

Étude de l'élimination de bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA40

A. Houas^{*}, I. Bakir, M. Ksibi et E. Elaloui

Laboratoire de Catalyse et Environnement, ENI Gabès,
route de Medenine, 6029 Gabès, Tunisie

^{*} Correspondance et tirés-à-part.

RÉSUMÉ

L'élimination du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse par adsorption sur le charbon actif commercial CECA 40 a été étudiée en réacteur statique clos.

A pH et Température constants, le temps d'équilibre d'adsorption est indépendant de la concentration initiale du bleu de méthylène et égal à 5 heures. L'adsorption de ce colorant obéit à une isotherme de Langmuir de type I avec une capacité ultime d'adsorption de l'ordre de 367,6 mg de BM par gramme de CECA40. On note également l'absence d'effet important de la température sur l'équilibre d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption et de diffusion intraparticulaire ont été étudiées

L'adsorption est nettement meilleure en milieu basique qu'en milieu acide. Elle est meilleure, également, pour la granulométrie la plus fine.

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

ABSTRACT

The removal of methylene blue (BM) through adsorption over the commercial activated charcoal (CECA 40) was studied in a static batch reactor.

At constant pH and temperature the adsorption equilibrium time is equal to 5 hours regardless of the initial concentration of methylene blue (BM). The adsorption in this case follows a Langmuir isotherm of the first type with an ultimate adsorption capacity of about 367,6 mg of methylene blue for each gram of CECA 40. Moreover, we observed no significant influence of temperature on the adsorption equilibrium.

The adsorption and the Intraparticle diffusion kinetics were studied.

Adsorption is clearly higher in an alkaline environment than in the acid one. This adsorption is further improved by the use of finer granulometry.

Key words : Adsorption, activated charcoal, Methylene blue, Isotherms, Kinetics.

I. INTRODUCTION

L'industrie textile consomme de **très grandes** quantités d'eau. Celles-ci **une fois rejetées** provoquent des **altérations** du milieu aquatique à cause de **leurs charges** en colorants stables, **très toxiques** et faiblement **biodegradables**.

L'**élimination** de ces colorants s'effectue par des **procédés économiquement acceptables**, utilisant plusieurs techniques: traitement biologique pour les biodegradables [1,2], coagulation, adsorption sur charbon **actif** [3,4], par méthode **électrochimique** [5] et par les **procédés membranaires** [6].

Plusieurs **travaux** ont montré **une bonne efficacité**, pour le traitement de **rejets** de l'industrie textile, de **certaines matériaux rustiques**, ou des **sous-produits** de l'industrie, **tels que** le charbon de bois [7], les tiges de **tournesol** [8], les déchets de **canne** de sucre [9] et les **déchets lainier** de carbonissage [10].

La **présente étude** concerne la **décoloration** des solutions aqueuses de bleu de **méthylène** (BM) par adsorption sur **du charbon actif** commercial CECA 40.

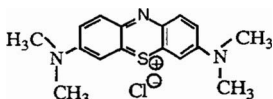
II. MATÉRIELS ET MÉTHODE

II.1. Matériau utilisé

Le **matériau** utilisé comme adsorbant est le charbon **actif** commercial CECA 40 d'origine **minérale**, **activé** à haute **température** sous **atmosphère contrôlée**. Sa surface **spécifique mesurée** par adsorption de l'**azote** (BET) est de l'ordre de 1140 m²/g. Il **présente** un **indice d'iode** de l'ordre de 1050 mg/g [11].

II.2. Produit utilisé.

Le colorant **utilisé** dans cette **étude** est le bleu de **méthylène** de **formule chimique** :



C'est un **produit commercialisé** par LABOSI (C₁₆H₁₈ClN₃S.2H₂O : CI 52015 PM= 355,89 g/mol.). Une **étude** faite au laboratoire [12] a **montré** sa **stabilité** vis à vis de la **température**, **du pH**, de la **lumière** du **jour** et du **temps de séjour**.

