



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur & la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2/GP/2022

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE
MASTER**

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

**ETUDE DE PERFORMANCE DES CHARBONS ACTIFS
PREPARES**

Présenté par :

- **YEZID FATIMA**
- **KADDOUR BENATIA ZAHIA**

Soutenu le 13/07/2022 à 11h00 devant le jury composé de :

Président	Mr TERMOUL Mourad	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice	M ^{me} MEKIBES Zohra	MCB	Université de Mostaganem
Encadreur	Mr. BENZEKRI BENALLOU Mokhtar	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2021–2022

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadrant Mr : BENZEKRI BENALLOU Mokhtar pour ses précieux conseils et son aide durant toute la période de notre stage pratique.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenus et encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail de :

-A mes chers parents

-A mes chères sœurs

-A mes frères

- A toutes mes amies

-A mes collègues de 2eme année master.

-A la famille YEZID.

-Sans oublier qui nous a beaucoup aidés pour réaliser ce

Présent mémoire.

-A tous ceux qui de près ou loin m'ont encouragé

à réaliser ce parcours.

fatima

Dédicace

Je dédie ce modeste travail de :

-A mes chers parents

-A mes chères sœurs

-A mes frères

- A toutes mes amies

-A mes collègues de 2eme année master.

-A la famille KADDOUR BENATIA

-Sans oublier qui nous a beaucoup aidés pour réaliser ce

Présent mémoire.

-A tous ceux qui de près ou loin m'ont encouragé

à réaliser ce parcours.

Zahia

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption du colorant vert de malachite par le charbon actif préparé au laboratoire. Afin de clarifier le processus de fixation de ce produit, des expériences en batch ont été réalisées pour étudier l'effet des paramètres opératoires sur le processus d'adsorption tel que : le temps d'équilibre, le pH, la dose de l'adsorbant, la température et la concentration initiale du colorant. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant de verte malachite par le charbon actif préparé dépend du temps d'équilibre à 180 min, du pH à 8 de la solution et de la dose qui est de 8 g.L⁻¹. Pour décrire l'équilibre d'adsorption, les données expérimentales ont été illustrées par les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. L'équilibre est parfaitement décrit par le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation à 0,999. Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° indiquent que la réaction d'adsorption est spontanée et exothermique.

Mots clés : vert de malachite, charbon actif, Isotherme, mode discontinu, mode batch, Colorants.

Abstract

In this work, we were interested in the adsorption of malachite green by activated carbon. In order to clarify the adsorption process, batch experiments were carried out to study the effect of operating parameters on the adsorption process such as: equilibrium time, pH, adsorbent dose, temperature and initial dye concentration was studied. The experimental results showed that the adsorption of malachite green by activated carbon depends on the equilibrium time at 180 min, the pH is 8 of the solution and the dose is 8 g.L⁻¹. To describe the adsorption equilibrium, the experimental data were analyzed by Langmuir, Freundlich and Temkin models. The equilibrium is perfectly described by the Langmuir model with correlation coefficient of 0.999. The values of the thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° and ΔS° indicate that the adsorption reaction is spontaneous and exothermic .

Keywords: Malachite green, Activated Carbon, Isotherm, Batch mode, Dyes.

ملخص

في هذا العمل ، كنا مهتمين بامتصاص الملكيت الخضراء بواسطة الكربون المنشط. من أجل توضيح عملية الامتزاز أجريت تجارب على دفعات لدراسة تأثير معاملات التشغيل على عملية الامتزاز مثل: زمن التوازن ، ودرجة الحموضة ، وجرعة الممتزات ودرجة الحرارة والتركيز الاولي للصبغة. اظهرت النتائج التجريبية أن امتصاص صبغة الملكيت الخضراء بالكربون المنشط يعتمد على زمن التوازن عند 180 دقيقة، ودرجة الحموضة 8 من المحلول والجرعة 8 جم / لتر. لوصف توازن الامتزاز ، تم تحليل البيانات التجريبية بواسطة نماذج لانجمير ، و فرندلش وتامكين وصف التوازن بشكل مثالي بواسطة نموذج لانجمير مع معامل الارتباط 0.999. تشير قيم المعلمات الديناميكية الحرارية ΔH° ، ΔG° و ΔS° إلى أن تفاعل الامتزاز تلقائي وطارد للحرارة.

الكلمات المفتاحية

الملكيت الخضراء، الكربون المنشط، متساوي الحرارة ، وضع الدُفعات ، الأصباغ.

