

Université Mohamed Khider de Biskra Faculté des sciences et de la technologie Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réf.: Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par : **Dahoui Farida**

Le: lundi 28 septembre 2020

Etude de l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon brute préparé à partir des écorces de chêne

Jury:

Dr. CHEBBI RACHID MCB Université de Biskra Président

Dr. FADEL AMMAR MCA Université de Biskra Rapporteur

Dr. AIDI AMEL MCA Université de Biskra Examinatrice

Année universitaire: 2019 - 2020





SOMMAIRE

Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	09
Introduction générale	09
CHAPITRE I : PARTIE THEORIQUE	12
Partie A : généralités sur colorants	12
I.1.Introduction	12
I.2.Généralités	12
I.3. Classification des colorants	12 15
I.4. Utilisation et application des colorants	15
I.5. Toxicité sur la santé humaine et l'environnement	
I.6.Blue de méthylène	16
I.7.Généralités	16
I.8. Utilisation de méthylène	18
I.9.Le mécanisme d'adsorption d'un colorant	18
Partie B: adsorption	19
I.1.Introduction	19
I.2.Définition de l'adsorption	19
I.3.Les types d'adsorption	20
I.3.1.Adsorption physique ou physisorption	20
I.3.2.Adsorption chimique ou chimisorption	20
I.4.Mécanisme d'adsorption	21
I.5.Les facteurs influençant l'adsorption	22
I.6.Isotherme d'adsorption	23
I.6.1.Modèle de Freundlich	23
I.6.2.Modèle de Langmuir	24
I.6.3.Modèle de Langmuir- Freundlich	25
I.6.4.Modèle de Temkin	25
I.7. Classification des isothermes d'adsorption	26
I.8.La Cinétique d'adsorption	27
I.9.Domaine d'application de l'adsorption	29
Partie C: Les adsorbants	29
I .1. Définition des adsorbants	30
I.2.Caractéristiques de l'adsorbant	30
I .3. Les types d'adsorbants	30
Partie D : CHARBON	32
I .1.Généralité sur charbon	32
I.2.Formation	32
I .3.L'origine de charbon	33
I .4.Caractéristiques de charbon CHAPITRE II : PARTIE PRATIQUE	33
II .1. Introduction	36

II.2. Les produits et les équipements utilisés	36
2.1. Matière premier	36
2.2. Les équipements utilisés	37
II.3. Préparation de la solution mère du Bleu de méthylène	38
II.4. Fabrication du charbon brute à partir des coques de chêne	39
II.5. Description des essais d'adsorption de Bleu de méthylène sur le charbon préparé	41
II.6. Etude d'élimination du bleu de méthylène sur charbon brute préparé	43
6.1. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène	43
6.2. Effet de la masse d'adsorbant	44
6.3. Effet de temps de contact	45
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption du bleu méthylène sur charbon brut préparé	46
II.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu méthylène sur charbon brut préparé	48
Conclusion général	52
Référence bibliographique	54
Résumé	56

Listes des figures :

г. т.	1' 1 11 74 15	4.5
Figure I.1	structure chimique de bleu méthylène	17
Figure I.2	schéma de préparation de BM	17
Figure I.3	Mécanisme d'adsorption	20
Figure I.4	schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant	22
Figure I.5	Représentationgraphique de l'isotherme de Freundlich	24
Figure I.6	Représentationgraphique de l'isotherme de Langmuir	25
Figure I.7	les isothermesd'adsorption en phase liquide	28
Figure I.8	les étapes de la cinétiqued'adsorption	29
Figure II.1	le chêne	39
Figure II.2	La solution mère du bleu de méthylène.	40
Figure II.3	échantillon de charbon fabriqué	41
Figure II.4	Courbe d'étalonnage pour BM	41
Figure II.5	les creuser dans le four à moufle	42
Figure II.6	Broyeur électrique	43
Figure II.7	Broyeur manuelle	43
Figure II.8	Tami	44
Figure II.9	agitateur de jar-test	45
Figure II.10	procédé de filtration de solution de BM	45
Figure II.11	courbes variation du tauxd'élimination et la capacitéd'adsorption du BM	46
	surcharbon brute en fonction de la concentration initial	
Figure II.12	courbe variation de tauxd'élimination et la capacitéd'adsorption du BM	47
	surcharbon brute en fonction du dosage l'adsorbant	
Figure II.13	les courbes de variation de tauxd'élimination et la capacitéd'adsorption	48
	du BM surcharbon brute en fonction du temps de contact	
Figure II.14	représentation du modèle de Langmuir	49
Figure II.15	représentation du modèle de Freundlich	50
Figure II.16	représentation du modèle de Tamkin	50
Figure II.17	c cinétique du pseudo –second ordre	51
Figure II.18	cinétique du pseudo –first ordre	54
	<u>I</u>	l .

Liste des tableaux :

Tableau I.1	classification des colorants	14
Tableau I.2	caractéristique et propriété physique –chimique de BM	18
Tableau I.3	Principalesdifférentes entre deux types d'adsorption	21
Tableau I.4	caractéristiques des adsorbants	33
Tableau II.1	de BM caractéristiques physique –chimique de BM	39
Tableau II.2	résultat de l'étalonnage	41
Tableau II.3	coefficients de corrélation du modèle Langmuir ; de Freundlich	51
	et du tamkin	
Tableau II.4	valeurs des coefficients de corrélation des	52
	deuxmodèlescinétiques	

INTRODUCTION GENERAL

Introduction générale :

Le monde connait aujourd'hui une grande pénurie d'eau, en raison du risque de pollution par déchets industriels, y compris les colorants.

Depuis l'invention des colorants de synthèse en 1856, plusieurs types de colorants sont actuellement disponibles, plus de 700 000 tonnes/an sont fabriqués et utilisés à des fins spécifiques. Au cours du processus de teinture 15 à 20 % des colorants sont évacués avec les effluents liquides vers les oueds souvent sans aucun traitement préalable. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. (1)

Les colorants sont invariablement rejetés dans les résidus industriels qui affectent le milieu aquatique, les sols et par conséquent les plantes, ainsi que la grande stabilité des colorants modernes, conduit à l'inefficacité des traitements classiques tant physico-chimiques que biologiques dans l'élimination. (2)

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brulures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. (1)

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollué tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption; La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon ...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. (3)

L'élimination de la couleur dans les rejets de teintureries a fait l'objet de très nombreuses études.les procèdes utilisés : coagulation-floculation, traitement biologique, oxydation, adsorption sur matériaux adsorbants comme le charbon, ou procédés membranaires se sont révèles efficaces, mais dans la plupart de le charbon, très onéreux. Pour cela les recherches sont orientées, vers des rejets de faible volume vers des procédés de traitement de faible cout utilisant.