II.3. Méthode d'analyse utilisée.

Les **concentrations** de BM sont **déterminées** à l'aide d'un **spectrophotomètre** UV-visible (HACH DR/2000) **muni** d'une cuve de 3 cm de longueur à son maximum d'absorption (λ_{max} = 660 nm). En accord avec la loi de **Beer-Lambert**, la **densité optique mesurée** est **linéairement proportionnelle** à la **concentration résiduelle** de BM avec une constante $\epsilon = 7,76 \cdot 10^{-2} \text{ l. mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

11.4. Mode opératoire.

Toutes les expériences ont été réalisées dans des réacteurs statiques agités en mettant en contact une masse m (mg/l) de CECA 40 de granulométrie donnée avec une solution aqueuse de BM de concentration C_0 (mg/l) portée préalablement à la température désirée $T^\circ\text{C}$ à l'aide d'un bain thermostaté. Après un temps d'agitation donné, des échantillons prélevés dans les flacons sont filtrés sous vide sur des membranes de porosité 3 (10-40 μm). Ces filtrats sont dosés par spectrophotomètre UV-visible.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption de BM sur le CECA40

Les résultats des expériences relatives à l'effet du temps de contact sont rassemblés sur la figure 1 pour différentes concentrations initiales de BM, à 30°C et pH de 6. La concentration résiduelle diminue avec le temps jusqu'à atteindre une valeur approximativement constante au bout de 5 heures quelle que soit la concentration initiale. Ceci montre que ce temps d'équilibre est indépendant de la concentration initiale du colorant.

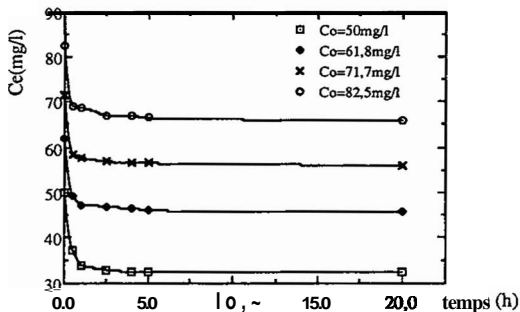


Figure 1 : Effet de la concentration de bleu de méthylène sur l'adsorption sur le CECA 40

Conditions : pH=6 ; $T=30^\circ\text{C}$; $m(\text{CECA40}) = 40\text{mg/l}$; $dp < 125 \mu\text{m}$

III.2. Effet de la granulométrie

L'effet de la granulométrie a été étudié pour une concentration de BM = 40 mg/l à 30°C et un pH de 6 (figure 2). Pour un temps de contact de 5 heures l'élimination atteint 93 % pour une granulométrie inférieure à 125 μm pour baisser à 74 %, 38% et 26% respectivement pour les granulométries (125 - 250)

μm ; (400 - 500) μm et supérieure à 630 μm . Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'importante adsorption initiale dépend de la surface externe des particules puisque les cations du colorant ont seulement à surmonter la résistance de la couche limite [13].

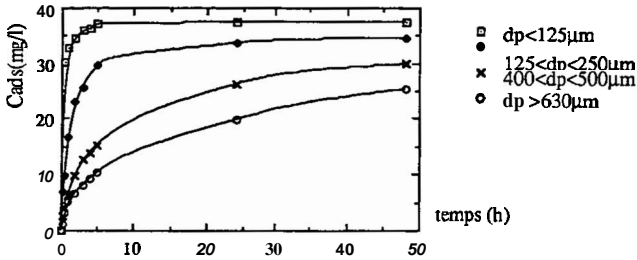


Figure 2 : Effet de la granulométrie sur l'adsorption de bleu de méthylène sur le CECA 40. Conditions : $\text{pH}=6$; $C_0=40\text{mg/l}$; $T=30^\circ\text{C}$; $m(\text{CECA}40)=100\text{mg/l}$

III.3 Dynamique d'adsorption

III.3.1 Effet de la concentration initiale.

