

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI - Bordj Bou
Arreridj

Faculté des Sciences et Technologie
Département Génie de l'environnement

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLÔME DE MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Par : NADJI Lynda

Thème

Adsorption d'un colorant azoïque par du charbon actif

Soutenue le **30/06/2025**

Devant le jury composé de :

Mr.	Bahah Salah	MCB	Président	Univ-BBA
Mme.	Banou Meriem	MCB	Encadreur	Univ-BBA
Mme.	Abdoune Yamina	MCB	Examineur	Univ-BBA

Dédication

Je dédie ce modeste travail à :

A ma chère mère, pour son amour inconditionnel, ses prières, sa patience et son soutien moral constant. Elle a été ma première source de force et de motivation.

À mon père , ton absence me pèse chaque jour, mais ton amour, tes valeurs et ta force continuent de m'accompagner. Ce travail, je le dédie à ton âme, en espérant qu'il soit une source de fierté, là où tu es.

Ma gratitude s'étend également à mon cher frère Ramzi et à mes sœurs Ikram , Assia , Kawthar , pour leur présence rassurante, leurs encouragements sincères et leur soutien dans les moments difficiles comme dans les moments de joie.

A mes oncles et mes tantes Et toute ma famille

À mon fiancé Sofiane , sa présence à mes côtés a été une véritable source de réconfort et de stabilité tout au long de ce parcours.

Un grand merci également à mes amis : Rayane , Amira , Maria , Zahra , Sara , Hind , kanza ... pour leur présence, leur écoute et leurs encouragements dans les moments de doute comme dans les moments de joie.

Enfin, à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

Lynda Nadjji

Remerciement

Avant tout, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dieu Tout-Puissant, qui m'a accordé la force, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement mon encadreur , *Dr Meriem BANOU* , d'avoir encadré ce travail et pour son accompagnement, ses conseils précieux .

Je remercie les membres du jury , *Dr Salah BAHAH* et *Dr Yamina ABDOUNE*, qui ont accepté de juger ce modeste travail, je tiens avec plaisir compte de leurs remarques et conseils.

Merci à mes enseignants qui m'ont soutenu durant toutes mes années d'études . Sans oublier toutes les personnes qui m'ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire.

Table des figures

Figure 2.1	Structure d'un colorant azoïque	9
Figure 2.2	Structure d'une colorante anthraquinone	10
Figure 2.3	Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.	11
Figure 2.4	Structure de l'indigo	12
Figure 2.5	Structure d'un colorant xanthène	12
Figure 2.6	Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé	12
Figure 3.3	Les quatre principaux types d'isothermes	18
Figure 3.4	Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain	22
Figure 5.1	Solution mère de BM	30
Figure 6.1	Courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène, $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$	34
Figure 6.2	Évolution du rendement d'adsorption en fonction de la masse (g) et du temps (min)	35
Figure 6.3	Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de BM	37
Figure 6.4	La cinétique d'adsorption du modèle de pseudo deuxième-ordre de BM	38
Figure 6.5	Cinétiques d'adsorption par le modèle d'Elovich de BM	39
Figure 6.6	Variation du rendement d'adsorption en fonction du temps et la masse à $T = 35^\circ\text{C}$	40
Figure 6.7	Variation du rendement d'adsorption en fonction du temps et la masse à $T = 5^\circ\text{C}$	41
Figure 6.8	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température pour les différents masses	41
Figure 6.9	Variation de $\text{Ln}k$ en fonction de $1/T$ (Cas de $m=0,04\text{g}$)	42

Liste des tableaux

Tableau 2.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes.	7
Tableau 2.2	Principales caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène (MB)	13
Tableau 3.1	Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	16
Tableau 4.1	Principales caractéristiques du charbon activé.	23
Tableau 5.1	Caractéristiques physico-chimiques du colorant (bleu de méthylène)	29
Tableau 6.1	Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM	37
Tableau 6.2	Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM	38
Tableau 6.3	Les Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM, modèle d'Elovich et diffusion intra-particulaire	40
Tableau 6.4	Paramètres thermodynamiques	43

Liste des abréviations

BM bleu de méthylène

DO densité optique

Table des matières

Table des figures	i
Liste des tableaux	ii
Liste des abréviations	iii
Introduction Générale	1
1 Généralités sur la pollution	2
1.1 Définition	3
1.2 Classification de la pollution	3
1.3 Classification de la pollution selon l'origine	3
1.3.1 Pollution domestique	3
1.3.2 Pollution industrielle	3
1.3.3 Pollution agricole	3
1.4 Classification de la pollution selon le type de polluant	3
1.4.1 Pollution chimique	4
1.4.2 Pollution physique	4
1.4.3 Pollution biologique	4
1.5 Types de polluants	5
1.6 Importance de l'adsorption dans le traitement des polluants	5
2 Notions théoriques sur les colorants	5
2.1 Historique et origine des colorants	6
2.2 Définition des colorants	6
2.3 Structure chimique des colorants	6
2.4 Le groupement chromophore	7
2.5 Classification des colorants	7
2.5.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)	7
2.5.2 Classification technique	8

2.5.3	Classification chimique	9
2.6	Utilisation des colorants	13
3	L'adsorption	13
3.1	définition de l'adsorption	14
3.2	Type d'adsorption	15
3.2.1	Adsorption physique (ou physisorption)	15
3.2.2	Adsorption chimique (ou chimisorption)	15
3.3	Principe de l'adsorption	16
3.4	Classification des isothermes d'adsorption	17
3.5	Les facteurs influençant le processus d'adsorption	19
3.6	Les isothermes d'adsorption	20
3.6.1	Isotherme de Langmuir	20
3.6.2	Isotherme de Freundlich	20
3.6.3	Modèle d'Elovich	21
3.7	Cinétique d'adsorption	21
4	Notions théorique sur les Charbons actif	22
4.1	Structure et forme du charbon actif	23
4.1.1	Différentes formes du charbon actif	24
4.1.1.1	Charbon actif en poudre (CAP) :	24
4.1.1.2	Charbon actif en grain (CAG) :	25
4.1.2	Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux	26
5	Matériels et Méthodes	26
5.1	Matériels	27
5.2	Produits	27
5.3	Appareils et réactifs utilisés	27
5.4	Influence des paramètres sur l'adsorption	27
5.5	Présentation du bleu de méthylène	29
5.6	Établir la courbe d'étalonnage	29
5.7	Application d'adsorption	29
5.7.1	Préparation des d'une solution mère de bleu de méthylène	29
5.7.2	Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible	30
5.8	Méthode de dosage	31
5.8.1	Principe	31
5.8.2	Détermination de la longueur d'onde maximale	31
5.8.3	Établissement de la courbe d'étalonnage	31

5.8.4	Réalisation de l'adsorption	31
5.8.5	Effet du temps de contact et de la masse d'adsorbant	32
5.8.6	Étude cinétique	32
5.8.7	Étude de l'effet de la température	33
6	Résultat et discussion	33
6.1	Étude expérimentale d'adsorption de BM	34
6.1.1	Établissement des courbes d'étalonnage	34
6.1.2	Effet de la masse de l'adsorbant et du temps de contact	35
6.1.3	Modélisation de la cinétique d'adsorption	36
6.1.4	Effet de la température	40
6.1.5	Calcul des fonctions thermodynamiques	42
	Conclusion Générale	44
	Bibliographie	45

Introduction Générale

La pollution des eaux industrielles, notamment par les colorants synthétiques, constitue une préoccupation environnementale majeure. Ces colorants, largement utilisés dans les industries textiles, alimentaires et pharmaceutiques, sont souvent résistants à la dégradation biologique et peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques. Leur présence dans les effluents industriels confère une coloration indésirable aux cours d'eau, réduisant la pénétration de la lumière et perturbant les écosystèmes aquatiques [1].

Parmi les diverses méthodes de traitement des eaux usées, l'adsorption s'est révélée être une technique efficace pour l'élimination des colorants. Ce processus implique la fixation des molécules de colorant sur la surface d'un matériau adsorbant, réduisant ainsi leur concentration dans l'eau. Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés en raison de sa grande surface spécifique, de sa porosité développée et de sa capacité à adsorber une large gamme de composés organiques. Il peut être produit à partir de diverses matières premières, y compris des résidus agricoles, offrant ainsi une solution durable et économique pour le traitement des eaux polluées [2].

Des études ont démontré l'efficacité du charbon actif dans l'adsorption de différents colorants. Par exemple, une recherche a montré que l'adsorption du bleu de méthylène sur du charbon actif suit une cinétique de pseudo-second ordre, indiquant une forte interaction entre le colorant et l'adsorbant. D'autres travaux ont exploré l'utilisation de charbons actifs préparés à partir de résidus agricoles pour l'élimination de colorants cationiques, mettant en évidence leur potentiel en tant qu'adsorbants efficaces [3].

Ce mémoire vise à étudier l'efficacité du charbon actif dans l'adsorption de colorants présents dans les eaux usées industrielles. L'objectif est d'analyser les paramètres influençant le processus d'adsorption, tels que la concentration initiale du colorant, la dose de charbon actif et le temps de contact. Les résultats obtenus permettront de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption et d'évaluer le potentiel du charbon actif comme solution viable pour le traitement des eaux colorées.

Ce travail est structuré en six chapitres, chacun abordant une étape essentielle de

l'étude. Le premier Chapitre a pour but de fournir les généralités nécessaires à la compréhension de la problématique de la pollution de l'eau, en abordant ses sources, ses types, les principaux polluants concernés, ainsi que les méthodes de traitement appropriées, notamment l'adsorption, en tant que solution efficace et économique pour la dépollution des milieux aqueux.

Chapitre 2 : ce chapitre permet de mieux comprendre la nature des colorants, leur diversité, leur comportement dans les milieux aqueux, ainsi que leur pertinence en tant que polluants cibles dans les procédés de traitement tels que l'adsorption.

Chapitre 3 : Ce chapitre présente les principes fondamentaux de l'adsorption, un procédé efficace pour éliminer les polluants des eaux usées. Il décrit les types d'adsorption (physique et chimique), les étapes du processus, ainsi que les facteurs influençant son efficacité (pH, température, temps, concentration, masse). Plusieurs modèles d'isothermes (Langmuir, Freundlich, Elovich) et cinétiques sont exposés pour mieux comprendre et modéliser le mécanisme d'adsorption.

Chapitre 4 : Présenter les caractéristiques physiques et chimiques du charbon actif, ses différentes formes, ainsi que ses propriétés d'adsorption, afin de mieux comprendre son utilisation dans le traitement des eaux et d'autres domaines industriels.

Chapitre 5 : Ce chapitre a pour but d'étudier expérimentalement le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur un charbon actif, en analysant l'effet de différents paramètres (masse, temps, température) et en appliquant des modèles cinétiques à l'aide de mesures par spectrophotométrie UV-Visible.

Chapitre 6 : Analyser et interpréter les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un charbon actif, en mettant en évidence l'influence de divers paramètres (masse de l'adsorbant, temps de contact, température) et en évaluant la cinétique, les mécanismes et les aspects thermodynamiques du processus d'adsorption.