Les procèdes l'adsorption utilisant sont souvent un technique de choix, et complémentaire à la filière de base, parce que l'adsorption s'avère efficace dans la rétention, et l'élimination des composés organiques et minéraux solubles dans eau sans être modifies. Une solution alternative comporterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants charbon; l'alumine activée, les argiles (bentonites) qui furent les premiers adsorbants utilisés pour le dégraissage de la laine, puis pour la floculation d'eaux turbides. (4)

Ce travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Introduction générale

Le premier chapitre consacré sur généralité a les colorants et classifications et leurs effets sur la santé humaine et l'environnement ,et aussi consiste les principes de base concernant l'adsorption, et les types d'adsorption, ainsi que ses principales applications sont abordées particulièrement détailles, les diverses étapes gouvernant le processus d'adsorption sont abordées ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption sont présentes et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoques.

Le dernier chapitre C'est l'influence des différentes paramètres sur l'adsorption du bleu de méthylène telles que : la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, et vitesse d'agitation et validation les différents modèles des isotherme et cinétique.

CHAPITRE I: PARTIE THEORIQUE

Partie A : généralité sur colorants

I.1. Introduction

Différentes industries utilisent les colorants synthétiques pour teindre leurs produits y compris l'industrie textile. Dans le procédé de teinture, l'industrie textile utilise environ 1 m3 d'eau pour le traitement d'une tonne de textile. L'utilisation intensive des colorants a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans l'alimentation. Il est important de mentionner qu'en environnement, la pollution est due aux effluents des industries textiles, et qu'en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques. La présence de ces espèces dans l'eau, même à de faibles quantités, est très visible et indésirable. Leur présence dans les milieux aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux. (5)

I.2. Généralités :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. (6)

En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérogène. (7)

I.3. Classification des colorants :

Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le Tableau I.1 suivant : (8).

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
acides	- polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	azoïques	NaO S ONa O O O O O O O O O O O O O O O O O O O
mordant	- laine - soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	Alizarin (complexe insoluble) OH2*Or:**OH2 OH OH OH OH
métallifères	- fibres polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni,Cu)	SO ₂ -CH ₃ O NO SO ₂ CH ₃ No Me = Cr, Co

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

Directs	- viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose Azoïques	NOO35-O-N=N-O-N-O-
(cationiques) au Soufre	acryliques, polyamide coton et	contiennent un groupe amine quaternaire structure chimique	C ₂ N-\(\bigcap_{\text{N}}\text{N}^{\text{N}}
	viscose les polyamides et polyesters rarement la soie	exacte n'est pas toujours connue	
de Cuve et leurs Leuco- esters	teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques	indigoïdes et anthraquinoniques	Colorant de cuve Colorant leuco-esters Leucoindigo (soluble) Nation H
Dispersés	Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique	- Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques: l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible	
Réactifs		Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile	Nei(),500-CRECRESQECREE_

Pigments	utilisés dans	Les pigments	
	les procédés	organiques sont en	
	d'impression	grande partie des	
		dérivés benzoïques. Les	
		pigments inorganiques	N Cu N
		(minéraux) sont des	
		dérivés de métaux tels	N N
		que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe,	
		Mo, Ca, Al, Ma, Cd,	~_ >
		Cr.	

Tableau I.1 : Classification des colorants synthétiques

I.4. Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...);
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires);
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier) .09

I.5. Toxicité sur la santé humaine et l'environnement :

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites.

Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphtalènes (chelite de rouge) .

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands.

PARTIE THEORIQUE

D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer.

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années.

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première.

A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées.

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire (10).

I.6.Blue de méthylène :

I.6.1.Généralité:

Le Blue de méthylène(ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium.Le Bleu de méthylène est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool .Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876. (11).

C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec chlorure de zinc, de couleur brune. (12)

Figure I.1: Structure chimique de bleu méthylène

Ce composé peut être préparé en traitant la diméthyle-4-phénylènediamine avec du sulfure dissous dans de l'acide chlorhydrique, puis on l'oxyde avec du chlorure ferrique

Figure I.2 : Schéma de préparation de BM.

D'Le tableau I.2 présente quelques caractéristiques et propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène hydrogène [11]

Nom	(Chlorure de bis dimethylamino)- 3,7			
	phenazathionium			
Synonymes	Chlorure de méthylthioninium			
	C.I. 52015			
	C.I. Basic bleu 9			
Propriétés chimiques	Formule brute : C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S			
	Masse molaire: 319,852 ± 0,022			
	g/mol			
	C 60,08 %, H 5,67 %, Cl 11,08 %, N			
	13,14 %, S 10,03 %,			
Propriétés physiques	T° fusion: décomposition à ≈180 °C			
	Solubilité : 50 g·L-1 eau à 20 °C			
	10 g·L-1 éthanol à 20 °C			

Tableau I.2 : Caractéristique et propriété physique –chimique de BM.

I.6.2. Utilisation de colorant bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est utilisé des divers domaines :

- il sert d'indicateur coloré redox ; sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore. On utilise dans la fameuse expérience de la bouteille bleue ;
- il est employé comme colorant histologique ;
- il permet de calculer le taux de dureté de l'eau ;
- en géotechnique, il est utilisé dans l'essai au bleu de méthylène il permet de déterminer l'argilosité d'un sol en mesurant la capacité de ce dernier à l'adsorber ;
- en médecine ; il utilisé comme marquere afin de tester la perméabilité d'une structure.
- si ingéré ; il peut colorer l'urine et les selles ;
- il est aussi utilisé associe à un laser spécifique dans des traitements dentaires pour soigner et éliminer des poches parodontales (11).

I.7.Le mécanisme d'adsorption d'un colorant :

L'adsorption est un processus, largement répondu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de

PARTIE THEORIQUE

masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes :

- Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant ;
- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté ;
- Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. (3)

Partie B: adsorption

I.1.Introduction:

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption. (13)

I.2. Définition de l'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant). Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation. Depuis le début des années soixante, les procédés de séparation par adsorption sont devenus des opérations industrielles courantes. Ils sont conçus autour d'un ou plusieurs lits fixes de solide adsorbant, aussi appelles colonnes d'adsorption. Ce sont des cylindres remplis de particules de solide adsorbant. Un mélange fluide s''ecoule le long de ce lit dans lequel les différents constituants sont séparés. (14)

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules de façon plus ou moins réversible. Les médias utilisés ont une structure poreuse leur procurant une grande surface spécifique. Les éléments indésirables sont alors liés de façon chimique et physique aux pores du média de filtration. (15)

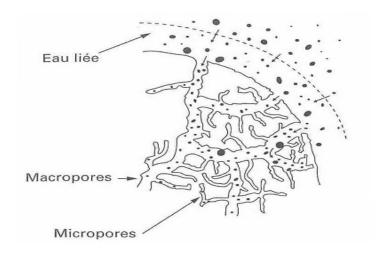


Figure I.3: Mecanisme d'adsorption

I.3.Les types d'adsorption :

I.3.1.Adsorption physique ou physisorption :

L'adsorption physique ou adsorption de VAN DER WAALS est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Le solide adsorbe ne pénètre pas dans le réseau cristallin mais elle reste à la surface du solide mais si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarites, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices.

