

ETUDE CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION D'UN COLORANT CATIONIQUE (VERT DE METHYLE) SUR DU CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX.

Reçu le 06/02/2008 – Accepté le 15/06/2008

Résumé

Les applications principales du charbon activé sont entre autres la purification, décoloration, désodorisation et en générale la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires...etc.

L'investigation a porté sur l'adsorption du vert de méthyle sur ce type de charbon activé. Les études menées en « batch méthodes » ont permis de déterminer le temps de contact (90 minutes par 80% de rendement d'élimination et pour une concentration de 30 ppm en substrat). Cependant ce temps de contact peut varier avec la concentration en colorant. L'influence de paramètres comme : la température, l'agitation et la concentration initiale en substrat, ont permis de constater une amélioration sensible de la capacité et de la vitesse d'adsorption du vert de méthyle sur ce support. Par ailleurs, l'adsorption de ce composé est bien décrit par les modèles cinétiques de Langmuir et Freundlich.

Mots clés: colorant, température, agitation, modèle cinétique, Charbon actif.

Abstract

The main application of activated carbon are the purification, decolorization, deodorization, and in general purification of drinking water and also the purification of air and chemical product, food,...

The investigation focused on the adsorption of the green methyl on this type of activated carbon. The studies led in « batch method » allowed to determine contacting time (a reaction time of 90 minutes for an elimination yield of 80% and for a concentration of 30ppm of this substrate). However, this contacting time can vary with dye concentration. The influence of parameter such as the temperature, stir and initial concentration of compound has showed a sensitive improvement of the capacity and adsorption rate of this dye in this support. Moreover, the adsorption of this compound is well described by both Kinetic models of Langmuir and Freundlich.

Keywords: Dye, Temperature, Agitation, Kinetic models, Activated carbon.

O. BAGHRICHE*
K. DJEBBAR
T. SEHILI

Laboratoire des Sciences et Technologie
de l'Environnement. Faculté des
Sciences Exactes. Université
Mentouri de Constantine, Chaabat
Errassas. Algérie.
*Email : baghricho@yahoo.fr.

ملخص

من بين أهم استعمالات الفحم النشط التنقية، إزالة الألوان، إزالة الروائح و في العموم تنقية الماء الصالح للشرب. كما يستعمل في تصفية الهواء والمنتجات الكيميائية، الغذائية... إلخ. دار البحث حول إدمصاص الصبغ الأخضر المثيل على نوع من الفحم النشط. سمحت لنا الدراسة من تحديد زمن الاتزان أو التثبع (90 دقيقة لأجل حذف 80% من الصبغ ذو تركيز 30ppm). غير أن هذا الزمن (زمن الاتزان) يمكن أن يتغير بتغير تركيز الصبغ. بينت دراسة تأثير العوامل كدرجة الحرارة، الرج و التركيز الابتدائي المركب أنه هناك تحسن في قدرة و سرعة الإدمصاص لهذا المركب مع الفحم النشط. فضلا عن ذلك، تم وصف جيدا إدمصاص هذا الصبغ بنوعين من الحركية لـ Langmuir و Freundlich.

الكلمات المفتاحية: الصبغ، درجة الحرارة، الفحم النشط، الرج، نوع الحركية.

I- INTRODUCTION

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans l'alimentation [1]. Il est important de mentionner qu'en environnement, la pollution est due aux rejets d'effluents des industries textiles, et qu'en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques [2].

Pour parer à cette situation, plusieurs méthodes de décontamination ont été développées, Nous citons à titre d'exemples : l'adsorption [3,4], l'échange d'ions [5,6], flocculation-coagulation [7] ...etc. Dans ce travail, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption sur le charbon actif en poudre du vert de méthyle. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement l'étude spectrale de ce colorant, le temps de contact, l'influence de paramètres tels que la température, agitation, des sels et la concentration initiale en substrat. Cette étude est nécessaire pour tenter de mieux comprendre les mécanismes régissant de l'adsorption.