Chapitre 1

Généralités sur la pollution

1.1 Définition

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques et les déchets industriels [4].

1.2 Classification de la pollution

Il existe divers critères de classification de la pollution, selon l'origine, la nature des polluants, ou d'autres critères.

1.3 Classification de la pollution selon l'origine

1.3.1 Pollution domestique

La pollution domestique se caractérise par la présence de germes fécaux des fortes teneurs en matière organique, des sels minéraux et détergents. Elle est peut être responsable de l'altération des conditions de transparence de l'oxygénation de l'eau [5].

1.3.2 Pollution industrielle

Elle est caractérisée par la présence d'une grande diversité de polluants, selon l'utilisation de l'eau, tel que : Les hydrocarbures, les métaux, les acides, les bases, les produits chimiques divers, et les matières radioactives [6].

1.3.3 Pollution agricole

Elle est caractérisée par les teneurs élevés en sel minéraux (NO₂, P, K,...) et la présence des produits chimiques du traitement (pesticides, engrais) [7].

1.4 Classification de la pollution selon le type de polluant

La pollution de l'environnement peut être définie comme la présence ou l'introduction, par l'activité humaine, de substances ou d'agents physiques, chimiques ou biologiques

susceptibles d'altérer la qualité des milieux naturels. Une classification rigoureuse des pollutions selon le type de polluant permet de mieux cerner leur origine, leurs effets et les méthodes appropriées pour leur traitement.

1.4.1 Pollution chimique

La pollution chimique est l'une des formes les plus répandues. Elle résulte principalement de l'usage intensif des produits chimiques dans l'industrie, l'agriculture et les ménages. Les polluants chimiques comprennent :

- Les métaux lourds : plomb (Pb), mercure (Hg), cadmium (Cd), arsenic (As) – toxiques même à faibles doses et non biodégradables.
- Les composés organiques volatils (COV) : benzène, toluène, xylène, utilisés dans les solvants et carburants.
- Les pesticides et herbicides : issus des activités agricoles.
- Les détergents, solvants, hydrocarbures, colorants synthétiques, etc.

Ces polluants peuvent contaminer les sols, les eaux de surface et les nappes phréatiques, avec des effets néfastes sur la santé humaine et les écosystèmes.

1.4.2 Pollution physique

Elle est liée à des modifications non chimiques de l'environnement, notamment :

- La pollution thermique : élévation anormale de la température des milieux aquatiques par rejet d'eaux chaudes (industries, centrales électriques).
- La pollution sonore : due aux transports, usines, chantiers.
- La pollution lumineuse : perturbation des cycles biologiques par une exposition excessive à la lumière artificielle.
- La pollution radioactive : émission de rayonnements ionisants par les déchets nucléaires ou les accidents (ex. : Tchernobyl, Fukushima).

1.4.3 Pollution biologique

Elle provient de la présence d'organismes pathogènes dans l'environnement, tels que : Bactéries, virus, protozoaires, souvent issus des eaux usées domestiques non traitées. Cette forme de pollution constitue une menace directe pour la santé publique, notamment en cas de consommation d'eau non potable ou de baignade dans des eaux contaminées.

1.5 Types de polluants

Les polluants émergents sont des contaminants persistants et toxiques dont la présence dans l'environnement, même à faible concentration peut avoir des effets difficiles à percevoir sur la santé humaine et les écosystèmes les principaux polluants aquatiques sont :

- Métaux lourds
- Produits pharmaceutiques
- Fluorure
- Arsenic
- Polluants émergents
- Les colorants

1.6 Importance de l'adsorption dans le traitement des polluants

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption est une méthode particulièrement efficace pour éliminer une grande variété de polluants organiques et inorganiques (colorants, métaux lourds, composés organiques volatils). Elle présente plusieurs avantages : simplicité du procédé, coût relativement faible, efficacité même à faible concentration, et possibilité de régénérer l'adsorbant.

Parmi les matériaux adsorbants les plus utilisés, on retrouve :

- Le charbon actif (issu de matières premières organiques carbonées),
- Les zéolithes,
- Les argiles modifiées,
- Les biomasses agricoles ou déchets valorisés (coques, noyaux, sciures...).

L'adsorption est modélisée expérimentalement à l'aide de modèles cinétiques (comme ceux d'ordre pseudo-premier ou pseudo-deuxième) et d'isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Temkin...), qui permettent de décrire les interactions entre adsorbant et adsorbat.

Chapitre 2

Notions théoriques sur les colorants

2.1 Historique et origine des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement plusieurs activités dans notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [8–10].

2.2 Définition des colorants

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [11]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques [12]. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiques différents, sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes solides (poudres, granulés) ou liquides (solutions concentrées, dispersions ou pâtes [13].

2.3 Structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe

solubilisant [14].

2.4 Le groupement chromophore

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

Tableau 2.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Il permet une absorption importante de la lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'anthraquinone [15]. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système), conjugués (liaison), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition [14]. 1.3-2.-Le groupement auxochrome : Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support [15] Tableau 2.1 : principaux groupement chromophores et auxochromes [14].

2.5 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

2.5.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître

la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application
- La couleur
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index "

2.5.2 Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [16]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse : colorants naturels et colorants synthétiques.

a. Les colorants naturels : Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

b. Les colorants synthétiques : Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [17]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [18]. La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des

marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red(rouge); Y = yellow (jaune) ou G= green (vert); B = blue (bleu); 2B= more blue (bleu foncé), etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [19].

2.5.3 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau 2.2)

- a) **Les Colorants azoïques** : C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ (Figure 2.1), mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par P. Griess en 1858 [20]. Suivant le nombre de chromophores «azo » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques. Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [14, 21]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [14]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [15].

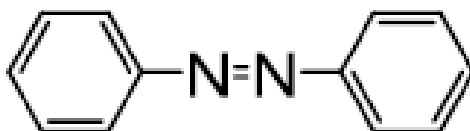


Figure 2.1: Structure d'un colorant azoïque

- b) **Les colorants anthraquinoniques** : Les colorants anthraquinoniques (Figure 2.2) sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques.

Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [22].

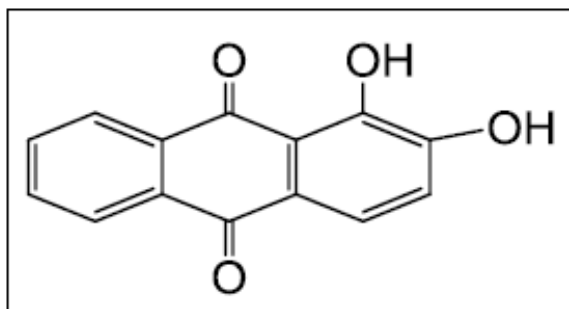


Figure 2.2: Structure d'une colorante anthraquinone

- c) **Les Colorants au soufre** : Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [22].
- d) **Les colorants d'alambic** : Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [23].
- e) **Les colorants de Phtalocyanine** : Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre (Figure 2.3). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [22]

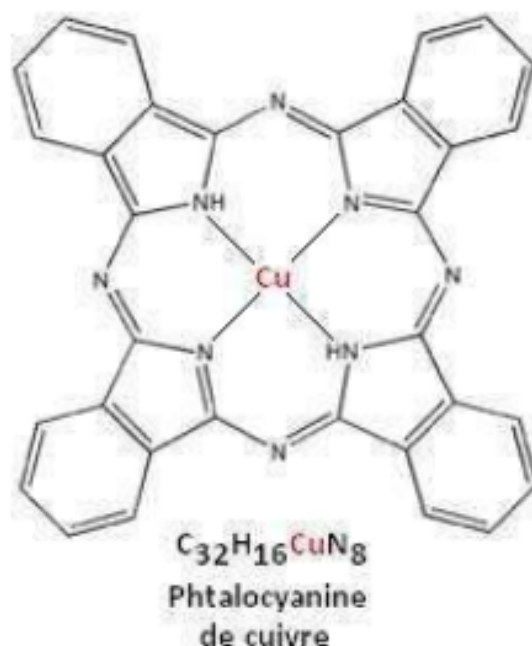


Figure 2.3: Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.

- f) **Les colorants quinoléiques :** La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [23]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).
- g) **Colorants indigoïdes :** Les colorants indigoïdes (Figure 2.4) tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [24]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

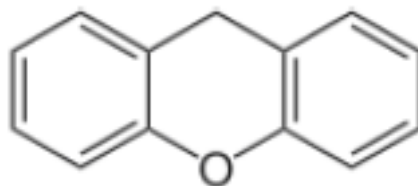


Figure 2.4: Structure de l'indigo

- h) **Les colorants xanthènes** : Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine (Figure 2.5). Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [25, 26]

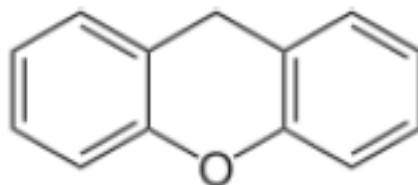


Figure 2.5: Structure d'un colorant xanthène

- i) **Les colorants nitrés et nitrosés** : Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne (Figure 2.6). Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

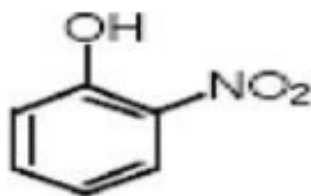


Figure 2.6: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé

2.6 Utilisation des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, on cite quelques unes [27] :

- 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 .

Le bleu de méthylène est un colorant cationique de numéro CI 52015. Sa formule chimique est $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ et sa masse molaire est de $319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il s'agit d'une molécule organique appartenant à la famille des xanthines [28]. Ce colorant est couramment utilisé comme composé modèle pour représenter les polluants organiques de taille moléculaire moyenne. Son spectre d'absorption dans le visible est présenté à la figure 2.7.

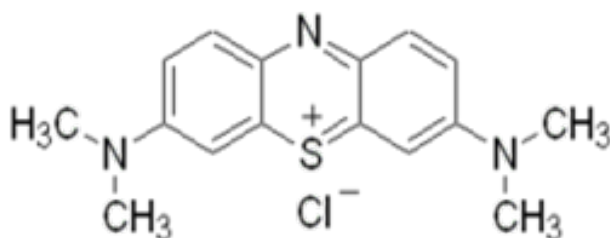


Figure 2.7: Structure chimique du bleu de méthylène []

Tableau 2.2: Principales caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène (MB)

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phénazathionium
Masse molaire	320 g/mol
Dimension (Å)	15 (diamètre)
λ_{\max}	665 nm

Chapitre 3

L'adsorption

Introduction

L'adsorption reste l'un des procédés les plus utilisés pour la dépollution de l'eau, grâce à la large gamme de polluants que peuvent retenir les différents adsorbants, malgré le développement constant de nouveaux procédés de traitement des effluents liquides ou gazeux. Les procédés les plus fréquemment utilisés sont les procédés dynamiques, notamment les procédés à plancher fixe et les procédés en batch. Les procédés en lit fixe présentent certains avantages par rapport aux systèmes batch tels que la facilité d'opération, la grande efficacité, le plus faible coût (on peut traiter de grands débits d'eaux usées par une quantité adéquate de matériau poreux), la possibilité de régénération [16,17] ainsi que la possibilité de concentrer les métaux [18,19].