Les cinétiques d'élimination de bleu de méthylène par le CECA40 à différentes concentrations initiales suivent une expression de vitesse d'adsorption du premier ordre ce qui est montré par la linéarité des courbes de Lagergren (figure 3) :

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

où q_e et q (mg/g) sont respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et au temps t et k_{ad} (mn^{-1}) est la constante de vitesse d'adsorption.

Les constantes de vitesse d'adsorption (k_{ad}) pour les différentes concentrations initiales calculées à partir des pentes des droites obtenues (figure 3) varient avec la concentration initiale selon une expression de la forme $k_{ad}=1,64 \cdot 10^{-3} e^{(0,037 \cdot C_0)}$.

En plus de l'adsorption sur la surface externe, il y a également une possibilité de transport de molécules du colorant à l'intérieur des pores du charbon. Cette possibilité est testée en termes de racine carré du temps à différentes concentrations initiales (figure 4). Cette figure montre que ces courbes sont linéaires dans un large intervalle de temps de contact. La linéarité de ces courbes est due à la diffusion intraparticulaire [14]. De plus ces droites ne passent pas par l'origine indiquant ainsi que la diffusion intraparticulaire ne serait pas la seule étape contrôlant la vitesse dans le processus de l'adsorption [15]. L'évolution des

constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire calculées à partir des pentes des droites obtenues (figure 4) en fonction de la concentration initiale obéit à une expression de la forme $k_{jd} = 0,92 \cdot C_0^{-0,82}$.

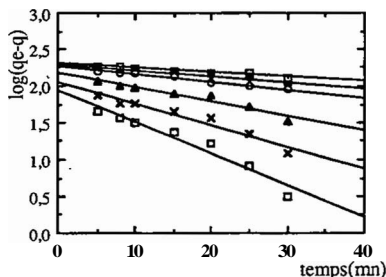


Figure 3 : Courbes de Lagergren pour les constantes de vitesse de l'adsorption de BM sur le CECA40

□ $C_0=31,54\text{mg/l}$ • $C_0=44,59\text{mg/l}$ ○ $C_0=53,57\text{mg/l}$ ▲ $C_0=66,21\text{mg/l}$ × $C_0=77,52\text{mg/l}$
 □ $C_0=88,65\text{mg/l}$

Conditions : pH=6,3 ; T=30°C ; m(CECA40)=100mg/l ; dp<125µm

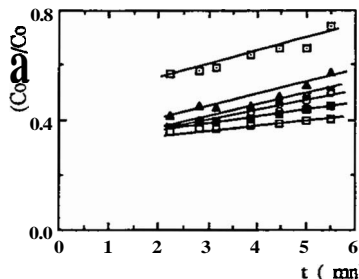


Figure 4 : Courbes de Weber et Morris pour les constantes de vitesse de diffusion de BM dans les pores de CECA40

III.3.2 Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption et la diffusion de BM sur le CECA 40 a été étudié pour une gamme de température allant de 20 à 50 °C, pour un pH de 6, une concentration initiale de 50 mg/l et une masse de CECA40 (de granulométrie inférieure à 125µm) égale à 100 mg/l (figures 5 et 6).

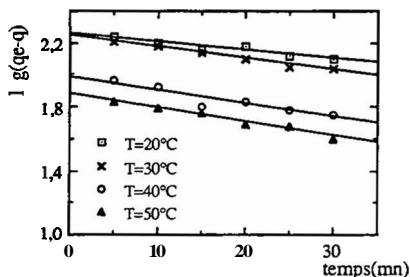


Figure 5 : Courbes de Lagergren pour les constantes de vitesse de l'adsorption de BM sur le CECA 40