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Résumé

Sommaire

List des figures

List de tableaux

Introduction Générale..... 1

Chapitre I: Phénomène D'adsorption et charbon actif

I. Introduction.....	4
I.1. Généralités sur l'adsorption	4
I.1.2. Mode d'adsorption	4
I.1.2.1. Adsorption physique	4
I.1.2.2. Adsorption chimique	5
I.1.3 Isothermes d'adsorption.....	5
I.1.3.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	5
I.5. Les modèles d'isothermes d'adsorption.....	6
I.5.1. Modèle de Langmuir.....	7
I.5.2. Modèle de Freundlich	7
I.5.3. Modèle de Temkin	8
I.6. La cinétique d'adsorption.....	8
I.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	9
I.6.2. Le modèle pseudo-second-ordre	9
I.6.3. Le modèle de diffusion intra-particule.....	10
I.7. Etude des paramètres thermodynamique	10
I.7.1. Coefficient de distribution	10
I.2. Généralité sur le charbon actif	11
I.2.1. Définition	11
I.2.2. Différentes formes du charbon actif.....	11
I.2.2.1. Charbon actif granulé (CAG).....	11
I.2.2.2. Charbon Actif en Poudre (PAC)	12
I.2.2.3. Charbon actif extrudé	12

Chapitre II : Les colorants

II. Généralités sur les colorants	15
II.1. Historique des colorants	15
II.2. Définition	15
II.3. Utilisations des colorants	16
II.4. Classifications des colorants.....	16
II.4.1. Classification chimique	16

II.4.2. Classification tinctoriale	17
II.4.2.1. Colorants solubles dans l'eau	17
II.4.2.2. Colorants insolubles dans l'eau	17
II.5. Nature des colorants	17
II.6. Procédés d'élimination des colorants	18

Chapitre III: Étude expérimentale et discussion des résultats

III. Introduction	20
III.1. Vert de malachite	20
III.2. Dosage par spectrophotométrie	21
III.2.1. Loi d'absorption	21
III.2.2. Loi de BEER LAMBERT	21
III.2.3. Détermination de la courbe d'étalonnage	22
III.2.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage	22
III.3. Application de l'adsorption du Vert de Malachite	23
III.3.2. Etude de l'effet de dose	24
III.3.3. L'effet de pH	25
III.3.4. Isotherme d'adsorption du VM	26
III.3.5. Etude cinétique d'adsorption	29
III.3.6. Etude l'effet de température sur l'adsorption de vert de malachite	32
<i>Conclusion Générale</i>	34
<i>Référence</i>	35

List des figures

Figure I.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles	6
Figure I.2 : Charbon actif granulé	12
Figure I.3 : Charbon actif en poudre	12
Figure I.4 : Charbon actif extrudé	12
Figure III.1 : Structure du vert de malachite (sel d'oxalate)	20
Figure III.2 : Principe d'absorption de la lumière monochromatique par un corps absorbant	21
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de vert de malachite	22
Figure III.4 : Effet du temps sur l'adsorption de VM.....	24
Figure III.5 : Effet de la dose sur l'adsorption de VM	22
Figure III.6 : Taux d'élimination en fonction de pH	26
Figure III.7 : Isotherme d'adsorption de VM	27
Figure III.8 : Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption de VM	27
Figure III.9 : Représentation linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du VM	28
Figure III.10 : Représentation linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du VM sur le CA.....	28
Figure III.11 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour les deux concentrations (150 et 200 mg/L).....	30
Figure III.12 : Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour les deux concentrations (150 et 200 mg/L).....	30
Figure III.13 : Modèle de diffusion intra-particule pour les deux concentrations (150 et 200 mg/L).....	31
Figure III.14 : Effet de température sur le taux d'adsorption du VM.....	32
Figure III.15 : Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1000/T)$ pour l'adsorption (200 mg/L).....	33

List des Tableaux

Tableau II.1: Principaux groupes Chromophores et auxochromes	16
Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite	21
Tableau III.2: Etablissement de la courbe d'étalonnage du vert de malachite	22
Tableau III.3: Résultats de l'effet du temps de l'adsorption de Vert de Malachite par CA	23
Tableau III.4: Résultat de l'effet de dose sur l'adsorption de Vert de Malachite par CA (150 mg/L)	25
Tableau III.5: Les résultats de l'effet de pH de l'adsorption de Vert de Malachite par CA	26
Tableau III.6 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de VM sur CA	27
Tableau III.7 : Constantes Freundlich, Langmuir et Tamkin d'adsorption du VM.....	29
Tableau III.8: Etude cinétique de l'adsorption de VM pour les deux concentrations (150 et 200 mg/L).....	29
Tableau III.9: Tableau récapitulatif des constantes des modèles cinétiques.....	30
Tableau III.11 : Résultat de l'effet de température sur l'adsorption de vert de malachit à 200 mg/L	32
Tableau III.12: Paramètre thermodynamique d'adsorption du vert de malachite (200 mg/L).....	32

