

Tp : Adsorption du bleu de méthylène sur un biomatériau

But :

.....

.....

Etape 1 : (Cinétique d'adsorption)

I- Adsorption :

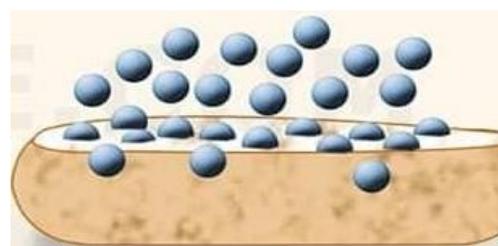
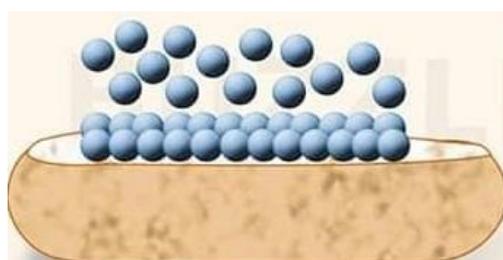
L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat.

Expliquer la différence entre l'adsorption et l'absorption :

.....

.....

.....



II- Cinétique d'adsorption :

L'adsorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité : **(veuillez expliquer chaque étape en utilisant deux à trois mots).**

- a- «diffusion externe » ;.....
- b- « diffusion intra-particulaire » ;.....
- c- « réaction de surface » ;.....

Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. **Citez des exemples ;**

.....

.....

.....

.....

III- Dosage du Colorant utilisé :

Le colorant utilisé dans ce travail est le bleu de méthylène. Le spectre d'absorption en UV-Visible (Figure 1) du BM a été obtenu par un balayage spectral, entre 500 et 800 nm, d'une solution de colorant à 60 mg/L.

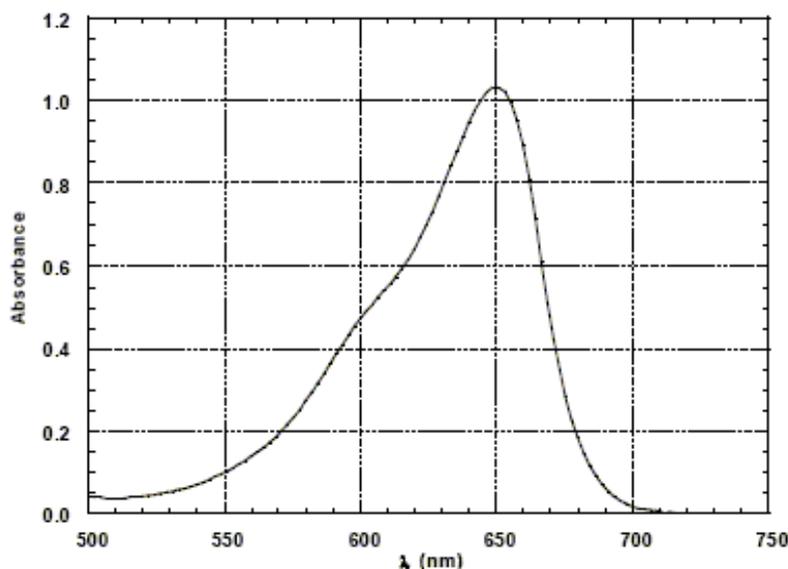


Figure 1 : Le spectre d'absorption en UV-visible du BM.

IV- Préparation des solutions de colorants BM :

- Une solution mère de BM avec une concentration de 1000 mg/L a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de BM avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée.
- Des solutions filles de bleu de méthylène de concentration allant de 10 à 60 mg/L sont préparées par dilution.



- Chacune des solutions précédentes de concentrations allant de 10 à 60 mg/L sont dosées par UV-Visible à une longueur d'onde.

V- Partie expérimentale :

Afin de fixer le temps d'équilibre, donc optimiser le temps d'agitation, une étude cinétique d'adsorption est nécessaire. Les différents tests pour l'étude de la cinétique d'adsorption, seront réalisés en batch selon le protocole suivant : La solution de contacte contenant le composé étudié a une concentration initiale constante C_0 , pour tous les tests, nous avons réalisé cette étude à une masse de 1 g d'adsorbant, cette masse est mise en contact avec une solution de BM (200 mL), la courbe représentative de la cinétique d'adsorption est une fonction sous la forme $qt=X/m=f(t)$.

Le temps d'équilibre correspond au temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption (dynamique), entre les molécules adsorbée sur le solide et celles restant en solution.

Des prélèvements sont effectués dans des intervalles de temps pendant 30 min. Les solutions prélevées sont analysées par UV-Visible afin de déterminer la concentration à l'équilibre. Les résultats de cinétiques d'adsorption sont présentés **dans le tableau A /page 14**.

