Q2 : Isotherme d’adsorption de Langmuir.

Q3 : Isotherme d’adsorption de Freundlich.

On observe que l'isotherme d'adsorption est simulée correctement par le modèle linéaire de Freundlich puisque c'est le modèle le plus proche et le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux et représente bien le processus d'adsorption de BM.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail est d'étudier l'adsorption d'un colorants basique (bleu de méthylène) sur le charbon actif et l'application des isothermes d'adsorption Langmuir et Freundlich.

Cette étude montre que :

- L'adsorption en batch est la méthode la plus efficace qui joue un rôle très important dans la dépollution des effluents colorés, c'est un test qui servi à établir l'affinité du CA vis-à-vis du colorant BM pour optimiser son élimination.
- L'étude de la cinétique en fonction de la concentration du BM à montré que : la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des solutions.
- Le pourcentage d'élimination du BM augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.
- Et enfin, Le modèle linéaire de Freundlich c'est le modèle qui représente bien le processus de l'adsorption de bleu de méthylène, et facilite aussi le traçage de l'isotherme d'adsorption de ce colorant.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **B, Grégorio C et Pierre M.** *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées.* 2007. pp. 18, 31, 310, 47.
- [2] *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes).* **N.Fayoud, S.Alami younssi, S.Tahiri, A.Albizine.** 6 (11) 2015.
- [3] **K, Ines B.** *Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique.* 2014. p. 7, DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE 3 Pail Sabatier, Faculté des sciences de Sfax.
- [4] **4. N, Barka.** *Elimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté.* Thèse doctorat, Faculté de sciences, Agadir. 2008.
- [5] **M, Boumelik.** *Etude d'adsorption d'un polluant sur des matériaux de la région de Béchar.* Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de magister, Unuversité de sciences et de la technologie d'Oran Mouhamed Boudiaf. 2016. p. 11.
- [6] **Guivarach, E Zawlotzki.** *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" à la minéralisation des colorants synthétique.* Thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée. 2004.
- [7] **Hunger, K.** *Industriel Dues Chemistry, Properties, Application.* 2003.
- [8] **Naidja, L.** *ELIMINATION DU COLORANT ORANGE DE SOLUTIONS AQUEUSES PAR VOIE PHOTOCHEMIE ET PAR ADSORPTION.* Mémoire présente en vue de l'obtention du diplôme de magister en chimie, Université de constantine. 2010. p. 09.
- [9] **BARKA, N.** *Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelque micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif.* 2004. Diplome d'études supèrìreres appliquées de chimie.
- [10] *MEMBRANE FILTRATION GUIDANCE MANUAL.Proposql Draft,* 2003. p. 6.

- [11] **SUN L-M, MEUNIER N B, MANERO M-H.** Adsorption-Aspects théoriques. *www.techniques-ingenieur.fr*. [En ligne] 2016.
- [12] Adsorption/Introduction à l'adsorption industrielle. www.fr.m.wikiversity.org.
- [13] **S, Moreau.** Expert groupe Air LIquide - Adsorption et adsorbants. p. 2.
- [14] **A, Mme BERIBER.** *Etude de l'adsorption et de la désorption de l'ampicilline sur un charbon actif à base de pèdicelle de date.* 2016. p. 22.
- [15] **Grégorio C, Pierre M, Eric G.** *Chitine et Chitosane: du biopolymère à l'application.* 2009.
- [16] **S, Mme HAMIDOUCHE.** *TPn°02: Elimination de bleu de méthylène par adsorption en mode batch (statique).* s.l. : Université AKLI MOHANED , Institut de technologie - BOUIRA- , 2020.
- [17] Argile. <https://fr.wikipedia.org>.
- [18] Adsorption-Traitement des gaz dangereux captés sur les lieu de travail. *WWW.inrs.fr*. [En ligne] 2005.
- [19] **Grévilot, G.** Traitement d'air chargé en COV par adsorption sur solide microporeux.
- [20] **CLERVIL, E.** Synthèses de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents chargés en polluants organiques et minéraux. *www.memoireonligne.fr*. [En ligne] 2007.
- [21] **Jinyan, LU.** *ETUDE COMPARATIVE SUR LES CHARBONS ACTIFS.* s.l. : Cebtre de Montpellier, 2005.
- [22] **NAIT M.** Application des tiges de dattes dans l'adsorption des polluants organiques. Mémoire magister, Université de Souk Ahras, 2014.

ملخص

الامتزاز هو أكثر الطرق فعالية لتطهير المياه المحملة بالنفايات السائلة الملونة. تم تنفيذ هذا العمل لدراسة ظاهرة الامتزاز الدفعي لصبغة الميثيلين الأزرق على الكربون المنشط. أوضحت لنا هذه الدراسة أن النسبة المئوية للتخلص من أزرق الميثيلين تزداد عندما تزداد كتلة المادة الماصة ، لأن الزيادة في كتلة المادة الماصة تزيد السطح المحدد وبالتالي عدد مواقع الامتزاز المتاحة. نتيجة لزيادة كمية الصبغة الممتصة. وبعد تطبيق اثنين من متساوي الامتزاز لانجموير وفريوندليش ، استنتجنا من قبل أن النموذج الخطي لفريوندليش هو النموذج الذي يمثل بشكل جيد عملية امتزاز الميثيلين الأزرق ، ويسهل تتبع أثر الامتزاز متساوي الحرارة لهذه الصبغة

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الميثيلين الأزرق ، الكربون النشط

Summary

Adsorption is the most effective method for decontaminating water laden with colored effluents. This work was carried out to study the phenomenon of batch adsorption of methylene blue dye on activated carbon. This study showed us that the percentage of elimination of methylene blue increases when the mass of the adsorbent increases, because the increase in the mass of the adsorbent increases the specific surface and therefore the number of available adsorption sites. as a consequence the increase in quantity of adsorbed dye. And after the application of the two adsorption isotherms Langmuir and Freundlich, we before concluded that the linear model of Freundlich is the model which represents well the process of the adsorption of methylene blue, and facilitates the tracing of the adsorption isotherm of this dye.

Keywords: Adsorption, Methylene blue, Activated carbon.

Résumé

L'adsorption est la méthode la plus efficace pour dépolluer les eaux chargé en effluents colorés. Ce travail a été réalisé pour étudier le phénomène de l'adsorption en batch du colorant bleu de méthylène sur le charbon actif. Cette étude nous a montré que le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Et après l'application des deux isothermes d'adsorption Langmuir et Freundlich, nous avant conclu que le modèle linéaire de Freundlich c'est le modèle qui représente bien le processus de l'adsorption de bleu de méthylène, et facilite aussi le traçage de l'isotherme d'adsorption de ce colorant.

Mots clés : Adsorption, Bleu de méthylène, Charbon actif.