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants...) agricole (pesticides, engrais...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Chaque année, de grandes quantités d'eaux usées contaminées par divers colorants toxiques sont déversées dans les sources d'eau par diverses industries et constituent une menace pour les organismes aquatiques et la qualité de l'eau [1]. Aux concentrations habituelles rejetées, les colorants sont peu toxiques mais la coloration d'une eau occasionne une diminution de la pénétration de la lumière dans l'eau et une pollution visuelle [2]. Les colorants sont difficilement biodégradables et la coloration est visible pour de très faibles concentrations, parfois inférieures à 1 mg/L [3]. La coloration peut donc persister dans l'effluent après un traitement biologique, ce qui nécessite l'emploi d'un traitement tertiaire pour l'éliminer.

A titre exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants [4]. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée [5]. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix [6-8]. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé, est généralement obtenue à partir de matériaux disponibles localement tels que les matériaux naturels, les déchets agricoles et les déchets industriels [9]. Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents

colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption [10].

L'objectif de cette étude est l'adsorption du vert de malachite sur charbon actif préparé. Le présent travail est divisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre traite les phénomènes d'adsorption et des générations sur le charbon actif préparé.
- Le deuxième chapitre nous donnons quelques rappels sur les colorants.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude cinétique et de l'adsorption du vert de malachite sur le charbon actif utilisé.

Chapitre I :

Phénomène D'adsorption et charbon actif

I. Introduction

L'adsorption est une technique efficace de séparation des mélanges gazeux ou liquides dont les constituants sont différents par leur structure chimique, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés comme les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [11].

I.1. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant [12].

I.1.2. Mode d'adsorption [13]

Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et le fluide adsorbable et conduisent traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.1.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles (de l'ordre de 20 kJ/mole du type : forces de Van der Waals et électrostatiques) [14]. Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante. Elle se produit aussi à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température. En physisorption, la structure des molécules adsorbées ne subit aucune modification notable par rapport à l'état liquide ou gazeux.

L'adsorption physique sur les solides est fréquemment mise en œuvre pour la purification des gaz ou la séparation des solutés d'avec les solvants [14]. C'est enfin la seule méthode dont on dispose pour mesurer avec exactitude la surface d'un solide poreux ou pulvérulent, en l'occurrence les catalyseurs et les pigments.

I.1.2.2. Adsorption chimique

L'autre catégorie : est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées [15]. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [16] par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 kJ/mol [15].

I.1.3 Isothermes d'adsorption

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases [17]. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires. L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique [17]. Il rend compte de la relation entre la quantité de soluté retenue par le solide (q_e) et la concentration en équilibre en soluté (C_e) dans la phase liquide. La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. Donc l'isotherme d'adsorption est la courbe liant, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques ($q_e = f(C_e)$), que l'on nomme isothermes, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en batch [16].

I.1.3.1 Classification des isothermes d'adsorption

Généralement on observe l'un des quatre grands types d'isothermes C (partition Constante), L (Langmuir), H (Haute affinité) et S (Sigmoide), suivant la classification de Giles [18] (figure I.14) :

- **Classe L** : Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles [19].

- **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 Waal, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les une contre les autres [20].

- **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 [19].

- **Classe C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier [21]. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption [22].