I.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption :

L'adsorption chimique est essentiellement irréversible et lente, très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation, L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée, les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. (16)

CRITERE DE COMPARAISON	ADSORPTION PHYSIQUE	ADSORPTION CHIMIQUE
Nature des interactions	Liaisons faibles de Van Der Waal	Liaisons chimiques
Chaleur d'adsorption Δ H _{ads}	<40 kJ/mole	>40 kJ/mole
Activation du processus	Processus non activé	Processus activé
Cinétique du processus	Spontanée	Appréciable
Réversibilité	Complètement réversible	Souvent irréversible
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Distance d'équilibre Mol-Surface	4 à 6 Å	<3 Å
Nombre de couches adsorbées	Mono- ou polymoléculaire	Monomoléculaire
Température du processus	Basse température	Température élevée

Tableau I.3: Principales différentes entre deux types d'adsorption.

I.4. Mécanisme d'adsorption :

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

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

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la figure ci-dessous :(17)

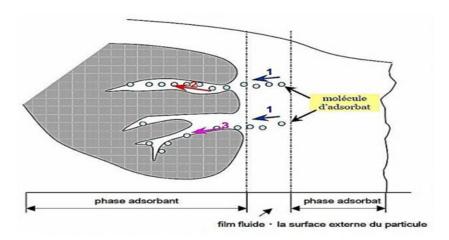


Figure I.4 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein du grain.

I.5.Les facteurs influençant l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre adsorbat-adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après.

I.5.1. Nature de l'adsorbant : surface spécifique, chimie de surface, pH PZC :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir un intérêt pratique. La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant accessible à l'adsorbat qui est souvent différente de la surface spécifique totale du matériau. L'adsorption n'est donc souvent pas proportionnelle à la surface spécifique du solide qui est souvent difficile à estimer. Elle dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Il faut souligner que la chimie de surface du matériau conditionne l'adsorption, on peut citer le pHpzc (pH de point de charge nulle).

I.5.2.La Nature de l'adsorbat :

La Règle de LUNDELIUS indique que: « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Donc pour s'adsorber, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant, considération d'où découlera la théorie solvophobique. La règle de Traube dit que pour des solutions aqueuses d'acides gras l'adsorption sur du charbon actif croit avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Freundlich complète cette énoncé et dit que l'adsorption de substances organiques, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne carbonée augmente

I.5.3.Le pH:

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à sa morphologie et à sa charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des H+ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH- élevés) la charge nette de surface sera négative.

I.5.4.La température :

L'adsorption physique est généralement exothermique. Lorsqu'on augmente la température, l'adsorption diminue, si bien que les résultats sont meilleurs à froid. Les ΔH sont du même ordre que pour la condensation ou la cristallisation. Par contre la chimisorption est endothermique. Elle nécessite un grand apport d'énergie allant jusqu'à 500 kcal/mole pour former des liaisons adsorbant-adsorbat

I.5.5.Cas des mélanges :

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption. (18)

I.6.Isotherme d'adsorption:

L'étude de l'adsorption d'un liquide ou gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et de la structure poreuse du solide. La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ». La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre. Quelques modèles d'adsorption sont décrits ci-dessous:

I. 6.1. Modèle de Freundlich:

En 1909, Freundlich a observé que l'adsorption des corps dissous par le récipient qui les contient ne semble pas conduire à des couches d'épaisseur dépassant celle d'une molécule, a proposé une relation décrivant bien l'équilibre représenté par l'équation suivante :

$$x_m = k_f C_{eq}^{1/n}$$

La constante k_f est égale à la valeur de x/m lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet. La représentation de log(x/m) en fonction de $log(C_{eq})$ est une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine $log(k_f)$.

PARTIE THEORIQUE

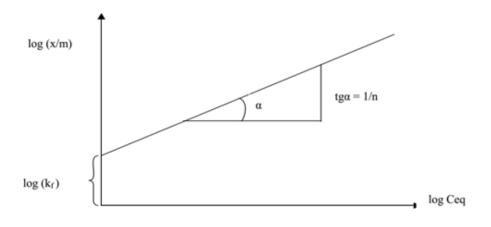


Figure I.5: Representation graphique de l'isotherme de frendlich.

I.6.2. Modèle de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- •On admet que seule une couche monomoléculairese forme sur le solide ;
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées.

Ce modèle a deux paramètres à la forme suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

Où:

C_{eq}: concentration à l'équilibre de l'adsorbat. (mg/L);

X/m : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption. (mg/g) ;

K_L: constante correspondant à l'énergie d'adsorption :

b : capacité maximale d'adsorption.

La représentation graphique de $C_{eq}/(x/m)$ en fonction de C_{eq} est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/k_Lb$, et de coefficient angulaire 1/b.

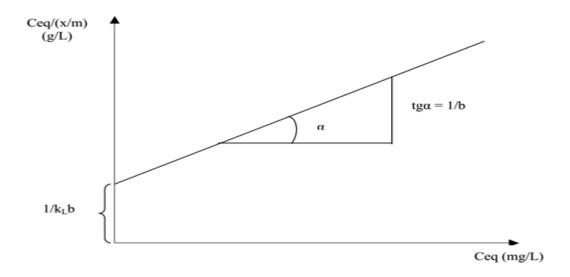


Figure I.6: Representation graphique de l'isotherme de langumir.

I.6.3. Modèle de Langmuir-Freundlich:

Ce modèle à trois paramètres à la forme suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{K_L b C_{eq}^{1/n}}{1 + K_L C_{eq}^{1/n}}$$

Connu aussi par l'équation de Sips. Elle a été utilisée pour l'adsorption du benzène et le toluène des solutions aqueuses sur les charbons actifs granulés.

I.6.4.Le modèle de Temkin:

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec augmentation du taux de recouvrement est linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement.

Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- L'hétérogénéité de la surface.