3.1 définition de l'adsorption

L'adsorption (Figure 3.1) est un phénomène physico-chimique par lequel des molécules, des ions ou des atomes (appelés adsorbats) se fixent à la surface d'un solide ou d'un liquide (appelé adsorbant), formant ainsi une couche superficielle de matière. Contrairement à l'absorption, où les molécules pénètrent dans tout le volume du matériau absorbant, l'adsorption se limite à la surface de l'adsorbant. Ce processus joue un rôle central dans de nombreuses applications industrielles et environnementales, telles que le traitement des eaux usées, la catalyse hétérogène, la séparation des gaz, ou encore la purification de l'air.

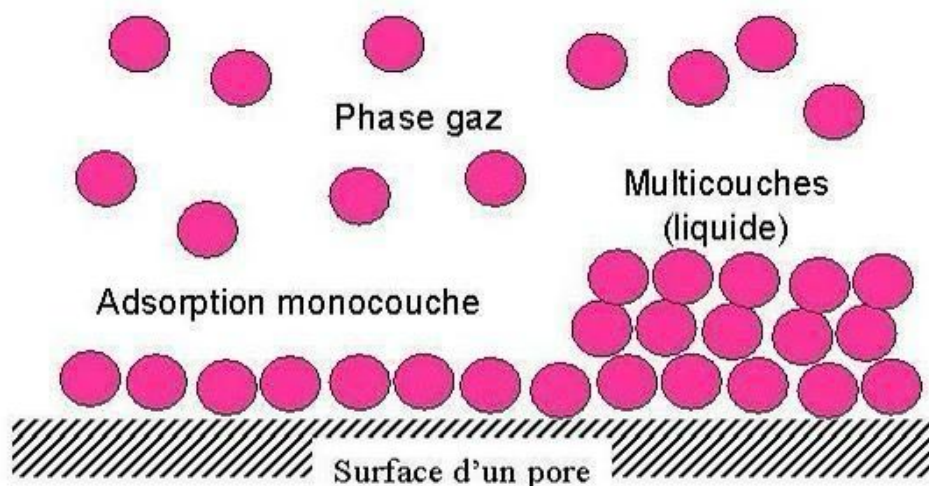


Figure 3.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [29]

3.2 Type d'adsorption

Classification des phénomènes d'absorption

3.2.1 Adsorption physique (ou physisorption)

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [30, 31]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [18].

3.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue :

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée (cette partie sera traitée en détail dans le paragraphe Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :
 - Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme ;
 - O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi ;
 - H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur.

Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques ;

- O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

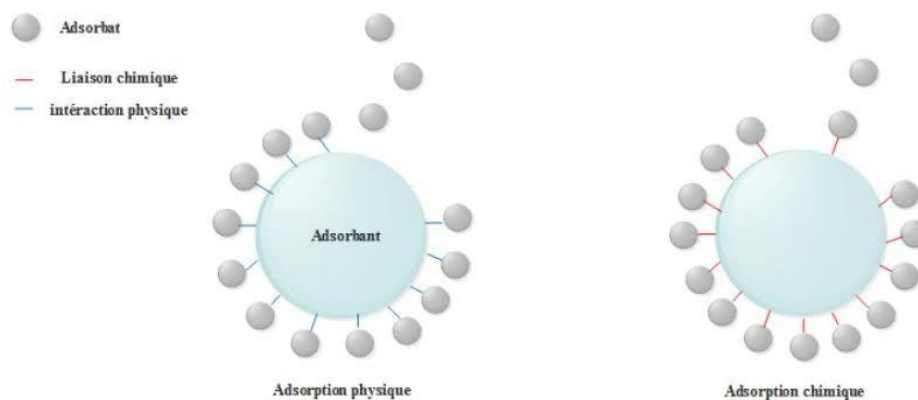


Figure 3.2: Adsorption physique et chimique [32]

Tableau 3.1: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

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

3.3 Principe de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption repose sur un transfert de masse qui conduit les molécules présentes dans une phase fluide (liquide ou gazeuse) à migrer vers la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. Ce transfert ne se limite pas à la surface externe du matériau,

mais s'étend également à l'intérieur de sa structure poreuse. En effet, les adsorbants industriels, tels que le charbon actif, sont caractérisés par une surface spécifique élevée et une porosité développée, favorisant ainsi une adsorption efficace.

Lorsqu'un polluant chimique est adsorbé à partir d'une solution aqueuse, le processus se déroule en plusieurs étapes successives :

- a) **Diffusion externe** : il s'agit du premier transfert, au cours duquel les molécules du soluté se déplacent depuis le fluide environnant vers la surface externe de l'adsorbant. Ce mécanisme est fortement influencé par les conditions d'écoulement et l'agitation du milieu.
- b) **Diffusion interne** : une fois à la surface, les molécules pénètrent dans les pores internes du matériau adsorbant. Ce mouvement dépend du gradient de concentration du soluté au sein du réseau poreux.
- c) **Adsorption de surface (ou diffusion de surface)** : dans cette dernière étape, les molécules migrent sur les parois internes des pores et interagissent avec les sites actifs de l'adsorbant, conduisant à leur immobilisation via des forces physiques ou chimiques.

Ces mécanismes conjugués déterminent la cinétique et l'efficacité globale du processus d'adsorption, et doivent être pris en compte dans le dimensionnement des systèmes de traitement.

3.4 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales (Figure 3.3) nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition constante).

- **Classe L** : Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.
- **Classe S** : 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 de Van der Waals, 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 comme 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.

- **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté.
- **Classe C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

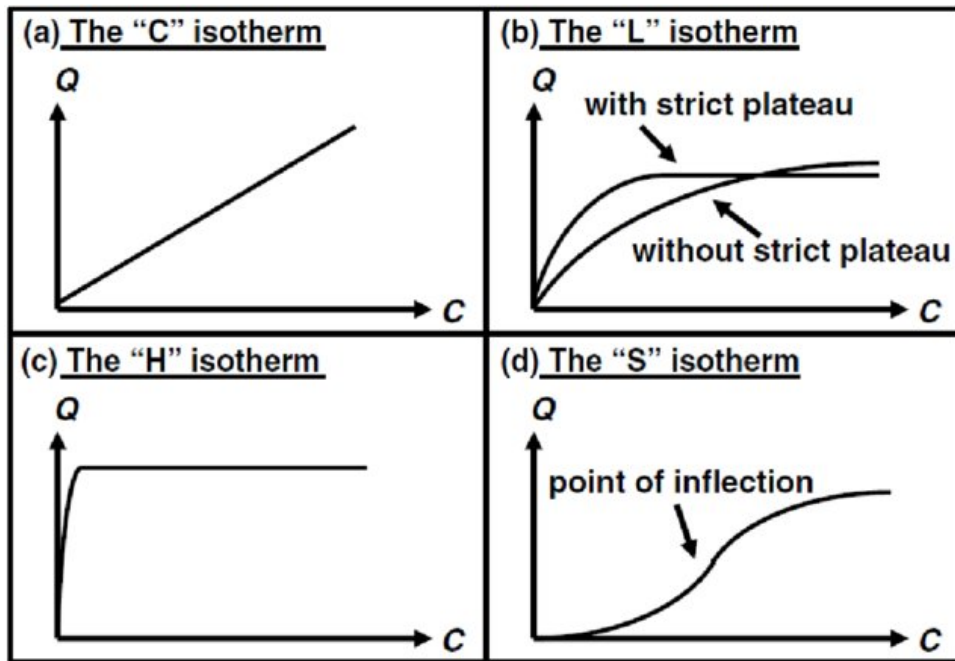


Figure 3.3: Les quatre principaux types d'isothermes [33]

3.5 Les facteurs influençant le processus d'adsorption

L'adsorption, qui correspond à la rétention des molécules d'une substance à la surface d'un solide ou d'un liquide, est un phénomène complexe influencé par plusieurs paramètres physico-chimiques. Parmi les plus déterminants, on peut citer :

- a) **Le pH du milieu** Le pH est l'un des paramètres les plus déterminants dans les études d'adsorption. Il influe directement sur la charge de surface de l'adsorbant ainsi que sur l'état d'ionisation des molécules de l'adsorbat. Selon la nature des eaux à traiter et les procédés de traitement utilisés (coagulation, floculation, oxydation, etc.), le pH peut fortement affecter l'efficacité de l'adsorption. Il est donc essentiel d'évaluer l'effet du pH pour optimiser les conditions opératoires du procédé.
- b) **La température** La température joue également un rôle important dans le mécanisme d'adsorption. Ce dernier étant généralement un processus exothermique, une élévation de la température peut réduire l'efficacité de l'adsorption en diminuant l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ainsi, de meilleures performances sont souvent observées à des températures modérées à faibles.
- c) **Le temps de contact** Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat influence fortement la quantité adsorbée. En général, le taux d'adsorption augmente avec le temps jusqu'à atteindre un équilibre où aucune adsorption significative ne se produit. Un temps de contact suffisant permet une interaction optimale entre les sites actifs de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat.
- d) **La concentration initiale de l'adsorbat** La concentration initiale de la substance à adsorber conditionne l'établissement de l'équilibre d'adsorption entre la phase liquide et la phase solide. En règle générale, une concentration initiale élevée augmente le gradient de concentration, ce qui favorise le transfert de masse vers la surface de l'adsorbant, conduisant ainsi à une adsorption plus importante jusqu'à saturation des sites actifs.
- e) **La masse de l'adsorbant** La quantité de matériau adsorbant utilisée est un facteur déterminant à la fois sur l'efficacité du processus et sur son coût économique. Déterminer la masse optimale permet de garantir une adsorption maximale tout en minimisant les dépenses liées à l'utilisation de l'adsorbant. Ce paramètre joue également un rôle dans l'étude du mécanisme d'adsorption.

3.6 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant et sa concentration à l'équilibre dans la phase liquide (ou gazeuse), à température constante. Elles sont fondamentales pour la compréhension des mécanismes d'adsorption et pour l'optimisation des procédés de traitement. Ces modèles permettent d'évaluer la capacité d'un matériau à capter une substance donnée et la nature des interactions adsorbant-adsorbat.

3.6.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir (1918) repose sur l'hypothèse d'une adsorption en monocouche sur une surface homogène, présentant un nombre fini de sites d'adsorption identiques. Elle suppose que chaque site peut adsorber une seule molécule et qu'il n'existe pas d'interactions entre molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e} \quad (3.1)$$

Avec :

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

Ce modèle est souvent utilisé pour des matériaux microporeux comme le charbon actif.