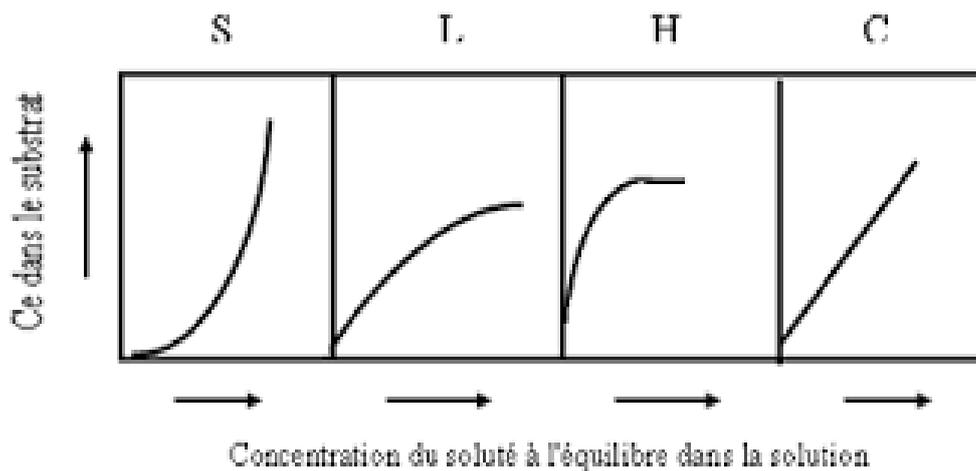


Figure I.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [18].

I.5. Les modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse, mais seuls les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués [23].

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse [23].

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg/L) dans la solution et à la température constante [24].

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation suivante [23]:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \dots \dots \dots (1)$$

Avec:

q_e : La quantité adsorbée par unité de masse du solide (mg/g) ;

C_0 : Concentration initiale du soluté en (mg/L) ;

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L) ;

V : Volume de la solution (L) ;

M : Masse du solide (g).

I.5.1. Modèle de Langmuir

Langmuir [25] est un modèle d'adsorption monocouche très simple. C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse [23]. Il est le plus souvent formulé par la relation suivante:

$$q_e = \frac{K_L \times b \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)} \dots \dots \dots (2)$$

Où:

q_e : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g);

K_L : Constante correspondant à l'énergie d'adsorption;

b : Capacité maximale d'adsorption (mg/g);

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

Cette isotherme peut être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou plusieurs sites d'adsorption.

L'ajustement des points expérimentaux avec une relation de type Langmuir ne signifie forcément pas que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites [23]. Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité d'adsorption maximale d'une surface donnée pour une espèce [26].

La linéarisation de l'équation de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times b} + \frac{C_e}{b} \dots \dots \dots (3)$$

I.5.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été introduite en (1926) [27]. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption [23] entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat [28]. Elle se présente sous la forme suivante :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \dots\dots\dots(4)$$

Avec:

q_e : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre ;

K_F : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption ;

n : paramètre énergétique de Freundlich ;

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [24]:

$$\text{Ln}q_e = \frac{1}{n} \text{Ln}C_e + \text{Ln}K_F \dots\dots\dots(5)$$

I.5.3. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [29].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante [29]:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \times \text{Ln}(K_T \times C_e) \dots\dots\dots(6)$$

Sous sa forme linéaire

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \dots\dots\dots(7)$$

Avec : $B_T = \frac{R \times T}{b_T}$

Où:

q_e : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g),

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L),

R : constante universelle des gaz parfaits (J. mol⁻¹. K⁻¹),

T : température absolue (K),

b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol⁻¹. g. mg⁻¹),

K_T : constant d'équilibre (L. mg⁻¹).

I.6. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbât [30]. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu. Il a été montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [31]. On va présenter trois modèles cinétiques les plus importants pour interpréter des données empiriques pour les résultats d'adsorption obtenus à partir de charbon actif.

I.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [32]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (8)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots (9)$$

Où:

k_1 : Constante de vitesse de réaction du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

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

t: Temps de contact en (min).

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [33].

I.6.2. Le modèle pseudo-second-ordre

Le modèle pseudo-second-ordre est donné par l'expression suivante [33]:

$$\dots \dots \dots (10) \frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots (11)$$

Où:

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre en (mg/g.min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [34].

I.6.3. Le modèle de diffusion intra-particule

Ce modèle est décrit par une équation de Weber et Morris [35] suivante :

$$q_t = k_{int} \times \sqrt{t} + C \dots \dots \dots (12)$$

Avec :

q_t : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t

t : le temps de contact en minutes

C : constante qui fournit une indication de l'épaisseur de la couche limite.

k_{int} : constante de vitesse de diffusion dans les pores.

Particulaire.

I.7. Etude des paramètres thermodynamique

I.7.1. Coefficient de distribution

Ce coefficient est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant [11] et se traduit par l'expression suivante [23]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \dots \dots \dots (13)$$

Avec:

K_d : Coefficient de distribution ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/g).

La forme linéaire est :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots \dots \dots (14)$$

Où:

ΔG : Energie libre (kJ/mole) ;

ΔH : Enthalpie (kJ/mole) ;

ΔS : Entropie (J/mole.K) ;

R: Constante de gaz parfaits (J/mol.K) ;

T: Température en Kelvin (K).