VI- Mode opératoire :

a. Produits :

- Le colorant bleu de méthylène de concentration initiale $C_0 = 10$ ppm.
- Biomatériau adsorbant.

b. Manipulation :

Dans un bécher, on met (voir Tableau 1) :

- Une quantité pesée du matériau (constante) $m= 1g$.
- Un volume ($V= 200$ mL) de la solution du BM de concentration initiale $C_0= 10ppm$ (10 mg/L).
- Ensuite, le bécher est placé en continu sous agitation fixe, pendant des durées variables de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 min.

c. L'exploitation de résultats :

Calcul : La détermination de la quantité du BM adsorbée par unité de masse de solide est donnée par: $qt=X/m= (C_0-C_r) v/m$



qt : quantité adsorbée du composé étudié par gramme du matériau (mg/g ou mmol/g).

X : quantité adsorbée du composé étudié (mg ou mmol).

m : masse du matériau en gramme.

C₀: concentration initiale du composé étudié (mmol/L ou mg/L).

C_r: Concentration résiduelle.

V : le volume de la solution BM (solution de contacte).

Courbe : la courbe représentative de la cinétique d'adsorption est une fonction sous la forme :
 $qt = X/m = f(t)$

Tableau 1 : Conditions de travail.

Concentration initiale du MB [C ₀ en (mg.L ⁻¹)]	Volume de la solution MB [V en (ml)]	Masse du matériau [m en (g)]	Temps de contacte solution / matériau [t en (min)]							
			0	5	10	15	20	25	30	
10	200	1								

VII- Questions :

1. Donner une définition de ce colorant (type de colorant, structure et utilisation).

.....

Structure	Utilisations

2. Le dosage de ce colorant est effectué par spectrophotométrie UV- Visible, Donner le principe de cette méthode.

.....

3. Donner une petite interprétation du spectre UV- Visible (Figure 1) du colorant en précisant sa longueur d'onde maximale d'absorption ainsi que son absorbance.



4. Calculer le volume de BM à utiliser pour la préparation de chacune des solutions filles à partir de solution mère de 1g/L. Expliquer la méthode de préparation.

.....
.....
.....
.....

Tableau 2 :

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Concentration (mg/L)	10	20	30	40	50	60
Volume de solution mère (mL)						
Volume d'eau distillée (mL)						
Volume total (fiolle de 100 mL)	100mL	100mL	100mL	100mL	100mL	100mL

5. En utilisant les données du tableau 3, tracer la courbe d'étalonnage du colorant BM (la courbe d'étalonnage représente l'absorbance en fonction de la concentration). Donner une petite interprétation de cette courbe.

Tableau 3 :

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Concentration initiale (mg/L)	10	20	30	40	50	60
Absorbance						

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

6. Calculer la concentration du colorant après adsorption et la quantité adsorbé en utilisant la courbe d'étalonnage effectuée précédemment. Remplissez le tableau suivant : (L'absorbance est donné pendant le TP).



Tableau 4 :

Temps (min)	Abs finale	Concentration résiduelle après adsorption (mg/L)	qt adsorbé (mg/g)
0			
5			
10			
15			
20			
25			
30			

7. Tracer la courbe de la cinétique d'adsorption $qt=X/m=f(t)$.

-Déterminer le temps d'équilibre. Que signifie scientifiquement ce temps ?

.....
.....

8. Afin d'appliquer le modèle de cinétique du pseudo premier ordre, nous devons tracer **log (Q_e-Q_t)** en fonction du temps qui donne une droite de pente **-K₁/2,303** et une ordonné à l'origine égale à **ln Q_e**. L'application du modèle pseudo second ordre donne l'évolution du **t/Q_t** en fonction du temps.

a) Appliquer le model du pseudo premier et deuxième ordre en traçant **log (Q_e-Q_t) = f(t)** et **t/Q_t = f(t)** respectivement.

b) Résumer dans un tableau les paramètres de la modélisation de la cinétique d'adsorption à l'aide du modèle pseudo premier ordre (1) et pseudo-second ordre (2).

Tableau 5 :

Equation de la droite (1)	R²	K₁(min⁻¹)	q_e(mg MB g⁻¹)
Y=f(X)
Equation de la droite (2)	R²	K₂(g mg⁻¹ min⁻¹)	q_e(mg MB g⁻¹)
Y=f(X)

Sachant que ;

Pseudo premier-ordre	$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t$
Pseudo second -ordre	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$



entre les molécules adsorbées sur le solide et celles restant en solution. Les résultats de l'isotherme d'adsorption sont présentés dans **le tableau B/ page 14**.

a. Manipulation :

Les tests d'adsorption, seront réalisés en batch selon le protocole suivant. Dans 4 béchers, on met dans chacun : Une quantité pesée du matériau (**m= 0.5 g**), un volume (**V= 100 mL**) de solution BM de concentration initiale C_0 (**variable**), préalablement dosée, en suite, ces quatre béchers sont placés en continu sous agitation, pendant (**t = 10 min**).

b. Calcul : La détermination de la quantité du BM adsorbée par unité de masse de solide est donnée par: **$qt = X/m = (C_0 - C_r) v/m$** .