3.6.2 Isotherme de Freundlich

Proposée en 1906, l'isotherme de Freundlich est un modèle empirique qui s'applique aux surfaces hétérogènes et aux adsorptions en multicouches. Elle suppose que la capacité d'adsorption varie selon les sites disponibles.

Elle est exprimée par la relation suivante :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

Avec :

- q_e : quantité adsorbée par gramme du solide.
- C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption.
- K_1 : constantes de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

Ce modèle est plus adapté aux adsorbants naturels ou aux surfaces poreuses irrégulières.

3.6.3 Modèle d'Elovich

Ce modèle décrit l'adsorption d'un soluté sur une surface énergétiquement hétérogène [34]. La présence de groupements fonctionnels sur la surface de l'adsorbant implique l'existence d'interactions entre le soluté et l'adsorbant. Le phénomène est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha_{el} \exp(-\beta_{el}q_t) \quad (3.3)$$

Teng et Hsieh (1999) ont déduit que les constantes α_{el} et β_{el} sont respectivement attribuées à la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min) et à la surface de recouvrement. Cette équation est largement utilisée pour déterminer la cinétique de l'adsorption des gaz sur des surfaces solides hétérogènes.

L'intégrale de l'équation (II.10), avec l'application des conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, donne l'équation suivante :

$$q_t = \frac{1}{\beta_{el}} \ln(\alpha_{el}\beta_{el}) + \frac{1}{\beta_{el}} \ln t \quad (3.4)$$

3.7 Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [35] (Figure 3.4).

- a) Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des

- particules.
- b) Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
 - c) Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées de long des surfaces de pore à l'échelle d'un grain d'adsorbant.
 - d) Adsorption : À la suite des étapes de diffusion (externe, interne et éventuellement de surface), les molécules atteignent les sites actifs présents sur la surface de l'adsorbant. Elles s'y fixent par des interactions physiques ou chimiques, constituant ainsi l'étape finale du processus d'adsorption. Cette phase est déterminante pour évaluer la capacité d'adsorption, et elle est influencée par les propriétés physico-chimiques des deux phases en présence.

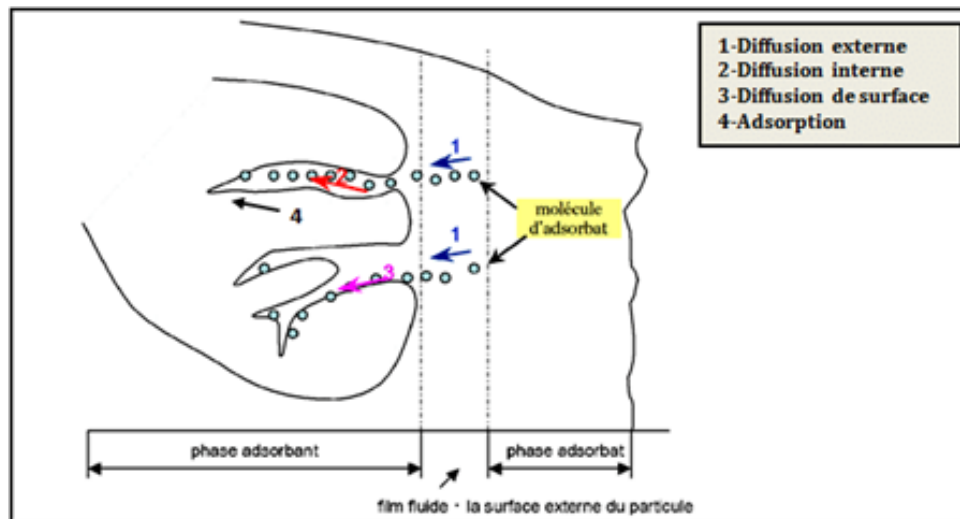


Figure 3.4: Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain [35]

Chapitre 4

Notions théorique sur les Charbons actif

Le charbon actif, également appelé charbon activé, est une forme de carbone amorphe traité de manière à développer une structure hautement poreuse et une surface spécifique très élevée. Il est principalement utilisé pour ses capacités d'adsorption (Table 4.1), c'est-à-dire sa faculté à retenir des molécules à la surface de ses pores. Il peut être produit à partir de matières premières organiques riches en carbone, telles que le bois, la tourbe, la coque de noix, les noyaux d'olives ou encore les déchets agricoles. Le charbon actif est un matériau carboné possédant une structure poreuse développée et une grande surface interne, ce qui lui confère un pouvoir adsorbant élevé à la fois pour les substances organiques et inorganiques. Généralement, la surface spécifique des charbons actifs est supérieure à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui contribue à une grande capacité d'adsorption. [36]

Tableau 4.1: Principales caractéristiques du charbon activé.

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8–9 ; granules : 0,55–1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Évolution du volume de charbon activé utilisé.

4.1 Structure et forme du charbon actif

La structure cristalline du charbon actif (Figure 4.1) est constituée de couches planes d'atomes de carbone disposés selon une organisation hexagonale, semblable à celle du graphite. Cependant, les analyses par diffraction des rayons X montrent que cette structure est partiellement graphitique, mais diffère du graphite pur par un agencement désordonné des couches de carbone. En effet, ces feuillets ne sont pas parfaitement empilés de manière régulière, ce qui entraîne une organisation amorphe à l'échelle microscopique. Par ailleurs, la présence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène ou certains métaux introduit des groupes fonctionnels (hydroxyles, carboxyles, etc.) au sein du réseau cristallin. Ces éléments confèrent au charbon actif des propriétés chimiques de surface spécifiques qui jouent un rôle essentiel dans ses performances en adsorption. [37]

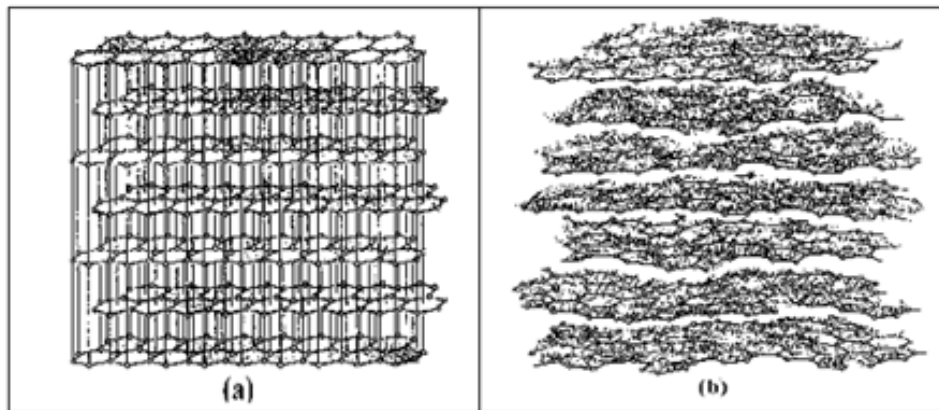


Figure 4.1: Structure cristalline du graphite (a) et du charbon actif (b) (De Laat, 1988 cité par Bouziane, 2007). [38]

4.1.1 Différentes formes du charbon actif

Le charbon actif peut être façonné sous différentes formes. Les formes du charbon actif les plus utilisées sont :

4.1.1.1 Charbon actif en poudre (CAP) :

Les charbons actifs en poudre (Figure 4.2) présentent une granulométrie inférieure à $100\ \mu\text{m}$ avec un diamètre moyen situé entre 15 et $25\ \mu\text{m}$. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide. Ce type de charbon actif est surtout destiné aux traitements des composés en phase gazeuse .



Figure 4.2: charbon actif en poudre

4.1.1.2 Charbon actif en grain (CAG) :

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption. (Figure 4.3)



Figure 4.3: Charbon actif en grain (CAG)

Forme cylindrique (Figure 4.4) avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm, utilisée pour des applications en phase gazeuse



Figure 4.4: Charbon actif extrudé

4.1.2 Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux

Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux Les charbons sont couramment utilisés dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organiques des rejets liquides des industries tels que : textile, papier, plastique,...etc. Il existe d'autres utilisations du charbon actif qui sont :

- la décoloration des jus sucrés et des graisses végétales,
- la production d'eau potable, pour ses propriétés de catalyseur dans le
- traitement de l'eau (désodorisation par déchloration et détoxication de l'eau ozonée),
- la récupération des solvants,
- le conditionnement de l'air.
- Utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux

Chapitre 5

Matériels et Méthodes

Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés physico-chimiques du colorant étudié, Bleu de méthylène, et les techniques de caractérisation de type de charbon actif. L'étude de l'adsorption du Bleu de méthylène est observée suivant l'évolution de l'équilibre d'adsorption en fonction de divers paramètres tels que la masse de charbon actif, la température et ensuite une étude de la cinétique du processus.

5.1 Matériels

- Fiole jaugée (1L)
- Érlenmeyer (100ml)
- Éprouvette graduée (100ml)
- Seringue (5ml)
- Spatule

5.2 Produits

- Charbon actif (commercial)
- Eau distillé
- Bleu de méthylène

5.3 Appareils et réactifs utilisés

- Spectrophotomètre UV-vis «Shimadzu»
- Agitateur magnétique chauffant
- Balance analytique électronique
- Thermomètre

5.4 Influence des paramètres sur l'adsorption

Pour étudier le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur charbon actif, nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes : temps de contact, masse du charbon actif, concentration initiale du BM, vitesse d'agitation et température (T).

À la fin de chaque opération d'adsorption, la solution est prélevée à l'aide d'une seringue, puis analysée par spectrophotométrie UV-Visible afin de déterminer la concentration résiduelle en BM.

Cinétique d'adsorption (temps de contact) Cette étape est cruciale pour déterminer le temps d'équilibre de la réaction d'adsorption.

Une série d'échantillons de 100 mL de solution de BM à une concentration de 70 mg/L a été préparée. Chaque échantillon est mélangé avec une masse donnée de charbon actif. La température est maintenue constante à 23°C, le pH est fixe, et la vitesse d'agitation est de 320 tr/min. Le temps de contact varie entre 1 et 60 minutes.

Nous avons également préparé cinq solutions filles à concentration constante (70 mg/L), chacune traitée avec une masse différente de charbon actif : 0,01 g, 0,02 g, 0,03 g, 0,04 g et 0,05 g. Le temps d'agitation est fixé à 60 minutes.

La quantité adsorbée du soluté est déterminée par :

$$q_{\text{ads}} = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) \cdot V \quad (5.1)$$

Où :

- q_{ads} : la quantité adsorbée (mg/g).
- C_i : la concentration initiale de la solution de bleu de méthylène (mg/L).
- C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).
- V : le volume de la solution (L).
- m : la masse de l'adsorbant (g).

Température à 35 °C Nous avons également préparé cinq solutions filles à concentration constante (70 mg/L), La température est maintenue constante à 35 °C, le pH est fixe, et la vitesse d'agitation est de 320 tr/min. chacune traitée avec une masse différente de charbon actif : 0,01 g, 0,02 g, 0,03 g, 0,04 g et 0,05 g. Le temps d'agitation est fixé à 60 min.