II- MATERIELS ET METHODES

Le charbon utilisé, qui est d'origine végétal (carbon, decolorizing DARCO®G-60) a été d'abord broyé dans un mortier et ensuite analysé par granulométrie dans le but d'obtenir des particules fines, caractérisées par un diamètre compris entre 0,08 mm et 0,1mm ($0,08 \leq d < 0,1$)

L'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions de ce colorant, à différents temps de réaction, ont été suivies par spectrophotométrie UV/visible. Les spectres UV-Vis des solutions sont réalisés sur un spectrophotomètre Spectronic Unicam Helios α spectrophotometer. Un pH-meter HANNA instrument 8521 a été utilisé pour les mesures du pH des solutions. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de courbe d'étalonnage.

Les expériences se sont déroulées en "batch method" (dans un erlenmeyer simple de 100 ml), à température ambiante (22 ± 2 °C) et à une vitesse d'agitation de 250 tours/minutes. Il est à noter que le contrôle de température a été effectué par simple lecture au thermomètre. Par ailleurs pour assurer une bonne dispersion des particules solides du charbon actif, nous avons adopté la valeur de 1g/l (ou 0,1g/100ml) pour le rapport solide/liquide.

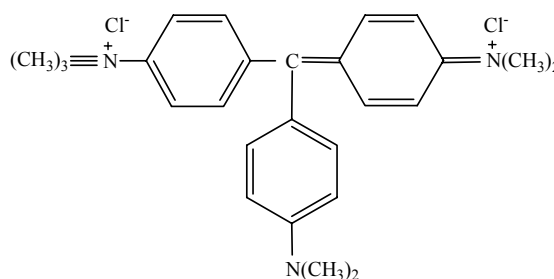
Isotherme d'adsorption :

Afin d'étudier le pouvoir adsorbant de nos échantillons, nous avons appliqué les modèles de Langmuir et de Freundlich.

III- RESULTAT ET DISCUSSION

Le spectre du vert de méthyle 10^{-4} M, obtenu à pH naturel, qui est de 6,49 montre l'existence de quatre

bandes d'absorptions, d'intensité inégale et situées successivement à 255,313,421 et à 632 nm. Pour un trajet optique de 1 cm, les coefficients d'absorption molaires de ces bandes sont de l'ordre de $3760 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $3490 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $1730 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et de $12040 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ respectivement. Le pH a influé sur le comportement du vert de méthyle, principalement en milieu basique (pH= 12,8), où l'on a observé de visu, une disparition de couleur de la solution, virant ainsi en transparent. Dans ces conditions nous avons constaté une disparition totale pour les trois bandes du spectre de 313 nm à 632 nm et une augmentation relativement importante de la première bande (255 nm). Un calcul simple conduit à une valeur de $6160 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (Figure -1).



Structure du Vert de méthyle

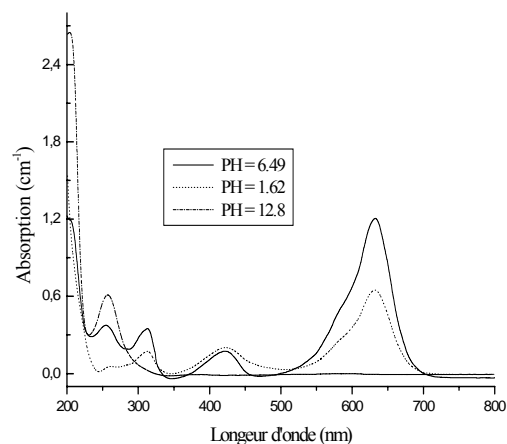


Figure-1 : Spectre du Vert de Méthyle (10^{-4} M) à pH=6.49, 1.62 et 12.8.

III-1-Temps de contact

L'étude de l'adsorption du Vert de méthyle sur le charbon actif en poudre (CAP), implique de toute évidence la détermination du temps contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat. Dans ce cas, la procédure expérimentale suivie est simple "Batch method" et consiste à mettre en contact, séparément, 30 ppm de Vert de méthyle, avec 1g/l de charbon actif en poudre. L'analyse par spectrophotomètre UV/Visible

**ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION D'UN COLORANT CATIONIQUE (VERT DE METHYLE)
SUR DU CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX.**

permettra de déterminer les concentrations résiduelles de ce substrat, lors des prélèvements effectués à différents temps de réaction. Ainsi la détermination du temps d'équilibre, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou multicouches. Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que le temps de contact obtenu est de 90 minutes et ne correspond pas à une élimination suffisante de ce colorant, puisqu'elle n'est que de 80%. Par ailleurs l'extension de ce temps jusqu'à (180 minutes) ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage de disparition de ce composé, qui n'est que de 6,6 % seulement. Ce qui justifie bien, la prise en compte de ce temps de contact pour les autres expériences d'adsorption (Figure -2).