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(15)$$

I.2. Généralité sur le charbon actif

Les charbons actifs sont d'origines végétales, minérales et animales. Ils ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle et agricole de l'homme. Les charbons actifs ont un pouvoir adsorbant très élevé et ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération des solvants volatiles, la fixation des colorants et le traitement des gaz.

I.2.1. Définition

Le charbon actif (CA) est constitué d'un matériau carboné essentiellement amorphe, doté d'une porosité très développée avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface. Il est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale carbonisé, puis activé [36]. Le charbon actif a tout d'abord été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables des mauvais goûts et odeurs, ainsi que les couleurs. Avec l'accroissement de la pollution son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants tels que les hydrocarbures, les pesticides et même certains métaux lourds [37].

I.2.2. Différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée [38].

I.2.2.1. Charbon actif granulé (CAG)

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

préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau [39].



Figure I.2 : Charbon actif granulé [40].

I.2.2.2. Charbon Actif en Poudre (PAC)

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide [41].



Figure I.3 : Charbon actif en poudre [42].

I.2.2.3. Charbon actif extrudé

Les charbons actifs extrudés (figure I.4) sont de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. Ils sont principalement utilisés pour des applications en phase gazeuse à cause de leur faible perte de charge, de leur grande résistance mécanique et de leur faible teneur en poussières [38].



Figure I.4 : Charbon actif extrudé [38].

Chapitre II :

Les colorants

II. Généralités sur les colorants

II.1. Historique des colorants

Jusqu'à la fin du XIX siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'élément naturel. Les premiers colorants connus sont:

- Pigments minéraux (oxydes de fer pour les jaunes, oxydes de manganèse pour les bruns).
- Colorants d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens (exemples de plantes naturelles permettant de fabriquer des colorants: la garance donne une coloration jaune, le henné dont les feuilles contiennent un colorant rouge, le lichen végétal, le quercitron produit des teintes jaunes, les cochenilles pour les colorants rouges).
- Colorants d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou de mollusques comme la pourpre

Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé la dizaine, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires [43].

Le premier colorant de synthèse a été obtenu par william Henry perkin en 1856 en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria [44], découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) [30]. Les colorants synthétiques sont des produits chimiques provenant de la synthèse industrielle du goudron et du pétrole que les chimistes mirent au point en étudiant la composition des meilleurs colorants végétaux. Le grand intérêt des colorants synthétiques est qu'il est possible, à partir des colorants primaires, d'obtenir une gamme très étendue de coloris [43].

II.2. Définition

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifique, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude d'être fixée sur un support tel qu'un textile [45].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes Chromophores et Auxochromes (tableau II.1) [43].

Tableau II.1: Principaux groupes Chromophores et auxochromes [44]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Dim éthylamino (-(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (> (C=S)	Groupements donneurs d'électrons

II.3. Utilisations des colorants [45]

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

- Textiles 60% ;
- Papiers 10% ;
- Matières plastiques et élastomères 10% ;
- Cuirs et fourrures 3% ;

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie.

II.4. Classifications des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries, sont basés sur la structure chimique des colorants et sur les méthodes d'application aux différentes substrats (textiles, papiers, cuirs, matières plastiques,.. etc) [43].

II.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes:

- Colorants anthraquinoniques ;
- Colorants azoïques ;
- Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane ;
- Colorants indigoïdes ;
- Colorants nitrés et nitrosés ;
- Colorants phtalocyanines ;
- Colorants polyméthiniques.

II.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

II.4.2.1. Colorants solubles dans l'eau

- Colorants acides ou anioniques.
- Colorants basiques ou cationiques.
- Colorants à complexe métallique.
- Colorants à mordant.
- Colorants de cuve.
- Colorants directs.

II.4.2.2. Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, exemple: colorants de cuve, colorants au soufre, colorants d'oxydation [46].

II.5. Nature des colorants

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation [47]. Il existe deux types de colorants:

- **Colorants naturels:** Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau.

- **Colorants synthétiques** : Les colorants synthétiques ont progressivement supplanté les colorants naturels. La Mauvéine, le premier colorant de synthèse a été découvert, par hasard, par le chimiste Britannique W.H. Perkin en 1856 [48]. Obtenue à partir de l'aniline tirée du goudron de houille par action de l'acide sulfurique en présence de bichromate de potassium, elle teint la soie en violet [49].