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

$$qe = RT/b \ln (KT .Ce)$$

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

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

qe = BT ln KT+BT ln Ce

Avec:

R: La constante des gaz parfait (8,31 J mol-1 K-1);

T : la température absolue (K) ;

KT: constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg-1);

BT : constante liée a la chaleur d'adsorption qui est égale à :

BT = RT/b

En traçant qe =f (lnCe), on obtient une droite dont la pente et l'ordonné à l'origine permettent de déterminer BT. (19)

I.7. Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (II.5) présente cette classification. Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

A. Classe L:

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la 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 à plat, 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.

B. 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 contres 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.

C. 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 formées à partir des molécules de soluté.

D. 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 crées 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. (20)

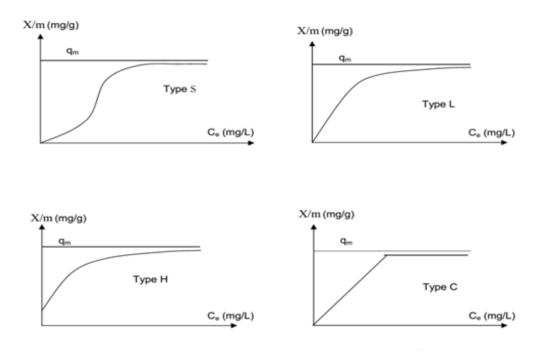


Figure I.7: Representation graphique les isothermes d'adsorption en phase.

I.8.La Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus :

> 1ère étape :

(La diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

➤ 2ème étape :

(La diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert *Kf*).

➢ 3ème étape :

La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion Df), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D.

4ème étape : l'adsorption.

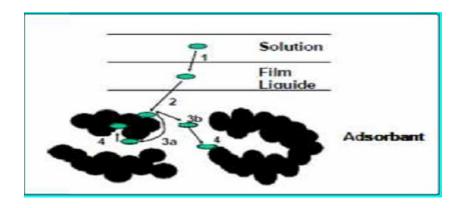


Figure I.8 : Les étapes de la cinétique d'adsorption Le transfert.

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

Lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique. De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physicochimiques du charbon, de l'adsorbat et des conditions extérieures. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés. (21)

I.9. Domaine d'application de l'adsorption :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir.

- 1. La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- 2. La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- 3. La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage;
- purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse. (22)

Partie C: Les adsorbants

I.1.Adsorbants:

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et terres colorantes, puis à la fin du XIXème siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939- 1940, les alumines activées. Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus ou moins grande, celle -ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité

PARTIE THEORIQUE

de masse du solide. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité. Ainsi, les distributions de taille des grains et des pores sont des propriétés importantes. (23)

I.1.Définition des adsorbants :

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m2/g jusqu'à ou plus de 1000 m2/g). Il y a grand nombres des adsorbants, certain ont une origine organique comme les charbons actifs..., et d'autres sont d'origine minérale telles que les argiles, les gels de silice et des adsorbants à base de polymère. Dans l'industrie on distingue cinq types d'adsorbants principaux: les charbons actifs, les argiles, les zéolithes, les gels de silices, et les alumines activées qui sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques.(24)

I.2. Caractéristiques de l'adsorbant :

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible), mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels à la surface du charbon. Par traitement chimique, l'acidité de la surface des charbons augmente ce qui se traduit par une augmentation de la polarité de la surface et donc par une diminution de l'adsorption de certains composés organiques (composés hydrophobes). Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions solutécharbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon actif. Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous forme ionisé au pH étudié, l'effet du pH sera négligeable. Cependant pour les composés dont le pka est voisin du pH étudié, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés. (25)

I.3.Les types d'adsorbants :

I.3.1.Les charbons actifs:

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m2 /g. Leur

PARTIE THEORIQUE

porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus. (26)

I.3.2.Les adsorbants minéraux :

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

• Les argiles :

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants.

• les zéolithes :

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO4 et AlO4, de formule globale (AlO₂M, nSiO2) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et n•1. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépassent pas 900 m2 /g. mais, ils présentent une bonne sélectivité.

• Les alumines activées :

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ qui conduit à un produit de composition approximative Al2O3, 0.5 H2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une Surface spécifique de 300 m²/g.

• Les gels de silice :

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m²/g.

• Les adsorbants à base de polymère :

Ce sont pour la plupart des produits en développements qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité inter chaîne à la structure. Une

caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif. Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m²/g. (27)

Adsorbant	Surface spécifique (m².g ⁻¹⁾	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)
Charbons actifs Tamis moléculaires carbonés Zéolites Gels de silice Alumines actives Adsorbants à base de polymère	400 à 2 000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5	500 à 700
	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

Tableau I.4 : Caractéristique des adsorbants

Partie D: Charbon:

I.1. Généralité sur charbon :

Le charbon est une roche sédimentaire combustible, riche en carbone, de couleur noire ou marron foncé, formée à partir de la dégradation partielle de la matière organique des végétaux. Il est exploité dans des mines appelées charbonnages en tant que combustible. Couvrant 27,1 % des besoins énergétiques mondiaux en 2017, le charbon est la seconde ressource énergétique de l'humanité, derrière le pétrole (32,0 %), et la première source d'électricité avec 38,5 % de sa production en 2017.

I.2. Formation:

Les principaux gisements datent du Carbonifère, environ de -360 à -295 Ma et sont issus d'un processus de« carbonification » ou « houillification » qui prend environ 300 à 500 millions d'années pour transformer unvégétal (feuilles, branches, arbres ...) morts en anthracite (le charbon ayant le plus grand pourcentage de carbone). Quelques conditions géologiques sont nécessaires : Une très grande quantité de débris végétaux doit s'accumulerdans une couche

d'eau peu profonde et faible en dioxygène (environnement de type tourbière), ce qui permet à unepartie de la matière organique d'échapper à l'action des décomposeurs. Au cours de plusieurs millions d'années, l'accumulation et la sédimentation de ces débris végétaux provoquent une modification graduelle des conditions detempérature, de pression et d'oxydoréduction dans la couche de charbon qui conduit, par carbonisation, à laformation de composés de plus en plus riche en carbone : la tourbe (50 à 55 %), le lignite (55 à 75 %), la houille (75 à 90 %) et l'anthracite (> 90 %).

I.3.L'origine de charbon :

La fabrication du charbon passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première, les matières premières peuvent être obtenues a partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale ; animal ou minérale.

A. Origine végétale:

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

Déchets agricoles non utilisables exemple : noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne a sucre. Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.

Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : bouleau, chêne, eucalyptus, lignite.

B. Origine animale:

Les charbons sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair.

C. Origine minérale :

Les charbons sont obtenus en grandes majorité à partir de matériaux combustible comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe

I.4. Caractéristiques de charbon :

Il existe de nombreuses variétés de charbon, que l'on distingue selon plusieurs critères dont les principaux sont :

- l'humidité;
- la teneur en matières minérales non combustibles (cendres);
- le pouvoir calorifique ;

• l'inflammabilité, liée à la teneur en matières volatiles.