X : quantité adsorbée du composé étudié (mg ou mmol),

m : masse du matériau en gramme,

V : Volume de la solution BM,

C₀: Concentration initiale du composé étudié (mmol/L ou mg/L),

C_r: Concentration résiduelle.

Tableau 2: Conditions de travail.

Concentration initiale du BM C_0 (mg.L ⁻¹) (variable)	Volume de la solution BM (mL)	Masse du matériau (g) (constant)	Temps de contact solution / matériau t (min)
10-15- 20-30	100	0.5	10

IV- Questions :

1. Quelle est la différence entre la Physisorption et la Chimisorption :

.....

.....

.....

.....

Définition de l'Adsorption chimique (chimisorption) :

.....

.....

Définition de l'Adsorption physique (physisorption):

.....

.....



2. Calculer la concentration du colorant après adsorption en utilisant la courbe d'étalonnage effectuée précédemment et la quantité fixée du colorant (qt) sur le matériau en utilisant la formule suivante : $qt = X/m = (C_0 - C_r) v/m$. Remplissez le tableau suivant : (L'absorbance est donné pendant le TP).

Tableau 3 :

Echantillons	1	2	3	4
Concentration initiale (mg/L)				
Absorbance après adsorption				
Concentration résiduelle après adsorption (mg/L) (C_r ou C_{eq})				
qt adsorbé (mg/g)				
%				

3. Si la concentration de la solution préparée dépasse les 100 mg/L, comment nous pouvons calculer sa concentration après adsorption.

.....

.....

.....

4. Tracer l'isotherme $qt = X/m = f(C_r)$.

5. A- Appliquer l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich pour cette expérience.

B- Déduire les constants de l'équation de Langmuir ($C_e/q_e = f(C_e)$) et de Freundlich $\ln(q_e) = f(\ln(C_e))$.

C- Selon les résultats de modélisation obtenus, quel est le modèle le plus approprié, justifier votre réponse. Discuter de l'utilité de ces modèles et de leurs limites.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Compléter le tableau suivant, En déduisant les paramètres des deux modèles avec unité.

Tableau 4 : les paramètres des deux modèles.

Equation de Langmuir		Equation de Freundlich	
R ² =	R ² =
b =	n =
K _L =	K _F =
Q _{max} =		

d- En utilisant les résultats obtenus lors de la modélisation des résultats de cinétique et d'isotherme d'adsorption, trouver le type d'isotherme d'adsorption, proposer un mécanisme pour cette adsorption. Donner un schéma explicatif de ce mécanisme.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Etape 3 : Effet de température sur l'efficacité d'adsorption.

Le contrôle de l'effet de la température sur l'efficacité d'adsorption est un paramètre très important qui nous permet de déterminer la nature endothermique ou exothermique de la réaction et de déduire sa spontanéité.

1. Expliquer le terme endothermique et exothermique.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



2. On à changer la température entre 25 et 50 °C des solutions de MB afin de suivre les changements de l'efficacité d'adsorption sur le biomatériau. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau C/ page 14.

➤ En utilisant le papier millimétré et l'Excel, tracer la courbe Q= f(T).

3. Afin de calculer les paramètres thermodynamiques, et de déduire la nature thermodynamique du phénomène d'adsorption, nous devons déterminer les paramètres thermodynamiques tels que ; le changement d'enthalpie (ΔH°), le changement d'énergie libre (ΔG°), et le changement d'entropie (ΔS°). Ces paramètres sont calculés à l'aide des équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ/R) 1/T + \Delta S^\circ/R$$

avec
$$K_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} = V/m[(C_0 - C_{eq})/C_{eq}]$$

Où ΔG° est la variation d'énergie libre standard (kJ/mol), **R** est la constante des gaz parfaits 8,314 J/mol K et **T** est la température absolue (K), **K_d** (L/g).

➤ En utilisant le papier millimétré et l'Excel, tracer la courbe Ln Kd en fonction de 1/T, quel est l'intérêt de ce graphe ?, que peut-on déduire à partir de la pente et de l'intersection avec l'axe des ordonnées.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....



4. Déterminer les paramètres thermodynamiques liés à leur adsorption en utilisant les équations et les modèles adaptés.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

5. A partir des valeurs de l'enthalpie libre ΔG° et ΔH° , expliquer si la réaction d'adsorption est exothermique ou endothermique et est-ce que ces résultats confirment la spontanéité de la réaction.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