II.6. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années [50]. Dans notre étude on s'intéresse par un procédé très important qui est le phénomène d'adsorption.

Chapitre III :
Étude expérimentale et discussion des
résultats

III. Introduction

Pour étudier l'adsorption de vert de malachite sur un charbon actif nous avons fait une série d'expérience à savoir : l'étude des paramètres influençant l'adsorption (l'effet de temps de contact, l'effet de la dose, l'effet de pH, l'effet de température), l'étude des isothermes et l'étude cinétique.

III.1. Vert de malachite

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert [51]. Le nom de Vert de Malachite provient du nom du carbonate minéral, la Malachite. Il est employé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques. Cependant, en 1992, au Canada, on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II [52]. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie [28]. Cependant, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture [28]. Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du vert de malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré en chimie [14]. Le vert de malachite possède deux zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique [51].

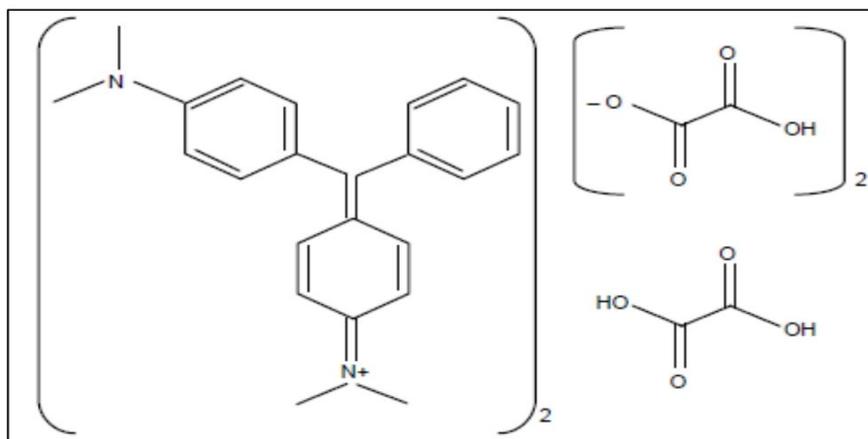


Figure III.1: Structure du vert de malachite (sel d'oxalate) [52].

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite [52].

<i>Formule brute</i>		<i>Propriétés physiques</i>	
Nom	$C_{50}H_{52}N_4O_8.C_2H_2O_4$	Masse molaire	926,39 g/mol
Numéro		pK _a	6,9
CAS	[2437-29-8]	Solubilité	110 g/L H ₂ O (24 °C forme oxalate)
Apparence	Cristaux verts foncés	λ max (nm)	615

III.2. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance et est non destructive vis-à-vis de l'échantillon: elle s'applique à un très grand nombre de dosages.

III.2.1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolets et visibles [23].

III.2.2. Loi de BEER LAMBERT

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur ℓ de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve [53].

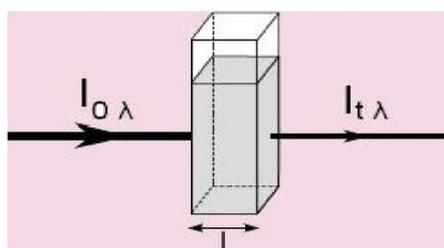


Figure III.2: Principe d'absorption de la lumière monochromatique par un corps absorbant.

La loi de Beer Lambert s'exprime sous la forme suivante

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon \times l \times C \dots \dots \dots (16)$$

Avec:

T: facteur de transmission ou transmittance.

A: absorbance ou densité optique.

C: concentration massique du composé dosé.

I, I₀: intensité du faisceau émergent et incident.

ϵ : coefficient spécifique d'absorbance

ℓ : épaisseur de la cuve.

III.2.3. Détermination de la courbe d'étalonnage

Préparation des solutions mères (SM) : Une solution mère a été préparé en pesant 1g de colorant vert de malachite a dissout dans une fiole de 1000 mL, et on a complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, la concentration correspondante est de 1000 mg/L.

Préparation des solutions filles : A partir de la solution SM, des étalons avec des concentrations allant de 1 à 7 mg/L ont été préparés.

III.2.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Chaque étalon a été analysé dans le domaine du visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 615 nm, déterminée par balayage.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2, et représentés graphiquement sur la figure III.3.