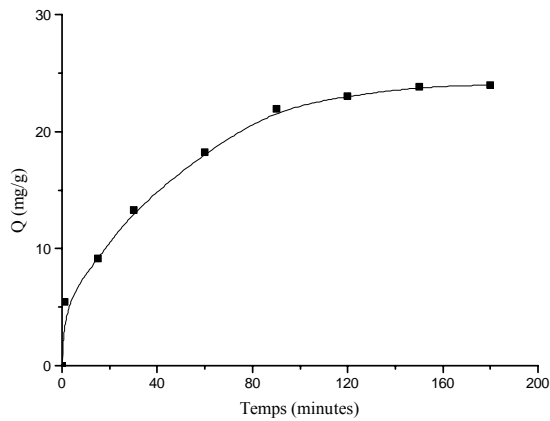


Figure-2 : Cinétique d'adsorption du VM sur le C.A.P: [VM] = 30 ppm r=1g/L ; T=22 °C ; pH=6,49 et 0,08 ≤ d < 0,1 mm ; 250 tours/min

Ce résultat a été obtenu par la relation [8] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (1)$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/l) à t=0.

C_t : Concentration du colorant (mg/g) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g).

D'autres facteurs comme la concentration initiale, l'agitation, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [9]. De plus, elle trouve son application dans les divers modèles d'adsorption utilisés.

III-2- Influence de quelques paramètres sur l'adsorption:

III-2- 1- Influence de la concentration initiale et d'agitation.

L'examen des figures 3 et 4 montre l'influence de paramètres tels que la concentration initiale et l'agitation sur la capacité d'adsorption de ce colorant (la masse du support étant fixe). On constate que celle-ci croît en même temps que l'augmentation de la concentration initiale et la vitesse d'agitation de ce substrat.

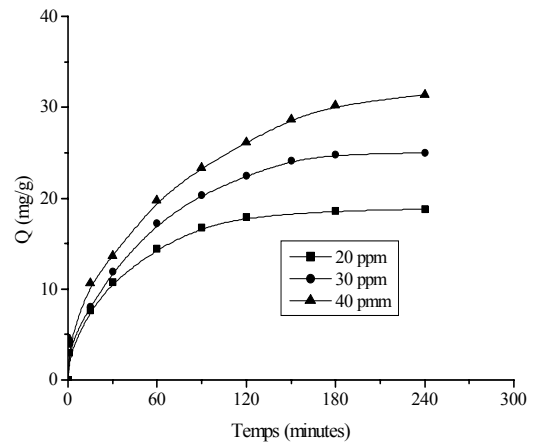


Figure-3 : Influence de la concentration initiale en VM. Conditions : r=1g/L ; T=22 °C ; pH= 6,49 et 0,08 ≤ d < 0,1 mm ; 250 tour/min.

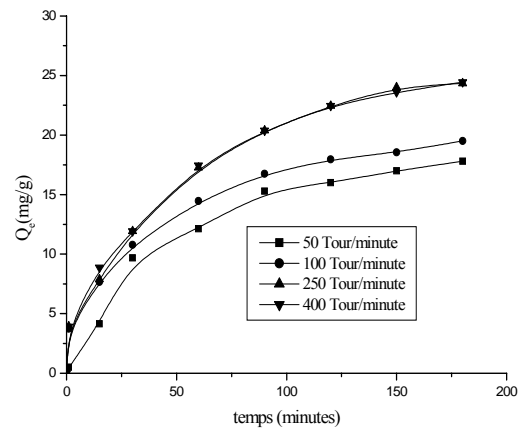


Figure-4 : Influence d'agitation sur l'adsorption du VM (30ppm) sur le C.A.P. Conditions : r=1g/L ; T=22 °C ; pH= 6,49 et 0,08 ≤ d < 0,1 mm.

III-2-2-Influence de la température.