La plupart de ces critères sont corrélés avec l'âge du charbon :

Les charbons les plus récents (lignite) sont assez humides et contiennent relativement beaucoup de matières volatiles inflammables, tandis que les plus vieux (anthracites) se sont naturellement dégazés au cours du temps ; ils sont difficiles à enflammer, mais plutôt secs et quasiment constitués de carbone presque pur, ils ont un fort pouvoir calorifique. Un autre critère important, bien qu'il n'intervienne pas dans les classifications, est la composition des matières minérales. Certains charbons (par exemple, charbons indonésiens) ont des cendres majoritairement composées d'oxydes de calcium ou de sodium, dont le point de fusion est assez bas ; ces cendres emportées dans les fumées de combustion auront tendance à se coller sur les parois des fours ou chaudières et les colmater. D'autres charbons (par exemple, charbons australiens) ont des cendres très abrasives composées essentiellement de silice et d'alumine ; la conception des fours ou chaudières où seront brûlés ces charbons devra donc être adaptée. Pour classifier les charbons, on doit en faire l'analyse. Les propriétés des charbons (analyse, pouvoir calorifique...) sont données soit sur brut c'est-à-dire pour le charbon tel qu'il sera brûlé, soit sur sec, c'est-à-dire pour un charbon préalablement séché, soit sur pur, c'est-à-dire pour la partie réellement combustible du charbon, hors cendres et humidité. L'analyse immédiate est par définition donnée sur brut et l'analyse élémentaire généralement donnée sur pur(28).

CHAPITRE II: PARTIE PRATIQUE

II .1. Introduction:

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans traitement des dévers polluants des eaux usées urbaines à cause de leur excellente capacité d'adsorption liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, le charbon est, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle.

On utilise dans cette étude les coques de chêne d'origine **N'Gaous-Batna** pour préparer des charbons de grandes surfaces spécifiques dont le but d'éliminer une quantité de polluants organiques dans les eaux usées. La partie expérimentale de ce travail à été réalisée dans laboratoire d'université de Biskra.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la cinétique de l'adsorption du colorant (BM).

II. 2. Les produits et les équipements utilisés :

II. 2.1. Matière premier :

• Charbon « fabriquer par coques de chêne»:

Chêne est le nom vernaculaire de nombreuses espèces d'arbres et d'arbustes appartenant au genre Quercus, et certains genres apparentés de la famille des fagacées, notamment Cyclobalanopsis et Lithocarpus.



Figure II.1: La matière première (Le chêne).

CHAPITRE II

PARTIE PRATIQUE

• Bleu de méthylène :

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.

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Caractéristique	Résultats				
Structure	H _s C CH _s				
Masse Molaire	319,85 g.mol ⁻¹				
Solubilité dans l'eau	Élevée				
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie				
Tension de vapeur	Faible				

II. 2.2. Les équipements utilisés :

- Broyeur électrique ;
- Balance électrique ;
- Tamiseur électrique ;
- four programmable (four à moufle);
- Centrifugeuse (Nahita Model 2698);
- Spectrophotométrie UV-Visible;
- Jar-test;
- Agitateur;
- pH mètre ;

II .3. Préparation de la solution mère du Bleu de méthylène :



Figure II.2 : La solution mère du bleu de méthylène.

La solution mère du bleu de méthylène est préparée à raison de 100 mg/l d'eau distillée, (pH=5,9 ; T=20°c). Des dilutions successives sont réalisées selon loi de dilution $C_1.V_1=C_2.V_2$, afin d'établir la courbe d'étalonnage : absorbance = f (concentrations en Bleu de méthylène). Le dosage de bleu de méthylène est effectuée par spectrophotomètre à une longueur d'onde 664 nm, le spectrophotomètre utilisé est de type (Lambda 25 UV/Visible spectromètre).

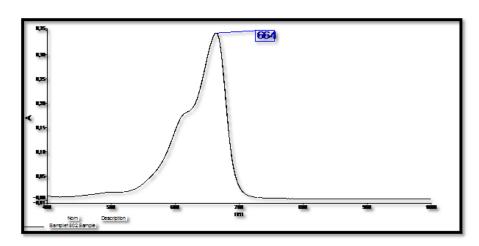


Figure II.3 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène étudie.

C ₀	5	10	15	20	25	30
(mg/l)						
Abs	1,127	2,026	2,792	3,320	3,635	3 ,746

Tableau II.2: Résultats de l'étalonnage du bleu méthylène

La courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène utilisée dans ce travail :

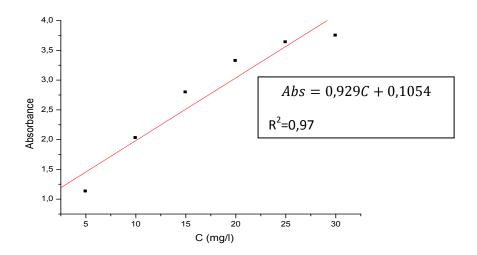


Figure II.4 : Courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration) de bleu de méthylène.

II. 4. Fabrication du charbon brute à partir des coques de chêne :

Elles constituent la matière première de fabrication de nos charbons. Les coques des chênes matière locale d'origine commune de N'Gaous. La préparation du charbon brut à partir des coques de chaine de **N'Gaous** Suivie les étapes suivantes :

II. 4.1. Collecte les coques de chêne :

Pour le but de valoriser les matériaux locaux en charbon brut, nous avons collecté et récupéré les coques à partir de chêne.

II .4.2. Prétraitement des coques de chêne :

Le prétraitement de coques de chêne suivie les étapes suivantes :

- Séparation des coques de la pulpe ;
- Lavage les coques par l'eau distillé pour éliminer toutes les impuretés ;
- Séchage dans une étuve à une température 100°C pendant 24h;
- La calcination dans un four à moufle à une température de 300°C pendant 4h.

PARTIE PRATIQUE



Figure II.5: Les creuser dans le four à moufle.

- Refroidissement pendant 30 min à l'air libre.
- Broyage manuelle les coques de chêne carbonisé après refroidissement puis dans un broyeur électrique.



Figure II.7: Broyeur manuelle



Figure II.6: Broyeur électrique

• Tamisage par un tamiseur électrique de pore tiré fine



Figure II.8: Tamis.

• Finalement on obtient la noire de charbon en poudre (charbon brut)

II. 5. Description des essais d'adsorption de Bleu de méthylène sur le charbon préparé :

Tous les essais d'adsorption sont réalisés suivant un même protocole expérimental, Dans un bécher de 500 ml on introduit un volume de 250 ml de bleu de méthylène de concentration connue et une masse suffisant de charbon brute, on utilise pour l'agitation l'appareil de jartest pour ajuster la vitesse et le temps de contact désiré.