Tableau III.2: Etablissement de la courbe d'étalonnage du vert de malachite

C (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	7
Abs	0	0,134	0,288	0,471	0,605	0,794	0,964	1,15

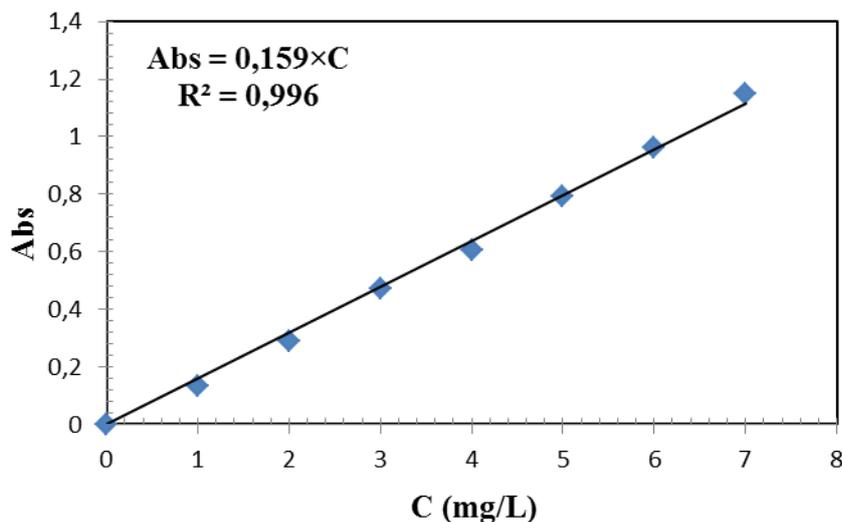


Figure III.3: Courbe d'étalonnage de vert de malachite

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de régression égale à $R^2 = 0,996$ représentant un bon ajustement linéaire. L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du vert de malachite $Abs = 0,159 \times C$. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

III.3. Application de l'adsorption du Vert de Malachite

III.3.1. Effet du temps d'équilibre

Afin d'étudier le temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption nous avons préparé une solution de concentration de 100 et 150 mg/L.

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 0,1 g de charbon actif et 25 mL de solution de colorant Vert de Malachite. L'ensemble est agité à des temps d'agitation de 30; 45; 60; 120; 180 ; 240 ; 300 et 360 minutes, puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 615 nm.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.3, et représenté graphiquement sur la figure III.4.

Tableau III.3: Résultats de l'effet du temps de l'adsorption de Vert de Malachite par CA

temps (min)	Taux d'élimination (%) (100 mg/L)	Taux d'élimination (%) (150 mg/L)
0	0,00	0,00
30	36,84	29,57
45	49,69	34,00
60	56,52	37,59
120	55,51	44,36
180	53,76	47,28
240	55,89	50,38
300	52,69	49,54
360	52,13	44,28