La figure 5 représente l'influence de la température sur l'adsorption de ce colorant. Lorsque nous utilisons différentes températures à 30 minutes d'agitation, la capacité d'adsorption du charbon actif en fonction du temps augmente. Les valeurs obtenues sont de Q= 13 mg/g à T=22 °C , 20 mg/g à T=45 °C et 23 mg/g à T= 65°C .

Les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte

contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Donc, il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention de ce colorant, indépendamment de leur affinité pour ce support. Ce qui signifie que le processus de rétention pourrait être endothermique ($\Delta H > 0$) et conduirait dans ces conditions à une chimisorption [10].

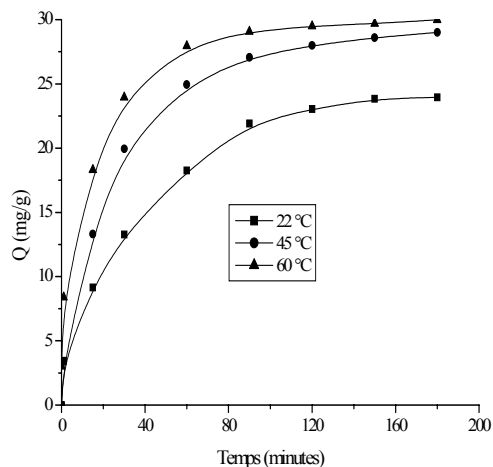


Figure-5 : Influence de la température sur l'adsorption du VM (30 ppm) sur le C.A.P. Conditions : $r = 1 \text{ g/L}$; $T = 22 \text{ °C}$; $\text{pH} = 6,49$ et $0,08 \leq d < 0,1 \text{ mm}$; 250 tours/min

III-2-3- Influence des sels

Il est connu que les eaux naturelles et contaminées contiennent à des concentrations variables des ions organiques et inorganiques. Pour ces derniers, il s'agit principalement de cations de métaux lourds et légers et d'anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates. Ainsi dans le but de mieux comprendre l'impact de ces ions sur le processus de rétention de colorant sur le charbon actif en poudre, des expériences ont été effectuées, en mélangeant à chaque solution de colorant et au temps $t=0$, des sels de cations (NaCl et $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Outre cela, il convient de mentionner, que des études thermiques doivent être menées sur ces mélanges. Cela consiste, à suivre en fonction du temps et en absence de support, leur évolution, afin de pouvoir déceler d'éventuelles interactions.

Des expériences préliminaires ont été conduites sur des mélanges constitués par des sels de cations (NaCl et $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations (10^{-1} M , 10^{-2} M et 10^{-3} M) et le Vert de méthyle (30 ppm), pour un temps de réaction de 3 heures et en l'absence de support. Dans ces conditions, on n'a constaté aucune évolution thermique de ces mélanges étant donné que le spectre UV/visible de ce colorant n'a subi aucune variation dans son ensemble.

Concernant l'adsorption, les résultats présentés dans les figures 6 et 7 ont montré que l'influence de ces sels est pratiquement insignifiante tant sur la vitesse que sur la capacité maximale d'adsorption. Des résultats similaires

ont été obtenus avec le Bleu de Méthylène [11].

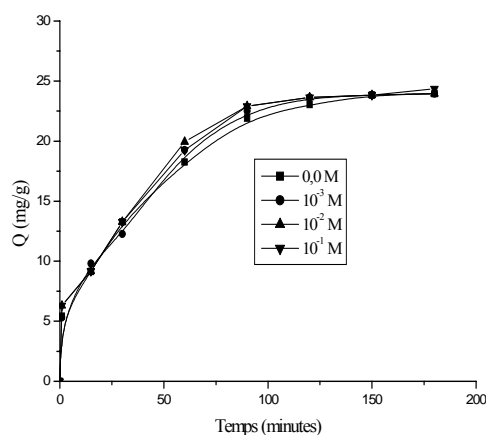


Figure- 6 : Influence des sels sur l'adsorption du VM (30 ppm) sur le C.A.P : NaCl , Conditions : $r = 1 \text{ g/L}$; $T = 22 \text{ °C}$; $\text{pH} = 6,49$ et $0,08 \leq d < 0,1 \text{ mm}$; 250 tours/min