Température à 5 °C Nous avons également préparé cinq solutions filles à concentration constante (70 mg/L), La température est maintenue constante à 5 °C, le pH est fixe, et la vitesse d'agitation est de 320 tr/min. chacune traitée avec une masse différente de charbon actif : 0,01 g, 0,02 g, 0,03 g, 0,04 g et 0,05 g. Le temps d'agitation est fixé à 60 min.

5.5 Présentation du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, de formule chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$, est un composé organique également connu sous le nom de chlorure de méthylthioninium. Découvert en 1876 par le chimiste allemand Heinrich Caro, il a d'abord été utilisé comme colorant pour les tissus et le papier. Toutefois, ses propriétés particulières — notamment son pouvoir réducteur et sa capacité à interagir avec les radicaux libres — ont rapidement attiré l'attention des chercheurs en microbiologie et en médecine. Depuis, le bleu de méthylène a trouvé de multiples applications dans ces domaines, notamment en tant qu'indicateur d'oxydoréduction et agent antiseptique.

Tableau 5.1: Caractéristiques physico-chimiques du colorant (bleu de méthylène)

Propriété	Valeur
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	319,85 g/mol
Apparence	Poudre ou cristaux vert foncé, bleus en solution
Solubilité	Soluble dans l'eau et l'alcool
Point de fusion	100–110 °C (se décompose)
pH (solution à 1 %)	Environ 3,0–4,5
Maxima d'absorption	Environ 660 nm en solution aqueuse

5.6 Établir la courbe d'étalonnage

L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions de concentrations bien déterminées. Dans une série de 14 béchers de volume de 10ml on mélange différents volumes de solution mère de BM avec différents volumes d'eau distillée. En suite analysées par spectrophotométrie. La droite d'étalonnage représentant la densité optique (DO) en fonction de la concentration initiale C_i . la courbe d'étalonnage est établie pour déterminer les concentrations résiduelles à l'aide de l'équation de la droite.

5.7 Application d'adsorption

5.7.1 Préparation des d'une solution mère de bleu de méthylène

Nous avons préparé dans une fiole, des volumes importants (1L) de solution mère de BM de concentration (70 mg/L) par dissolution de 70 mg dans un litre d'eau distillée.

Cette concentration est utilisée dans toutes les expériences.

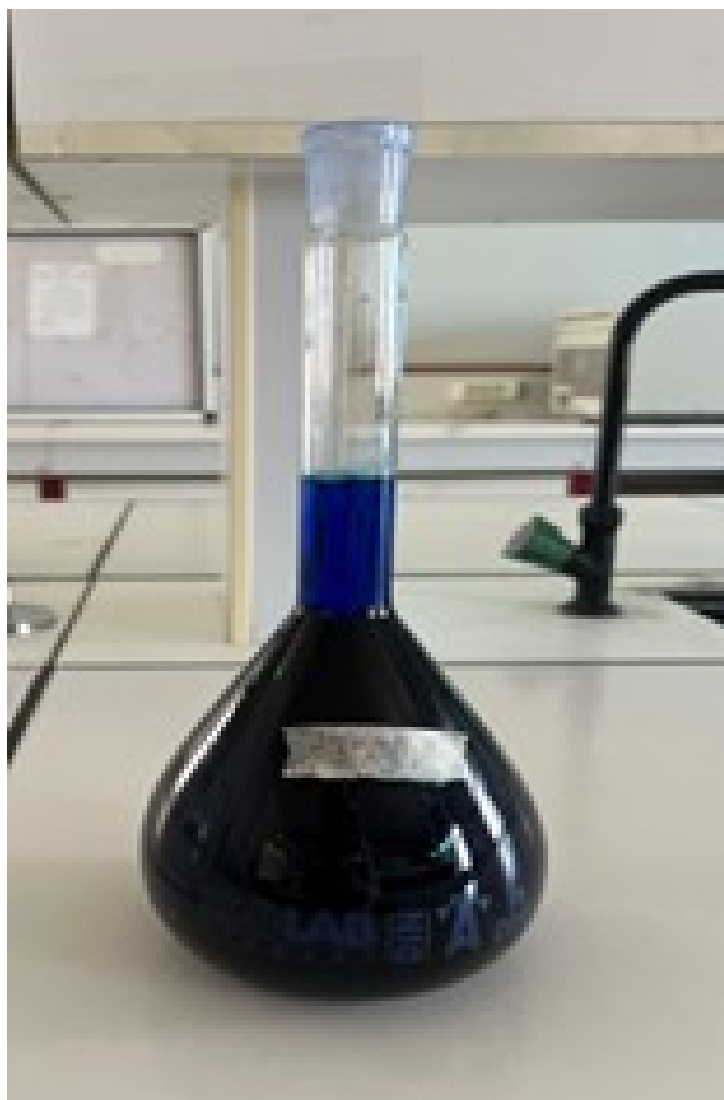


Figure 5.1: Solution mère de BM

5.7.2 Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre (UV-120-02), Type : Helios Gamma piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm

5.8 Méthode de dosage

5.8.1 Principe

La concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible, une technique d'analyse très utilisée pour le dosage des substances absorbant dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, comme les colorants. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution aqueuse de colorant, proportionnelle à sa concentration selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (5.2)$$

Avec :

- ε : coefficient d'extinction molaire,
- L : trajet optique (cm),
- C : concentration de la solution (mol/L).

5.8.2 Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption des colorants utilisés, nous avons d'abord déterminé la valeur de la longueur d'onde (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale. Une concentration de 70 mg/L a été choisie pour cette détermination.

5.8.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage afin de vérifier la loi de Beer-Lambert et déterminer le domaine de concentration valide. Les mesures ont été faites sur des solutions obtenues par dilution à partir d'une solution mère de 70 mg/L.

5.8.4 Réalisation de l'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (vitesse d'agitation : 320 tr/min), contenant 100 mL de solution aqueuse du colorant et une masse déterminée de charbon actif. L'agitation est maintenue pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre, déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases est faite par filtration. Le pH initial (pH_i) est mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La concentration finale du colorant est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible. L'efficacité du procédé est évaluée par le rendement d'adsorption R :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (5.3)$$

La quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (5.4)$$

Où :

- q_t : quantité de colorant adsorbé (mg/g),
- C_0, C_t : concentrations initiale et à l'instant t (mg/L),
- V : volume de la solution (L),
- m : masse d'adsorbant (g).

5.8.5 Effet du temps de contact et de la masse d'adsorbant

L'effet du temps d'agitation et du rapport adsorbant/adsorbat sur le rendement d'adsorption a été étudié. Les autres paramètres ont été maintenus constants :

- $C_0 = 70$ mg/L,
- $T = 298$ K,
- $m = 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05$ g,
- Vitesse d'agitation = 320 tr/min.

Les résultats obtenus ont permis de modéliser la cinétique selon les modèles : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, d'Elovich ou de diffusion intra-particulaire.

5.8.6 Étude cinétique

L'effet de la masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption a été à nouveau étudié en maintenant constants les autres paramètres :

- $C_0 = 70$ mg/L,
- $T = 298$ K,
- $t_{\text{eq}} = 60$ min pour $m = 0,01, 0,02, 0,03$ g,
- $t_{\text{eq}} = 10$ min pour $m = 0,04, 0,05$ g,
- Vitesse d'agitation = 320 tr/min.

5.8.7 Étude de l'effet de la température

L'effet de la température sur le rendement d'adsorption a été étudié pour réaliser une analyse thermodynamique. Le domaine de variation est de 5° C à 35° C. Les autres conditions sont maintenues constantes :

- $C_0 = 70$ mg/L,
- $t_{\text{eq}} = 60$ min pour $m = 0,01, 0,02, 0,03$ g,
- $t_{\text{eq}} = 10$ min pour $m = 0,04, 0,05$ g.

Chapitre 6

Résultat et discussion

Introduction

Dans cette partie, les résultats de l'étude cinétique des expériences d'adsorption du colorant, dans les différentes conditions opératoires, sont présentés, analysés et discutés.

6.1 Étude expérimentale d'adsorption de BM

6.1.1 Établissement des courbes d'étalonnage

Pour tracer les courbes d'étalonnage, on a mesuré l'absorbance des solutions aqueuses à des concentrations connues à la même longueur d'onde maximale du BM ($\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$).

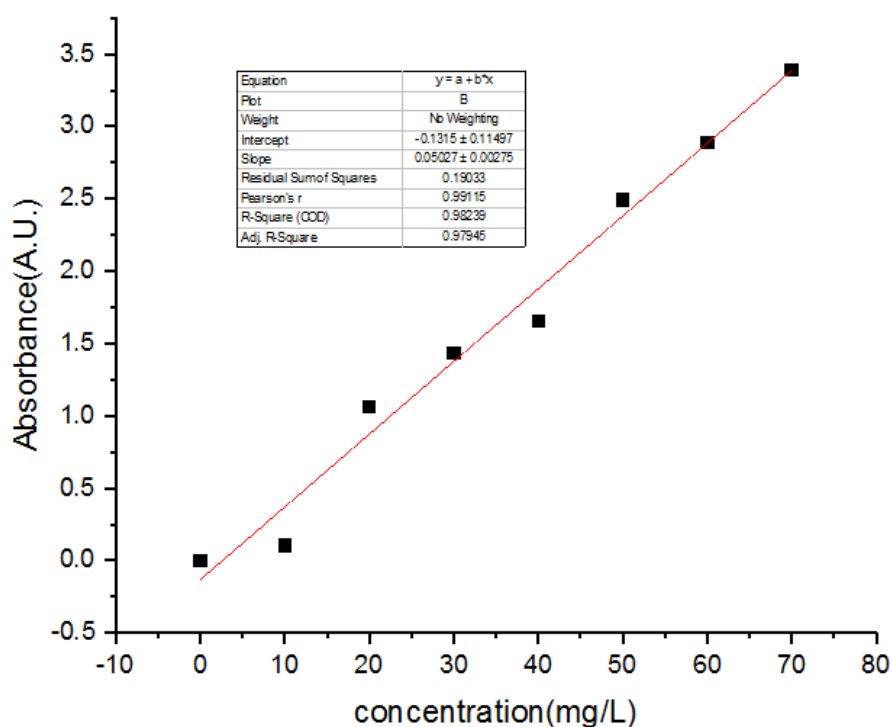


Figure 6.1: Courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène, $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$

La courbe est une droite passant par l'origine ($R^2 = 0,98239$), validant la loi de Beer-Lambert. La méthode de dosage choisie est donc validée.