Conditions : pH=6; $C_0=50\text{mg/l}$; m(CECA40)=100mg/l; dp<125µm

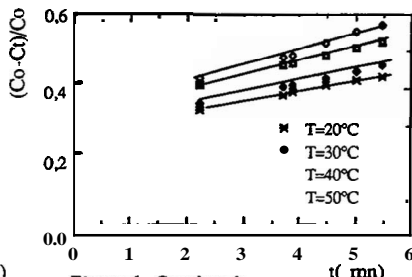


Figure 6 : Courbes de Weber et Morris pour les constantes de vitesse de diffusion du BM dans les pores de CECA 40

Les constantes de **vitesse** d'adsorption et de diffusion obtenues , permettent en **utilisant** la loi d'**Arrhénius** d'obtenir les valeurs de l'**énergie** d'adsorption (2,318 kcal.mol⁻¹.) et de diffusion (3,014 kcal.mol⁻¹.).

III.4 Isothermes d'adsorption.

La distribution des cations et des anions des colorants **entre l'interface** solide -solution, **lorsque le système** est dans un **état** d'équilibre, est **importante** pour la **détermination** de la **capacité** d'adsorption de **CECA40** et la nature **du phénomène** d'adsorption pour le systbme **BM - CECA40**. Les **résultats à différentes températures** et pH= 6 et pour une **granulométrie inférieure** à 125 μm (figure 7) **montrent** que celui-ci **obéit** au **modèle** de Langmuir **selon son équation linéarisée** :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

où , q_e est la **quantité** de colorant **adsorbée** (mg/g) à l'**équilibre** dans la phase solide ; C_e , sa concentration à l'**équilibre** (mg/l) dans la phase liquide; Q_0 , la **capacité** ultime d'adsorption (mg/g) et b, la constante d'**équilibre** de Langmuir.

Les constantes sont **déterminées à partir** de la figure 7 **qui montre également** que la **température** n'a pas d'effet notable **sur** l'quilibre d'adsorption. En effet les **droites** sont pratiquement confondues et ont des **ordonnées à l'origine** presque identiques.

A **30°C** et dans les **mêmes conditions expérimentales** indiquées sur la figure 7, la **capacité** ultime d'adsorption Q_0 est de 367,6 mg de BM par **gramme** de CECA40.

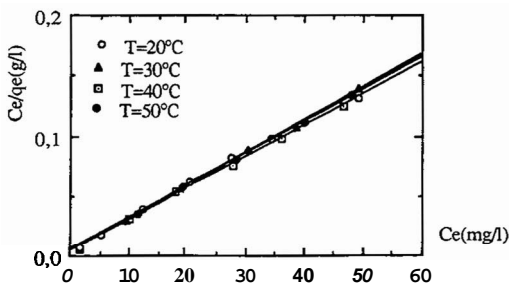


Figure 7: **Transformée linéaire** de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur le CECA 40.
Conditions : pH=6; m(CECA40)=100mg/l ; dp<125 μm

Élimination de bleu de méthylène par le charbon actif

III.5 Effet du pH sur l'adsorption de BM sur le CECA40

La figure 8 montre l'effet du pH sur l'élimination du BM. Elle montre que lorsque le pH de la solution augmente de 2 à 12, le taux d'adsorption croît de 73% (292 mg/g) jusqu'à 100% (400 mg/g) pour une concentration initiale de BM de 40 mg/l, à 30°C et pour une granulométrie inférieure à 125 µm. Plusieurs auteurs ont constaté des effets similaires du pH sur l'adsorption d'autres colorants cationiques ou anioniques sur d'autres types de charbon actif [16,17,18]. Ce résultat pourrait être expliqué [9] par le comportement cellulosique de l'adsorbant qui, en milieu aqueux, se charge négativement [19] vu la formation des groupements RO⁻ selon la réaction acido-basique des groupements hydroxydes (ou oxydes) de la cellulose:



Il est donc clair qu'une augmentation du pH favorise la formation du groupement RO⁻ d'où le développement d'une charge électrique négative à la surface du charbon. Cette charge présente vis à vis du BM (D⁺, Cl⁻) une attraction électrostatique due à la charge positive qu'il porte en solution (D⁺, Cl⁻ → D⁺ + Cl⁻). Le schéma ci-dessous illustre l'attraction coulombienne entre le groupement anionique de la cellulose et le colorant cationique (BM).