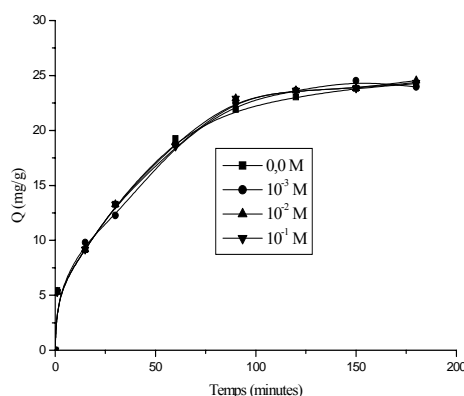


Figure- 7 : Influence des sels sur l'adsorption du VM (30 ppm) sur le C.A.P : $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Conditions : $r = 1 \text{ g/L}$; $T = 22 \text{ °C}$; $\text{pH} = 6,49$ et $0,08 \leq d < 0,1 \text{ mm}$; 250 tours/min

III-3- Etude des isothermes d'adsorption

Les adsorptions isothermes jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant respectivement. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'isotherme est de type S, qui

**ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION D'UN COLORANT CATIONIQUE (VERT DE METHYLE)
SUR DU CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX.**

correspond à la classification de Gilles [12]. Ce dernier, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. (figure-8).

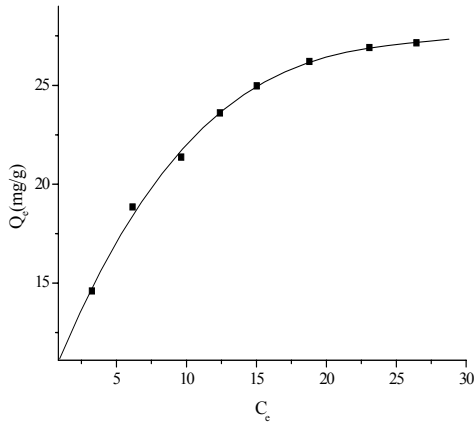


Figure- 8 : Adsorption isotherme du VM (30 ppm)
Conditions : r =1g/L ; T=22 °C ; pH=6,49 et 0,08 ≤ d < 0,1 mm; 250 tours/min.

L'allure obtenue montre que le processus d'adsorption de ce colorant pourrait se produire en monocouche. En raison de leur simplicité, les modèles cinétiques, le plus couramment, utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

a)- Isotherme de Langmuir : est représentée par l'équation suivante

$$Q_e = \frac{Q_0 a C_e}{1 + a C_e} \quad (2)$$

Qe: Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant en (mg/g).

Q₀ : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

a : Coefficient d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir (3) permet de déterminer les paramètres Q₀ et a.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1 + a C_e}{Q_0 a C_e} = \frac{1}{Q_0 a C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (3)$$

En représentant : $\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ (4)

Nous pouvons déduire ainsi :
- Q₀ à partir de l'ordonnée à l'origine.
- a à partir de la pente.

b)- Isotherme de Freundlich : il peut être décrit par l'équation suivante.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

K_f et 1/n désignent respectivement la capacité d'adsorption en mg/g et une constante indiquant l'intensité de l'adsorption:

La forme linéaire de cette équation (6) permet la détermination de K_f et de 1/n

$$\ln Q_e = f(\ln(C_e)) \quad (6)$$

En représentant : $\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$ (7)

Les résultats représentés dans les figures 9 et 10 montrent bien que l'adsorption du VM sur le charbon actif suit les deux modèles linéaires de Langmuir et Freundlich.

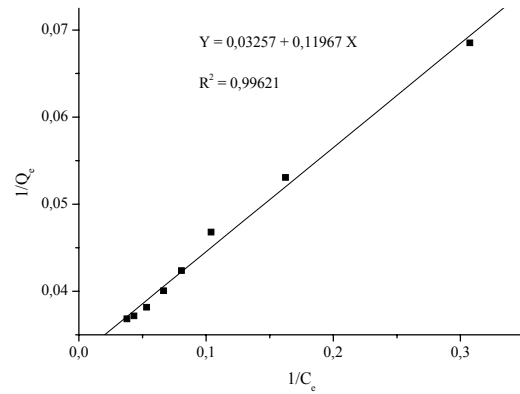


Figure-9: Modèle linéaire de Langmuir du VM,
T=22 °C, pH=6,49 et 0,08 ≤ d < 0,1 mm