Figure II.9: Agitateur de jar teste.

Après chaque essai d'adsorption on fait la séparation solide- liquide entre le charbon brute et la solution de bleu de méthylène sur papier filtre,



Figure II.10: Procédé de filtration de solution de BM.

La quantité du bleu méthylène adsorbée par unité de masse du charbon est calculée par la formule suivante :

$$qt = \frac{(Co - Ce) * V}{m}$$

Les résultats peuvent être exprimés en pourcentage d'élimination comme le montre la formule suivante :

$$E\% = \frac{(Co - Ce)}{Co} \times 100$$

PARTIE PRATIQUE

 C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/L);

 C_{ρ} : Concentration du soluté à l'instant t (mg/L);

 q_t : Quantité adsorbé à l'instant t (mg/g);

m : Masse de l'adsorbant(g),

V: Volume de la solution (L);

E: le taux élimination(%).

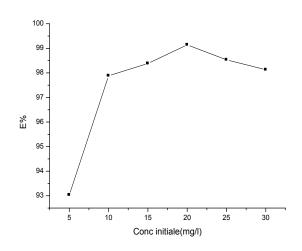
II. 6. Etude d'élimination du bleu de méthylène sur charbon brute préparé :

II .6.1. Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène :

L'effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur l'adsorption par charbon brute a été étudié, en variant la concentration initiale de (5, 10, 15, 20,25, 30 mg/L), en présence de 1 g/L de l'adsorbant dans les solutions et dans les conditions opératoires suivants :

Temps de contact de 90 min, vitesse d'agitation (V=250tr/min), température T=20 C° et pH=5,9.

Les résultats sont présentés par la figure suivante :



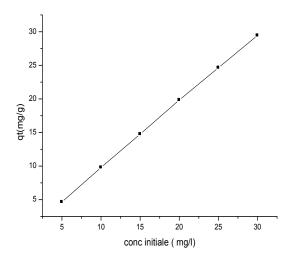


Figure II.11 : Variation du taux d'élimination et la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon brute en fonction de la concentration initiale.

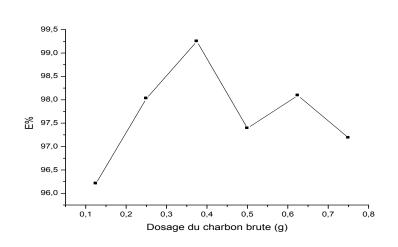
La figure(II.11) suivante montre que la variation du taux d'élimination et la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par charbon brute préparé à partir des coques de chêne, il est claire que cette étude à l'équilibre est d'autant plus importante.

PARTIE PRATIQUE

On remarque que l'augmentation de la concentration initiale entraine une augmentation du taux d'élimination du colorant BM, cela est expliqué par la disponibilité des sites actifs a la surface d'adsorbant, puis on observe une diminution du taux d'élimination du colorant BM sur charbon brute à partir une concentration de 20mg/l , cela à cause de la saturation des pores par les cations du bleu de méthylène.

II .6.2. Effet de la masse d'adsorbant :

L'effet de la masse d'adsorbant est présenté à différentes masses d'adsorbant (0.125, 0.25, 0.37, 0.5, 0.26, 0.7 mg) mélangés avec 250ml de la solution du BM à une concentration initiale de BM est égale à 30mg/L, T=19.5°C, V=250tr/min, et un temps de contact de 90 min.



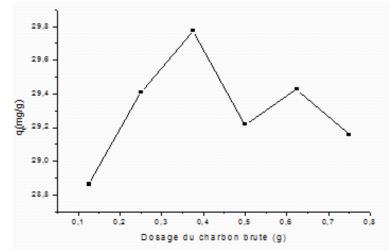


Figure II.12 : Variation le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon brute en fonction du dosage de l'adsorbant.

D'après les résultats présentés sur la figure(II.12), nous pouvons constater que le rendement d'élimination du colorant de BM augmentent avec l'accroissement de la dose introduite de l'adsorbant jusqu'à la dose optimale (0.375 g), le rendement augmente puis diminue légèrement, car l'augmentation de la masse du charbon brute provoque l'augmentation de la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption jusqu'à la saturation des sites actifs.

II .6.3. Effet de temps de contact :

Des expériences d'adsorption ont été réalisées pour différentes temps de contact de (10, 25, 40, 70,90 min) et ce dans l'objectif de déterminer le temps nécessaire on fixe les paramètres suivants : Concentration initial 20 mg/l, temps d'agitation 90 min, vitesse d'agitation 250tr/min et pH= 5,9.

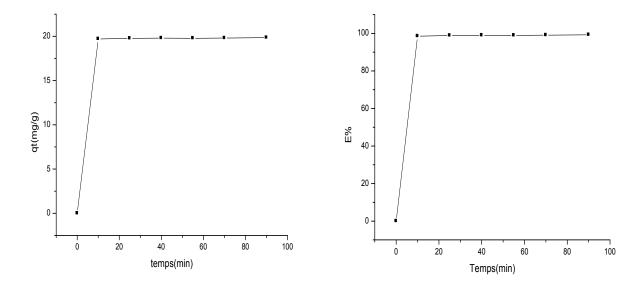


Figure II.13 : Variation le taux d'élimination et la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon brute en fonction du temps de contact.

Les résultats obtenus (Figure II.13) montrent que le rendement d'élimination du colorant BM sur charbon brute préparé à partir des coques de chêne varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 10 minutes. En effet, la valeur maximale d'élimination correspondante à ce temps est de 98 % pour une vitesse d'agitation égale à 250 tr/mn, par la suite, le taux d'adsorption devenir pratiquement stable à cause de la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés par les cations du BM).

II.7.Modélisation des isothermes d'adsorption du bleu méthylène sur charbon brut préparé:

Nous avons exploité les résultats selon les formes linéarisées des modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin, (figures 15,16.17) en considérant les conditions opératoires suivantes :

Concentration initial du bleu méthylène est de 20 mg/l, masse du charbon brute utilisée égale à 1 g/l, vitesse d'agitation 250 tr/mn, pH=5,9, temps de contacte 90 min et la température 20 0 C, Rappelons que ces lois s'expriment par les équations cités dans le premier chapitre.

Les droites obtenues avec un bon coefficient de corrélation montrent que dans nos conditions expérimentales, l'adsorption du bleu méthylène sur charbon brute préparé.