6.1.2 Effet de la masse de l'adsorbant et du temps de contact

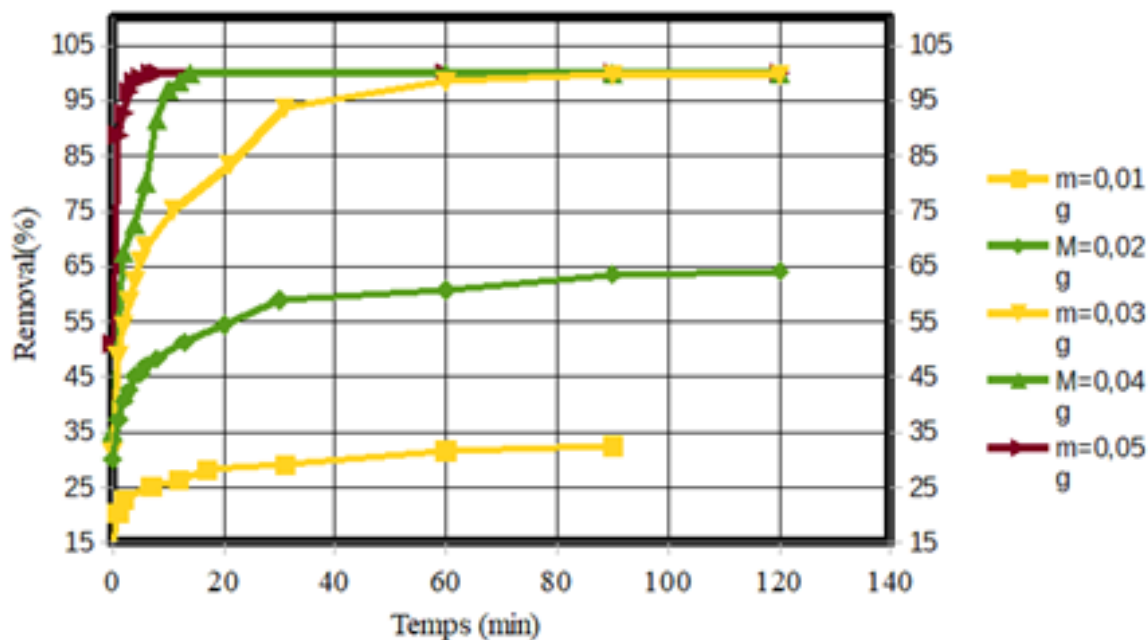


Figure 6.2: Évolution du rendement d'adsorption en fonction de la masse (g) et du temps (min)

Les conditions opératoires sont : $C_0 = 70$ mg/L, $t_e = 60$ min pour $m = 0.01, 0.02, 0.03$ g, et $t_e = 10$ min pour $m = 0.04, 0.05$ g, à une température de 25 °C.

La figure montre une cinétique rapide au début du processus, suivie d'une stabilisation progressive indiquant l'atteinte de l'équilibre. Cette phase rapide peut être attribuée à l'abondance initiale de sites actifs disponibles à la surface du charbon. L'équilibre est atteint plus rapidement pour les masses les plus élevées (notamment à $0,05$ g en moins de 10 minutes), tandis qu'il est plus lent pour les faibles quantités d'adsorbant (jusqu'à 60 minutes pour $0,01$ g).

Par ailleurs, l'efficacité d'élimination augmente globalement avec la masse de charbon actif. En effet, le taux de rétention passe d'environ 33% pour $0,01$ g à plus de 95% pour $0,03$ g et au-delà. Toutefois, une augmentation de la masse au-delà de cette valeur n'entraîne qu'une amélioration marginale de la performance. Ce phénomène peut être dû à une agglomération des particules ou à un recouvrement des sites actifs, réduisant ainsi leur accessibilité. Ainsi, une masse de $0,03$ g semble représenter un bon compromis entre efficacité et optimisation des ressources.

6.1.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption parmi ces modèles nous citerons le modèle de pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre. Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

Modèle du pseudo-premier ordre

Pour pouvoir modéliser la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps (Figure 6.3). L'équilibre est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat dit temps d'équilibre. Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6.1)$$

Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par la relation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6.2)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (6.3)$$

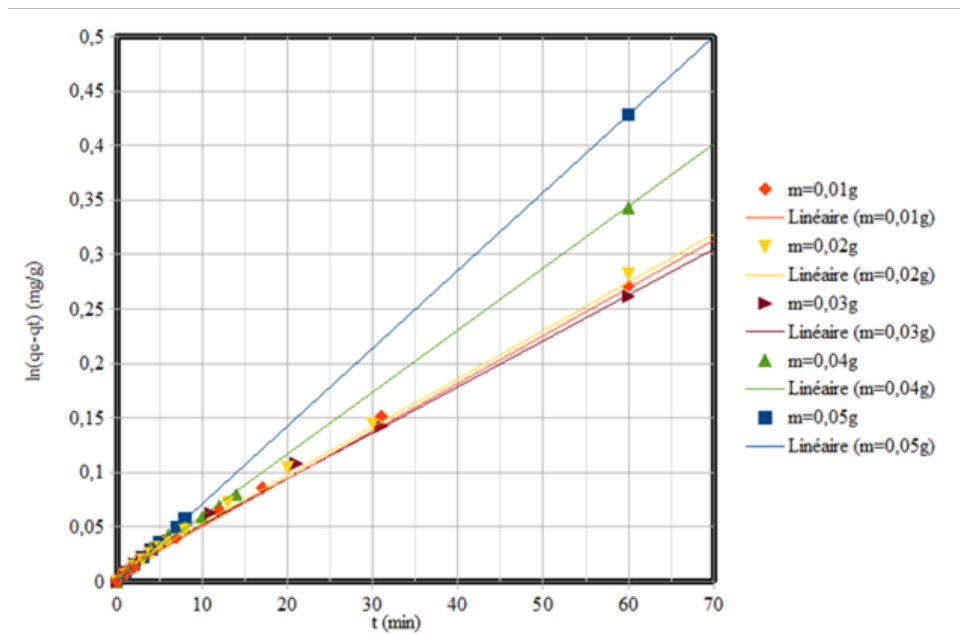


Figure 6.3: Cinétique d'adsorption de pseudo premier-ordre de BM

Tableau 6.1: Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM

Masse (g)	$q_e(th)$ (mg/g)	$q_e(exp)$ (mg/g)	k_1 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2
0,01	82,846	227,659	0,0439	0,943579
0,02	80,396	222,340	0,0403	0,918148
0,03	120,593	232,398	0,0635	0,986394
0,04	136,701	172,34	0,3357	0,899401
0,05	49,412	139,89	0,7703	0,975558

Modèle du pseudo-deuxième ordre

L'équation suivante représente le modèle cinétique du deuxième ordre, après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $q_t = 0$ et q_t , on obtient la forme linéaire

(21) La figure 6.4 affiche les graphiques des relations linéaires de t/q_t en fonction de t pour l'adsorption de BM sur le charbon actif. K_2 et q_e ont été calculés respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de ces graphes 5 (Tableau 6.2).

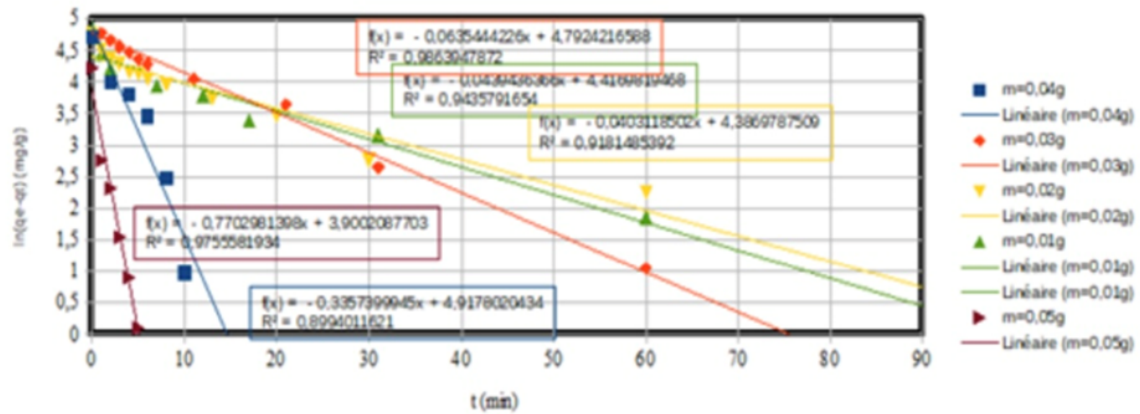


Figure 6.4: La cinétique d'adsorption du modèle de pseudo deuxième-ordre de BM

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6.4)$$

Tableau 6.2: Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM

Masse (g)	q_e (th) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
0,01	228,78	227,659	0,0026	0,9983
0,02	226,09	222,340	0,0022	0,9990
0,03	236,910	232,398	0,0018	0,9991
0,04	176,305	172,34	0,0082	0,9998
0,05	140,134	139,89	0,1068	0,9999

On déduit des résultats expérimentaux présentés dans les tableaux ci-dessus que la cinétique d'adsorption pour Le BM en fonction de la variation de la masse du charbonne active est une cinétique du pseudo second ordre. Les valeurs de la quantité adsorbée calculées à l'équilibre sont proches à celles trouvées expérimentalement ce qui justifie la validité de ce modèle.

Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbant - adsorbant [34]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta qt) \quad (6.5)$$

En simplifiant l'équation d'Elovich : dans les conditions initiales : $\alpha \beta \gg 1$, $q_t = 0$ à

$t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation s'écrit comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (6.6)$$

Où : α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min) β : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

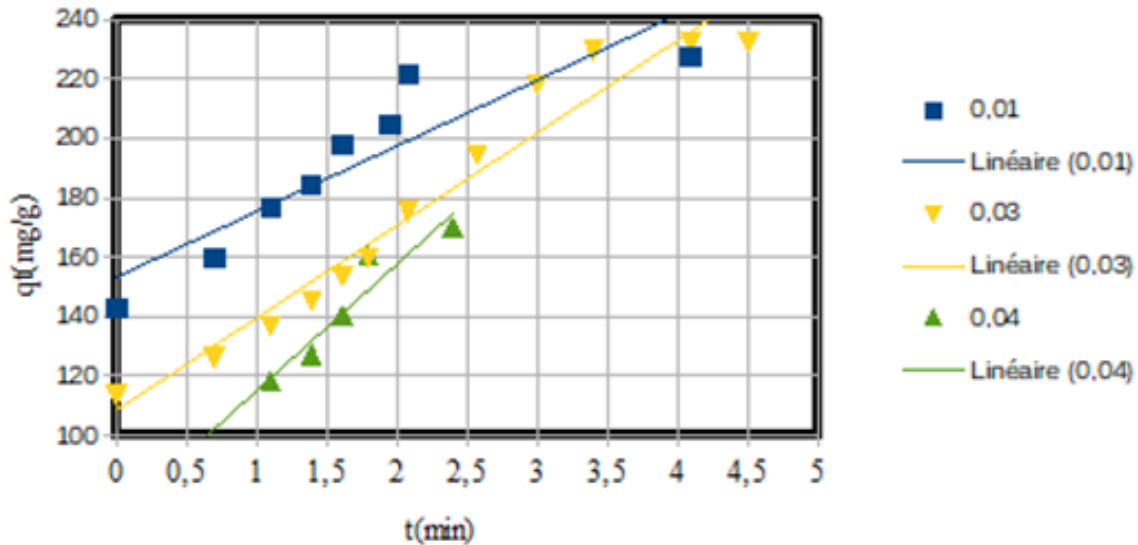


Figure 6.5: Cinétiques d'adsorption par le modèle d'Elovich de BM

Modèle de diffusion intra-particulaire

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [39] et qui sont les suivantes :

- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante ;
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores ;
- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + X \quad (6.7)$$

Où : K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min^{1/2})
 q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹) X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite t : temps (min)

Tableau 6.3: Les Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM, modèle d'Elovich et diffusion intra-particulaire

Masse	Modèle d'Elovich			Modèle de diffusion intra-particulaire		
	Constant α (mg/g.min)	β (g/mg)	R^2	K_{int} (mg/g.min ^{0.5})	R^2	X (mg/g)
M=0,01g	23809,82	0,045	0,820	11,783	0,873	133,082
M=0,02g	/	/	/	10,034	0,843	132,857
M=0,03g	1011,78	0,032	0,953	13,55	0,846	113,78
M=0,04g	238,75	0,023	0,905	30,9	0,979	66,7
M=0,05g	/	/	/	22,013	0,77	89,02

6.1.4 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température de la phase aqueuse, sur le processus d'adsorption du colorant, a été menée dans le domaine allant de 5°C à 35°C. Les valeurs des autres paramètres expérimentaux ont été maintenues constantes. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les figures (6.6, 6.8) ci-dessous. Les résultats présentés montrent que l'augmentation de la température initiale de la phase aqueuse contenant le colorant est accompagnée par une légère augmentation du rendement d'adsorption.