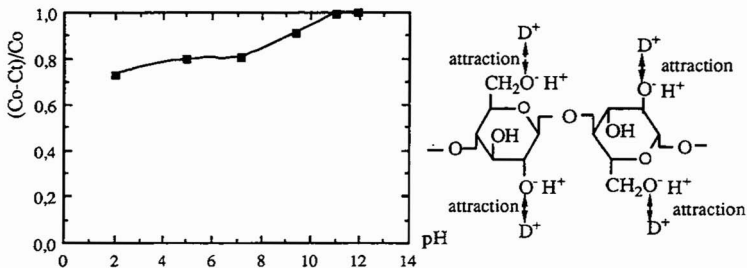


Figure.8: Effet du pH sur l'adsorption de bleu de méthylène sur CECA 40
 Conditions : Co=40mg/l ; T=30°C ; m(CECA 40)=100mg/l ; dp<125µm

IV. Conclusion

Cette présente étude montre que le charbon actif commercial CECA40 pourrait être utilisé pour l'élimination des colorants organiques des effluents de l'industrie textile. Son efficacité pour l'adsorption à pH neutre est prouvée pour le colorant cationique (bleu de méthylène). De même la vitesse globale d'adsorption est plus rapide que celle de diffusion pour l'élimination de bleu de méthylène.

RÉFÉRENCES

- [1] Souabi S. et Belkhadir, (1993) *J. Soc.Mar. Chim.*, 2(1), 53-65
- [2] Altinbas T., Dökmeci S. et Baristiran A. (1995) *Envir. Techn.*, 16, 389-394
- [3] Abdo-Elela S.I. et El Dib M.A. (1987) *The Sc. of the Total Environ.*, 66, 269-273
- [4] El Guendi M.S. (1991) *Wat.Res.*, 25, 3, 271-273
- [5] Sheng H.Lin et Chi F.Peng (1994) *Wat. Res.*, 28, n°2, 277-282
- [6] Rivet P. (1989) *L'eau L'industrie Les nuisances*, 130, 31-32
- [7] Souabi S., Yaacoubi A., Abouhamadasse S. et Laouane M. (1996) **Diplôme d'Habilitation à Diriger la Recherche, Université de Limoges**
- [8] Gan S. et Xiangjing X. (1997) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 808-812
- [9] Mc Kay G., El Guendi M. et Nassar M.M. (1987) *Wat. Res.*, 21, n°12, 1513-1520
- [10] Perineau F., Molinier J. et Gaset A. (1983) *Wat. Res.*, 17, 559-567
- [11] Karpel-Vel Leimer N. (1991) **Thèse de Doctorat d'Université de Poitiers n°7**
- [12] Tounmi M. et Ben Taoues H. (1995) **Projet de Fin d'Études ENI Gabès**
- [13] Mc Kay G., Otterburn M.S. et Jamal A.G. (1985) *Water Air and Soil Pollut.*, 24, 315-320
- [14] Mc Kay G., Otterburn M.S. et Sweeney A.G. (1980) *Wat. Res.*, 14, 15-20
- [15] Weber W.J. et Mooms J.C. (1983) *J. San. Eng. Div. ASCE*, 89(SA2), 31-59 307-322
- [16] Gupta G.S., Prasad G. et Singh V.N. (1988) *Env. Tech. Lett.*, 9, 153-161
- [17] Gupta G.S., Prasad G. et Singh V.N. (1990) *Wat. Res.* 24, n°1, 45-50
- [18] Khare S.K., Srivastava R.M., Panday K.K. et Singh V.N. (1988) *Env. Tech. Lett.*, 9, 1163-1172
- [19] Vickerstaff T. (1954) *The Physical Chemistry of Dyeing. Imperial Chemical Industries. London.*