Suit les trois lois de Langmuir, Freundlich et de Temkin d'une façon acceptable. Compte tenu des valeurs de R_L obtenues inférieure à 1(tableau **II. 3**), nous pouvons considérer que l'adsorption du bleu méthylène est favorable sur le charbon brut préparé, ce qui s'accorde avec les résultats du rendement d'élimination de ce polluant.

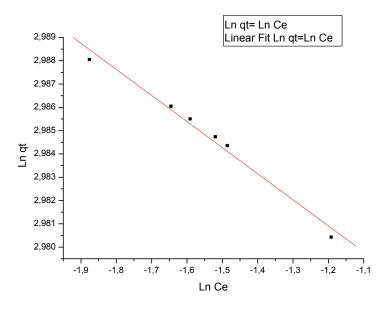


Figure II.14: Présentation du modèle de Langmuir.

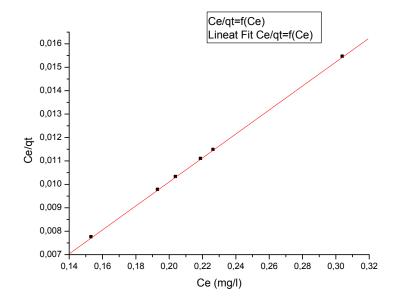


Figure II.15: Représentation du modèle de Freundlich.

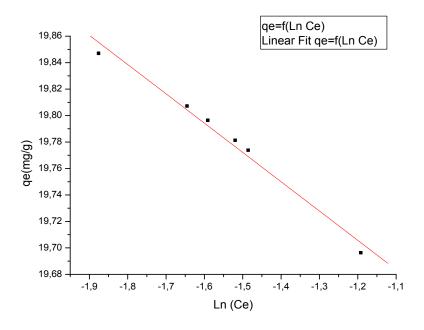


Figure II.16: Représentation du modèle de Temkin.

CHAPITRE II

PARTIE PRATIQUE

Tableau II.3: Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle de Temkin après adsorption du bleu méthylène sur charbon brut préparé.

Langmuir			Freundlich			Temkin			
q _m	В	$R_{\rm L}$	\mathbb{R}^2	N	K	\mathbb{R}^2	В	A	\mathbb{R}^2
19,53	-385,56	-0,018	1	-0,0112	19,26	0.98	-0,221	19,44	0,98

II. 8. Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène :

II .8.1. Modèle cinétique de pseudo-second ordre :

Le modèle de pseudo-second ordre il est donné par la formule suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

L'intégration de l'équation (1) donne la forme linéaire

$$\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{q_t}} = \frac{1}{\mathbf{K_2} \, \mathbf{q_e}^2} + \frac{1}{\mathbf{q_e}} \, \mathbf{t}$$

q_t (mg.g-1) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t.

q_e(mg.g-1) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

t (min): temps en minute.

K₂ (g.min-1.mg-1) : constante de vitesse

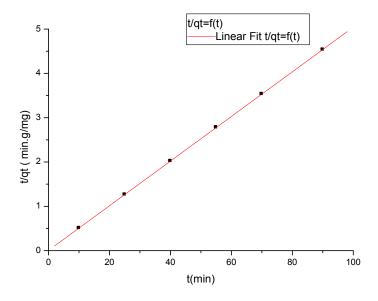


Figure II.17: Cinétique du pseudo-second ordre.

II .8.2. Modèle cinétique de pseudo premier ordre :

Le modèle de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivant :

$$\frac{dq_{t}}{dt} = K_{1} \left(q_{e} - q_{t} \right)$$

K₁ (mn-1) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre

qt(mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'instant

qe (mg.g⁻¹) : capacité d'adsorption à l'équilibre

L'intégration de l'équation donne la forme linéaire.

$$\log(q_e - q_t) = \log q - \frac{K_1}{2,303} t$$

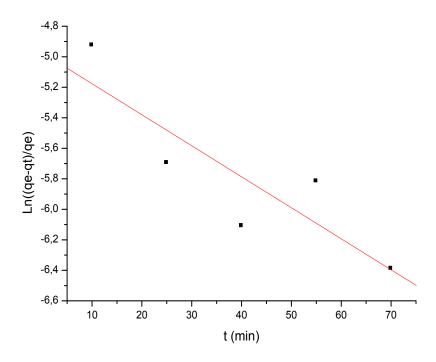


Figure II.18: Cinétique du pseudo-premier ordre.

Tableau II.4: Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarités avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.

Cinétique du pseudo-premier ordre			Cinétique du pseudo-second ordre			
q ecal	\mathbf{K}_{1}	\mathbb{R}^2	q _{ecal}	K ₂	Н	R ²
Non calculé	Non calculé	0, 75	19,85	-0,021	-0,398	1

Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R², comme il montré dans le tableau (II.4) est les deux figures (17.18).

Le modèle cinétique du pseudo second ordre convient très bien à l'adsorption du bleu méthylène sur charbon brut préparé, les constantes de vitesse d'adsorption sont ainsi déduites pour chaque cas.

CONCLUSION GENERAL

Conclusion général:

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'un thème de recherche intéressant sur la dépollution des eaux chargées en colorants par un procédé d'adsorption cette technique s'avère efficace dans la rétention et l'élimination des composés organiques et minéraux existants dans l'eau.

L'objectif de cette étude est l'adsorption d'un colorant basique (Blue méthylène) par charbon brute préparé à partir des couques du chêne, les résultats expérimentaux ont prouvé que:

- La capacité et le rendement d'adsorption du colorant (BM) augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant (BM);
- ➤ La valeur maximale de rendement d'adsorption est atteinte pour une vitesse d'agitation 250 tr/min ;
- ➤ Le rendement d'élimination du BM augmente avec l'accroissement de la dose introduite de l'adsorbant, jusqu'à la dosse optimale (1,5g);
- Le rendement d'élimination du charbon varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 10min;
- La Cinétique d'adsorption de Blue méthylène sur le charbon préparé est de pseudo second ordre ;
- ➤ Les triosmodèles isothermessont favorables pour l'adsorption de Blue méthylène sur charbon brute.
- ➤ Le charbon brut préparé par les coques du chêne est un adsorbant de bonne performance.