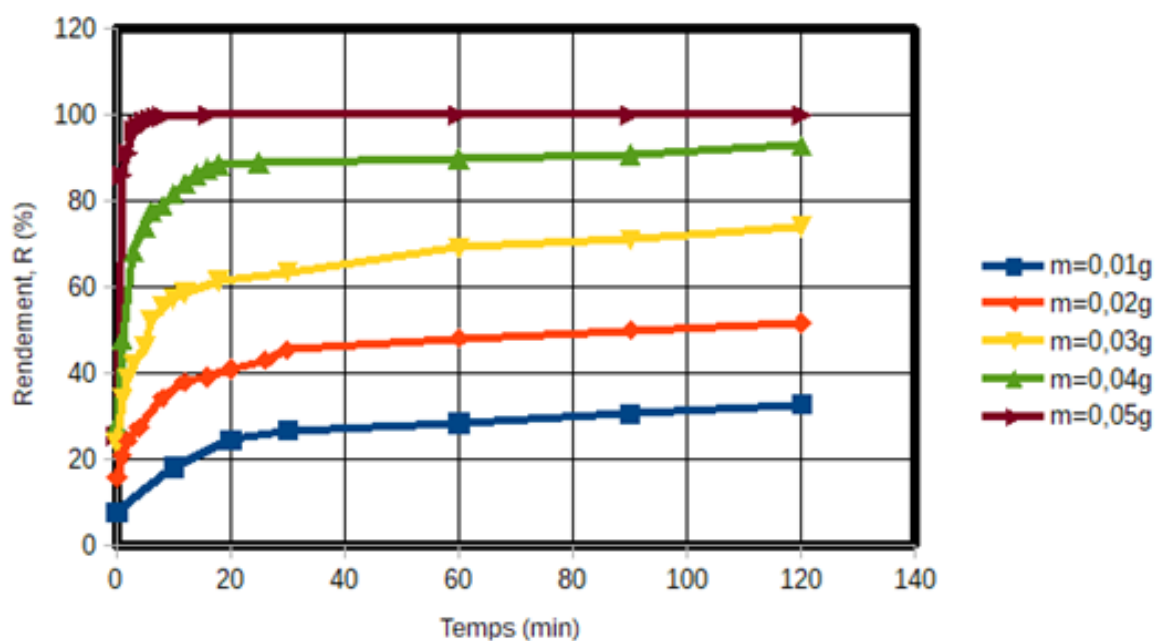


Figure 6.6: Variation du rendement d'adsorption en fonction du temps et la masse à T= 35°C

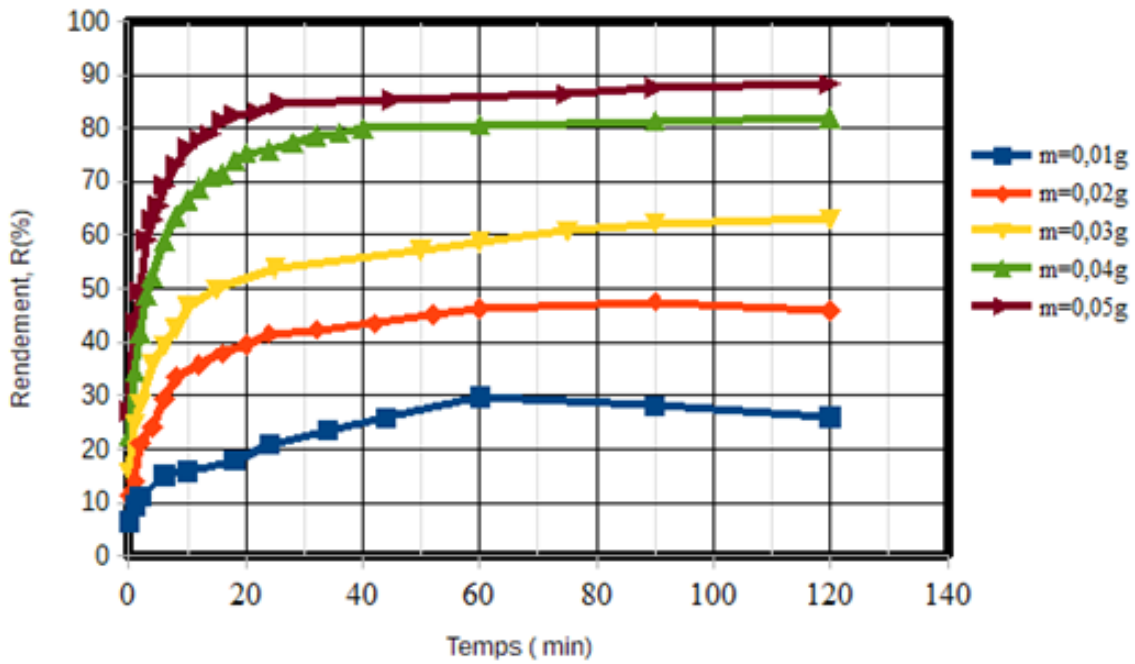


Figure 6.7: Variation du rendement d'adsorption en fonction du temps et la masse à $T= 5^{\circ}\text{C}$

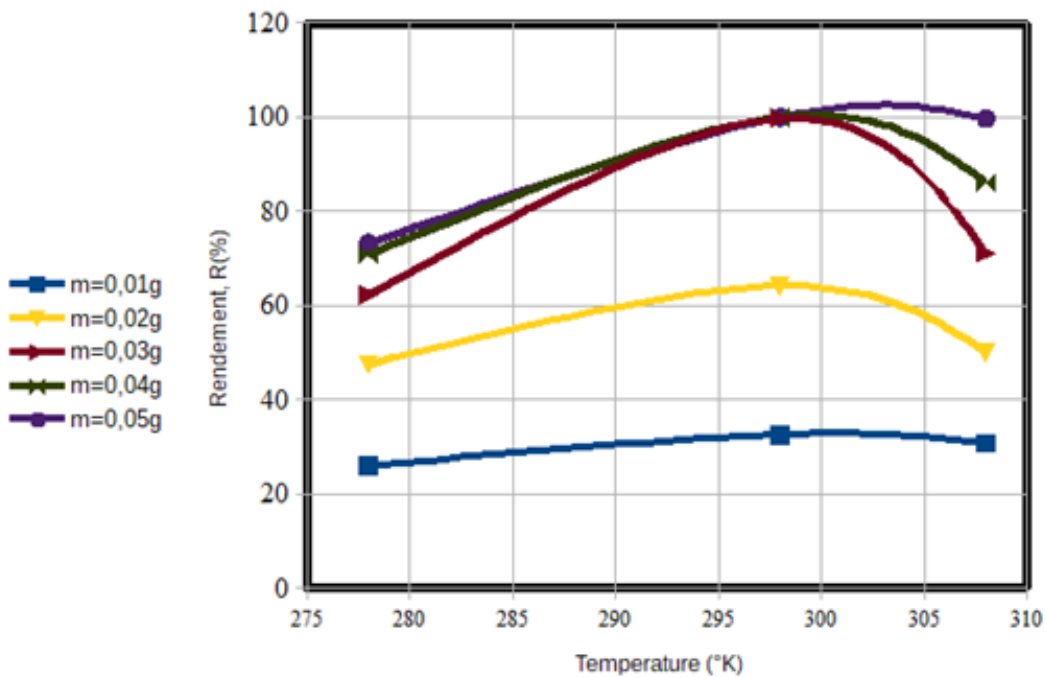


Figure 6.8: Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température pour les différents masses

L'étude comparative (Figures 6.2, 6.6, 6.7) de l'effet de la température (5°C , 25°C et 35°C) sur l'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif met en évidence l'influence signi-

ficative de ce paramètre sur l'efficacité du processus. Pour toutes les températures, (figure 6.8) le rendement d'élimination augmente avec la masse de l'adsorbant et le temps de contact, atteignant un plateau à l'équilibre. Toutefois, les rendements sont nettement plus élevés à 25°C, suggérant un processus d'adsorption de nature exothermique. À cette température, un rendement proche de 100 % est observé pour 0,05 g de charbon actif, contre 98 % à 35°C et seulement 88 % à 5°C. Ce comportement s'explique par une meilleure diffusion des molécules de colorant et une activation des sites d'adsorption à 25°C. Ainsi, l'augmentation de la température entre 5 et 25°C améliore à la fois la cinétique et la capacité d'adsorption.