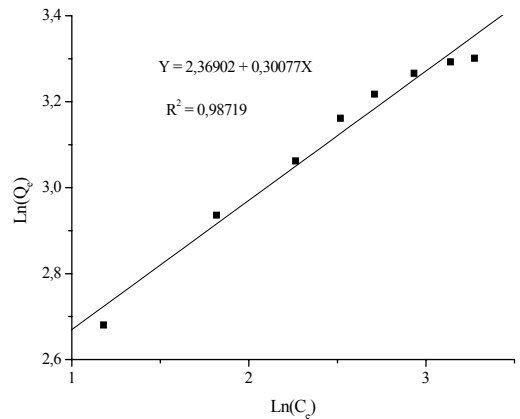


Figure-10: Modèle linéaire de Freundlich du VM,
T=22 °C, pH=6,65 et 0,08 ≤ d < 0,1 mm

Les Principaux paramètres, caractérisant chaque modèle, sont résumés dans le tableau : 1

Tableau 1: Valeur des paramètres d'adsorption Q₀, a et k_f du VM sur le charbon actif.

Modèles	Equation	Q_0 (mg/g)	a (L.mg ⁻¹)	k_f (mg/g)	R (coefficient de corrélation)
LANGMUIR	$Q_e = \frac{Q_0 a C_e}{1 + a C_e}$ $\frac{1}{Q_e} = \frac{1 + a C_e}{Q_0 a C_e} = \frac{1}{Q_0 a C_e} + \frac{1}{Q_0}$	30,70	27,21.10 ⁻²	-	0,9914621
FREUNDLICH	$Q_e = k C_e^{\frac{1}{n}}$ $\ln Q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$	-	-	10,68	0,98719

CONCLUSION

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que :

- Le Vert de Méthyle (30 ppm) s'adsorbe relativement moins bien sur ce support avec un temps de contact de 90 minutes qui correspond à 80 % d'adsorption. Ce qui lui donne une affinité relativement faible par rapport au charbon actif en poudre (C.A.P).
- L'effet de température, d'agitation et de la concentration initiale a eu une influence positive sur la capacité et la cinétique de rétention du Vert de Méthyle.
- L'effet de sels n'a pas affecté la capacité et la cinétique d'adsorption de ce colorant. On peut donc conclure à l'absence quasi totale de l'adsorption compétitive dans ces conditions.
- Les modèles cinétiques de Langmuir et de Freundlich ont décrit correctement le processus d'adsorption.

REFERENCES

- [1] - T. sauer G., Gesconeto H.J.J and Moreira, R. F. *P.M.*, 149 (2002) 147-154.
- [2] - Daneshvar N., Salari D. and khataee A.R., *J.Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 157 (2003) 111-116.
- [3] - G.S. Gupta, G. Prasad and V.N. Singh, *J. Environ. Sci. Health*, 123 (1988), 205.
- [4] - M. Mazet, O. Dussort, M. Roger and Dussoubes-Marmier, *Revue des sciences de l'eau*, 3 (1990) 129.
- [5] - F. Perineau, Molinier J. and Gazet A., *Wat Res.* 17, 5 (1983) 559-67.
- [6] - Y. Yang, C. Ladisch and M. R. Ladisch, *Enzym. Microb. Tech.*, 10 (1988) 632.
- [7] - Lisheng Z and Dobias B., *Water treatment.*, 7 (1992) 221-232.
- [8] - S. Bekkouche, M, Bouhelassa, N. Hadj Salah and F. Z. Meghelaoui, *Desalination*, 166 (2004) 355.
- [9] - Slejko E. L and Dekker M., adsorption technologie; a step by step approach solutions to process evaluation and application. Edited M. Dekker, New York (1985).
- [10]- K. Bellir, M. Bencheikh-Lehocine, A.-H. Meniai and N. Gherbi, *Desalination*, 85 (2005) 111
- [11] - O. Baghriche, K. Djebbar, T. Sehili, D. A. Rouag and A. Bouchoul, *Asian J. Chem.*, 18 (2006) 111.
- [12] - Gilles C.H., MC Evant M., Nakhawas S.W. and Smith D. J. *J. Chem. Soc.* (1960) 3973.