REFERENCE BIBLIGRAPHIQUE

Référence bibliographique

- [1] S.SAOUDI. O.HAMOUMA; adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifie, mémoire de master ; université A MIRA BEJAIA ; p1 ; 24juin 2013
- [2] N.LADJEL; élimination caractérisation de charbon actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organique, mémoire de magister, université de M'silla; p 16,2013
- [3] F.BENAMRAOUI, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, mémoire de magister ; université FERHAT ABBAS SETIF p1, 2014
- [4] S.GUSMIA; l'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome) sur la bentonite; mémoire master; université Mohamed khider Biskra, p1, 2015
- [5]M.ABBAS; valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux : thèse de doctorat ; université M'Hamed Bougera Boumerdese, p15, 25-04-2015
- [6]S.AMROUCHE; T.AROURI; adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir de Kef Es Sennoun; mémoire de mestre; université Abderrahmane mira Bejaïa; p3, 4, 2013
- [7] A.BENAISSA; étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle; mémoire de master; université Abou Baker balkaid Tlemcen, 2012.
- [8]D.CHEBLI; traitement des eaux usées industrielles; dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplent un procédé d'oxydation avancé et un traitement biologique : thèse de doctorat, université FERHAT ABBAS Sétif : 18-02 -2018
- [9]L.ZIDANI; étude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photo catalyse comparaison avec d'autre procèdes d'oxydation avances (POAs); mémoire magister; université Batna
- [10]N.NAIT MERZOUG; application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques ; mémoire de magister, université Mohamed Cherif Massadia Souk Ahras ; 2013-2014
- [11]Z.BENHAOUED; biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchet organiques ; mémoire master, université KHASDI MERBEH Ouargla, 6-06-2017
- [12] http://fr.wikipedia. Org/w/index.phptitle, bleu de méthylène & Olid = 171971045
- [13]F.BOUAICHE, étude comparative de la capacité adsorption de charbon actif commercial TE 80 et issu de noyaux de datte mémoire de master ; université .KHASDI MERBEH, Ouargla, 02—06-2016

Référence bibliographique

[14]M.SEKIRIFA; étude des propriétés adsorbants des charbons activités issus des noyaux de datte; application au traitement d'effluent aqueux thèse de doctorat, université BADJI MOKTHTAR; Annaba; 2012-2013

[15] Etude sur les couts de la réduction des rejets de substances toxiques -Fiches Traitement

[16]N.BENHELLAIT, valorisation d'un déchet organique le cas des noyaux de datte; mémoire de master; université de Bejaia; 25-juin 2018

[17]A.DEBBAZ, M.RAACHE ;Préparation et caractérisationd'un charbon actif à partir d'un déchet agricole"Lestiges de palmiers dattier" ; mémoire de master ; université KHASDI MERBEH Ouargla ; 7/06/2017

[18]N.DAAS, synthèse et caractéristique des matériaux modifiés : application à l'élimination des micropolluants ; mémoire de magister ; université FERHAT ABBAS SETIF. 2/02/2015.

[19]T.Djidel; étude la préparation d'un charbon actif a partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels; mémoire magister; université Med-BOUDIAF D'ORAN; 21/4/2011.

[20]N.SEDIRA; étude de l'adsorption des métaux lourd sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister; université Mohamed Cherif Massadia SOUK –AHRAS, 2012-2013

[21]N.BELHIRECHE, I.BELEDJALE, contribution à la préparation des matériaux adsorbants à partir des sous produits du palmier dattier; mémoire master; université EchahidHamma Lakhdar .El-Oued; 25/05/2016.

[22]N.YAHIAOUI, étude de l'adsorption des composes phénoliques des margine d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif; mémoire magister, université MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU; 2/07/2012.

[23]R.CHERRAYE; préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (effet de taux d'adjuvant); mémoire master; université KASDI MERBAH OURGLA ,16/06/2012.

[24]A.BOUTALBI; A.SAKER; préparation de charbon actif à base de résidus agricole et leur application à l'élimination des colorants, mémoire de master; université EchahidHamma Lakhdar. El Oud; 04/6/2018.

Référence bibliographique

[25]Z.Mexent, Elimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette; mémoire de mestre; université sciences et techniques de Masuku, 2011,2012.

[26]H.BOULKRAH;étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants ; mémoire de magister ; université de 20 aout 1955 Skikda 2008.

[27]M. Gueye ; Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux uses d'une tannerie mémoire de master, université France, 2008/2009.

[28]<u>http://webstore.iea.org/download/direct</u> 2831?file name =key world energy statistics 2019.pdf

.

Résumé:

L'augmentation du pourcentage de pollution de l'eau par de petits polluants a conduit à l'acquisition de processus de performance de haute qualité tels que l'adsorption qui reçoit une grande attention en ce moment et combien vous savez le processus de valorisation des déchets industriels à son tour est un grand intérêt en particulier dans le domaine de l'excellence de préparation du carbone après lequel une caractéristique très qualitative et efficace

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. Il s'agit d'une part de la préparation de charbon à partir des couques de chêne, d'autre part était d'apporter une contribution à la connaissance de la performance du charbon.

L'étude est suivie par l'influence des paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale ; la masse d'adsorbant, le temps et la vitesse d'agitation.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montrés que le charbon est bien efficace dans l'élimination des colorants à partir des solutions aqueuses.

L'adsorption de colorant bleu de méthylène suit l'isotherme de Langmuir et la cinétique d'adsorption est de pseudo second ordre

Mots clés: adsorption, chêne; bleu méthylène

Abstract:

The increase in the percentage of water pollution by small pollutants has led to the acquisition of high quality performance processes such as adsorption that is getting a lot of attention right now and how you know the process of industrial waste recovery in turn is of great interest especially in the field of carbon preparation excellence after which a very qualitative and effective feature

It is in this context that this work is part of this work. This is on the one hand the preparation of coal from oak couques, on the other hand was to make a contribution to the knowledge of the performance of coal.

The study is followed by the influence of experimental parameters such as initial concentration; adsorbent mass, time and speed of agitation, temperature

Experimental results have shown that coal is effective in removing dyes from watery solutions.

methylene Blue dye adsorption follows Langmuir isotherm and adsorption kinetics is pseudo second-order

Keywords: adsorption, oak; methylene blue

ملخص:

وقد أدت الزيادة في نسبة تلوث المياه بالملوثات الصغيرة إلى اكتشاف عمليات أداء عالية الجودة مثل الامتزاز الذي

يحظى باهتمام كبير. كما تعرف عملية استرداد النفايات الصناعية بدور ها أهمية كبيرة خاصة في مجال إعداد الكربون

المتميز بسماته النوعية وفعاليته

وفي هدا السياق يندرج هدا العمل من جهة تحضير الفحم من قشور البلوط و من جهة أخرى المساهمة في معرفه أداء الكربون في أزاله الملونات" ازرق المثيلين"

وهده الدراسة تبعث بتأثير خصائص تجريبية كالتركيز الابتدائي زمن التحريك ودرجه الحرارة وكدا كميه الممتز

وقد أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الكربون له القدرة على امتصاص ملونات .

كما برهنت النتائج أن عمليه امتصاص موصوفة جيدا بعلاقة لانجميير ويتبع الحركية من الدرجة الثانية

كلمات البحث: الامتزاز, البلوط ازر قتالميتيلين