6.1.5 Calcul des fonctions thermodynamiques

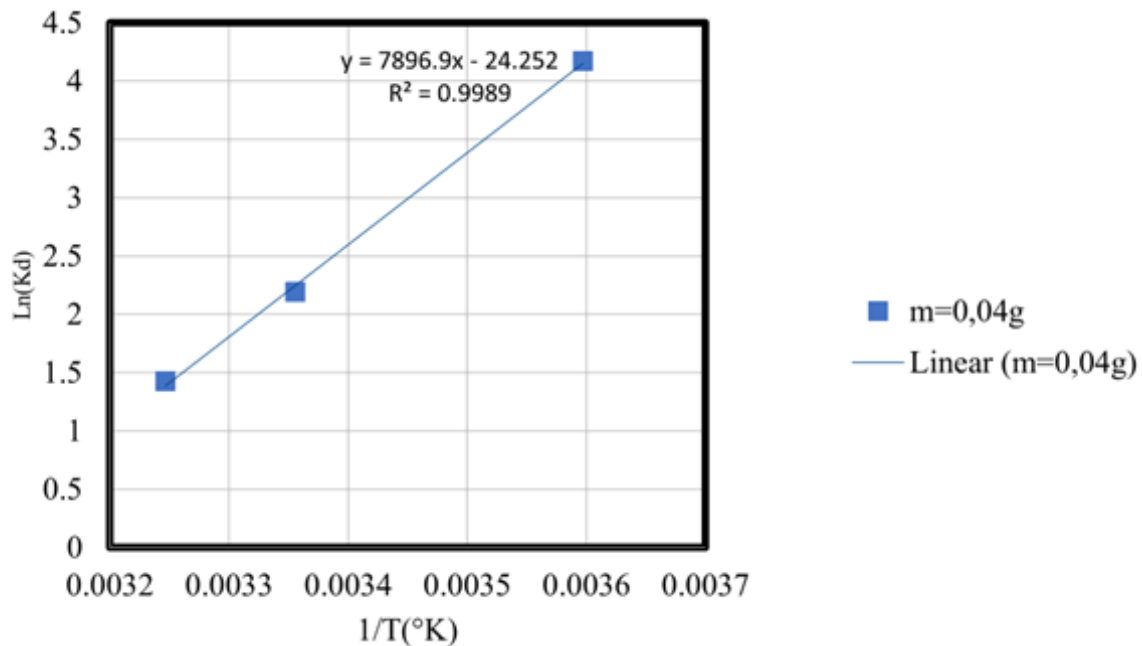


Figure 6.9: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Cas de $m=0,04g$)

Une étude thermodynamique nécessite le calcul des fonctions thermodynamiques standards à savoir l'enthalpie, l'entropie ainsi que l'enthalpie libre. Ceci afin de pouvoir décrire énergétiquement le processus d'adsorption dans notre cas.

Les équations utilisées pour la détermination de ces fonctions sont les suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (6.8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6.9)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6.10)$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (6.11)$$

Avec : δG° : Enthalpie libre standard

ΔH° : Enthalpie standard

ΔS° : Entropie

K_d : Coefficient de distribution

R : Constante des gaz parfaits

Le tracé de la droite (Figure 6.9) représentant la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ nous permet de déduire les valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques. La valeur de ΔH° est déduite à partir de la pente de la droite et ΔS° à partir de l'ordonnée à l'origine. Concernant la valeur de ΔG , elle est calculée pour une température donnée en utilisant l'équation (6.9) et en remplaçant ΔH° et ΔS° par leurs valeurs déduites graphiquement.

Tableau 6.4: Paramètres thermodynamiques

ΔS° (J/mol·K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
-201.61	-65.65	-5.75

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'adsorption est spontané, la valeur négative de l'enthalpie ΔH montre que le processus est exothermique.

Conclusion Générale

Cette étude expérimentale a été menée dans le but d'adsorption de bleu de méthylène, en suivant une étude expérimentale paramétrique sur le rendement d'élimination du colorant .

Les principaux paramètres étudiés sont le temps de contact d'où l'étude cinétique, la masse d'adsorbant et la température. L'étude de l'effet de la variation du temps de contact adsorbant/adsorbat nous a permis de déterminer les valeurs des temps d'équilibre d'adsorption qui sont 60 minutes pour $m=0.01$, 0.02 et $0.03g$ et 10 minutes pour $m=0.04$ et 0.05 .

L'étude de la cinétique d'élimination en milieux aqueux de BM par l'adsorbant a montré que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre pour les différentes masses .

L'étude thermodynamique a montré que la réaction d'élimination de BM par du charbon actif suit un processus exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), la valeur déterminée de l'enthalpie libre montre que le processus d'adsorption est spontané.

Bibliographie

- [1] S. Kacha et al. Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant sur charbon actif. *Revue des Sciences de l'Eau*, 24(2) :101–112, 2003.
- [2] F. Benamraoui. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2014.
- [3] N. Cherfaoui and R. Djebri. Étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur un charbon actif préparé à partir des noyaux du genévrier oxycèdre. Mémoire de master, Université Akli Mohand Oulhadj – Bouira, 2017.
- [4] F. Mekhalif. Reutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire magister, Université du 20 Août 1955, Skikda, 2009.
- [5] Mechai. Evaluation de la résistance aux antibiotiques des microorganismes pathogènes. Mémoire magister, Université Badji-Mokhtar, Annaba, 2005.
- [6] S.S. Beyade. Caractérisation de la composition chimique des eaux usées traitées de la step de sebkha, 2013.
- [7] A. Aissaoui. Evaluation du niveau de contamination des eaux de barrage hammam grouz de la région de oued athmania (wilaya de mila). Mémoire magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2013. Année universitaire 2012–2013.
- [8] H. Zollinger. *Color Chemistry : Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [9] R. M. Christie. *Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [10] R. Bhuyan. Natural dyes : Sources, chemistry, application and sustainability issues. In *Green Chemistry*. Elsevier, 2020.
- [11] A. Dbik, N. El Messaoudi, and A. Lacherai. Valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de tinghir (maroc) : Application à l'élimination de bleu de méthylène. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(S2) :2510–2514, 2014.

- [12] Zahrat El Oula Ben Haoued. Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchets organiques. Mémoire master académique, Université Kasdi Merbah - Ouargla, Ouargla, Algérie, June 2017. Génie des Procédés de l'Environnement.
- [13] El-Khamssa Guechi. *Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût*. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar - Annaba, Annaba, Algérie, 2013. Génie Chimique.
- [14] C. Bauer, P. Jacques, and A. Kalt. Photochemical degradation of azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 140 :87–92, 2001.
- [15] M. Capon, V. Courilleu, and C. Valette. *Chimie des couleurs et des odeurs*. Culture et technique, Nantes, 1999.
- [16] M. Doré. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Édition Paris, 1989.
- [17] G. Simont. *Guide des techniques de l'ennoblissement textile*. Industrie Textile, 1982.
- [18] J. Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction. In *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*, pages 1–30. Society of Chemistry Industry, Oxford, 1984.
- [19] H. Zollinger. *Color Chemistry : Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. VCH Publications, New York, N.Y., 1991.
- [20] R. Perrin and J.-P. Scharef. *Chimie industrielle. Tome 2*. Masson, Paris, 1995.
- [21] Danish Environmental Protection Agency (DEPA). Survey of azo-colorants in denmark : Toxicity and fate of azodyes. Technical report, Danish Environmental Protection Agency, 2000.
- [22] M. Stolte and M. Vieth. Titre inconnu. *Acta Endoscopica*, 31(2) :125–130, 2001.
- [23] C.F.I. Jabs and H.P. Drutz. Titre inconnu. *American Journal of Obstetrics and Gynecology*, 185(6) :1368–1373, 2001.
- [24] S. Moncada, R.M. Palmer, and E.A. Higgs. Titre inconnu. *Pharmacological Reviews*, 43 :109–142, 1991.
- [25] A. Colin. *Chimie organique. Tome 2*. Éditions Paris, 1970.
- [26] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, and D.J. Kowbel. Titre inconnu. *Cancer Research*, 39 :4412–4417, 1979.
- [27] N. Oubagha. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2011.
- [28] L. Zhenwang, L. Zhenluc, and L. Jranjan. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. Rome, Italy, October 2000.

- [29] Abdallah Medekhel. Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif. Mémoire master, Université Echahid Hamma Lakhdar, El Oued, Algérie, 2018. Génie Chimique.
- [30] S.D. Lambert, N.J.D. Graham, C.J. Sollars, and G.D. Fowler. Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides. *Water Science and Technology*, 1997.
- [31] K.R. Ramakrishna and T. Viraraghavan. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Science and Technology*, 1997.
- [32] N. Boukhalfa. Étude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites. Master's thesis, Unknown Institution, 2019.
- [33] Abdelkader Ouakouak. Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, 04 2017.
- [34] S. H. Chien and W. R. Clayton. Application of elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil. *Journal of the American Society of Soil Science*, 44 :265–268, 1980.
- [35] R. Lauwerys. *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*. Masson, Paris, 3 edition, 1990.
- [36] R. C. Bansal and M. Goyal. *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [37] K. Bekakra and K. Boutayb. Étude de l'élimination du colorant rouge congo par l'adsorption sur charbon actif. Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar, El Oued, 2017.
- [38] K. Bekakra and K. Boutayb. Étude de l'élimination du colorant rouge congo par l'adsorption sur charbon actif. Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar, El Oued, 2017.
- [39] K. Bellir et al. Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 51 :5035–5048, 2013.

Résumé

Ce travail expérimental s'est focalisé sur l'adsorption du bleu de méthylène par du charbon actif commercial à travers une étude paramétrique. Les principaux paramètres étudiés sont le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la température. L'étude a permis de déterminer les temps d'équilibre pour différentes masses de charbon actif : 60 minutes pour $m = 0,01 ; 0,02 ; 0,03$ g, et 10 minutes pour $m = 0,04 ; 0,05$ g. L'ajustement des résultats expérimentaux aux modèles cinétiques a montré que le modèle du pseudo-second ordre décrit le mieux le mécanisme d'adsorption pour toutes les masses étudiées. L'analyse thermodynamique indique un processus exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) et spontané, validé par les valeurs négatives de l'enthalpie libre.

Mots Clé : adsorption, bleu de méthylène, charbon actif, cinétique, thermodynamique .

Abstract

This experimental work focused on the adsorption of methylene blue by commercial activated carbon through a parametric study. The main parameters investigated were contact time, adsorbent mass, and temperature. The study allowed the determination of equilibrium times for different masses of activated carbon: 60 minutes for $m = 0.01; 0.02; 0.03$ g, and 10 minutes for $m = 0.04; 0.05$ g. Fitting the experimental data to kinetic models showed that the pseudo-second order model best describes the adsorption mechanism for all masses studied. Thermodynamic analysis indicated an exothermic process ($\Delta H^\circ < 0$) and spontaneous behavior, confirmed by the negative values of Gibbs free energy.

Keywords: adsorption, methylene blue, activated carbon, kinetics, thermodynamics.

ملخص

ركز هذا العمل التجريبي على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق باستخدام الفحم النشط التجاري من خلال دراسة بارامترية. شملت الدراسة تأثير زمن التلامس، كمية الممتز، ودرجة الحرارة. تم تحديد زمن التوازن بـ ٠٦ دقيقة للكتل ٠,٠١، ٠,٠٢، ٠,٠٣ غرام، و ١٠ دقائق للكتل ٠,٠٤، ٠,٠٥ غرام. أظهرت النماذج الحركية أن نموذج الرتبة الثانية الكاذبة هو الأنسب لوصف عملية الامتزاز لجميع الكتل. كما بينت الدراسة الثرموديناميكية أن التفاعل طارد للحرارة ($\Delta H^\circ < 0$) وعضوي، حسب القيم السالبة للطاقة الحرة (ΔG°)
الكلمات المفتاحية: امتزاز، الميثيلين الأزرق، الفحم النشط، الحركية، الثرموديناميكية