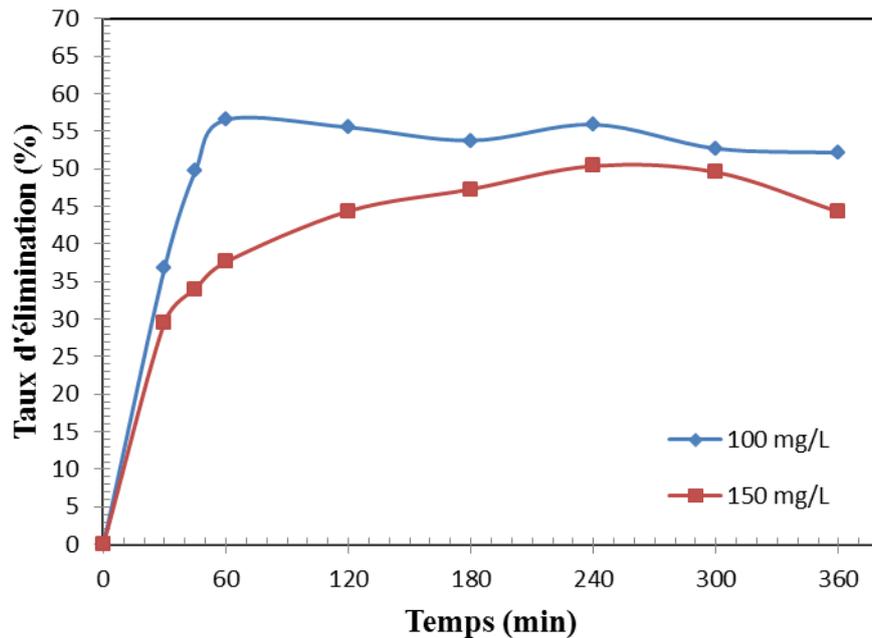


Figure III.4: Effet du temps sur l'adsorption de VM

On constate d'après la figure III.4 que le taux d'adsorption de VM augmente avec le temps jusqu'à atteindre la saturation, on observe une stabilité pour les deux concentrations 100 et 150 mg/L à partir de 180 minutes, qui est le temps d'équilibre de l'adsorption. En fait, l'augmentation de la concentration induit l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration, donc l'augmentation de la diffusion des molécules de colorant en solution à travers la surface de l'adsorbant [54]. Toutes les expériences d'adsorption seront faites pour un temps de contact adsorbant adsorbé de 180 minutes, temps d'agitation sont suffisantes pour ce système adsorbant adsorbé.

III.3.2. Etude de l'effet de dose

On introduit dans une série de béchers contenant successivement des masses de 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 ; 0.25 et 0,3 gramme de notre charbon actif et 25 mL de concentration 150 mg/L de la solution de Vert de Malachite, l'ensemble est agité pendant 180 min puis centrifuger et analyse. Les résultats de ses mesures sont regroupés dans le tableau III.4, et représentés graphiquement sur la figure III.5.

Tableau III.4: Résultat de l'effet de dose sur l'adsorption de Vert de Malachite par CA (150 mg/L)

Dose (g/L)	C _e (mg/L)	Taux d'élimination (%)
2	114,03	23,977
4	79,07	47,285
6	72,68	51,546
8	37,59	74,937
10	32,58	78,279
12	28,26	81,161

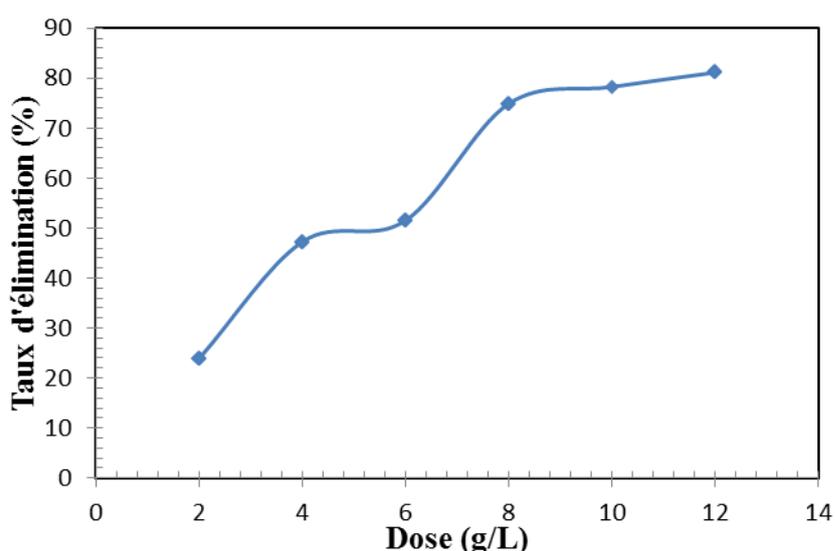


Figure III.5: Effet de la dose sur l'adsorption de VM.

La figure III.5 montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant jusqu'à atteindre un palier d'équilibre. La dose optimale pour l'adsorption du colorant étudié 8 g/L, par conséquent nous allons prendre cette dose pour toutes les expériences d'adsorptions. Ce comportement est dû aux sites d'adsorption qui augmentent avec la masse de l'adsorbant et qui, par conséquent, épuisent d'avantage la solution adsorbé dont la concentration initiale est fixe [55].

III.3.3. L'effet de pH

Le pH de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération pendant une étude d'adsorption [55, 56].

Aussi dans une séries de béchers, on a introduit successivement 25 mL de la solution de Vert de Malachite de concentration 150 mg/L au quelle on a ajouté une masse de 0,2 g de charbon actif, et on ajusté le pH initial de la solution de Vert de Malachite. En utilisant les deux solutions NaOH (0,1N) et HCl (0,1N) pour les différentes valeurs de pH étudiés.

Les résultats de l'adsorption du VM en fonction de pH sont représentés dans le tableau II.5 et représentés graphiquement sur la figure II.6.

Tableau III.5: Les résultats de l'effet de pH de l'adsorption de Vert de Malachite par CA

pH	C _e (mg/L)	Taux d'élimination (%)
2,02	110,15	26,57
3,8	56,58	62,28
6,02	1,13	99,24
8,08	0,66	99,56
10	0,65	99,57

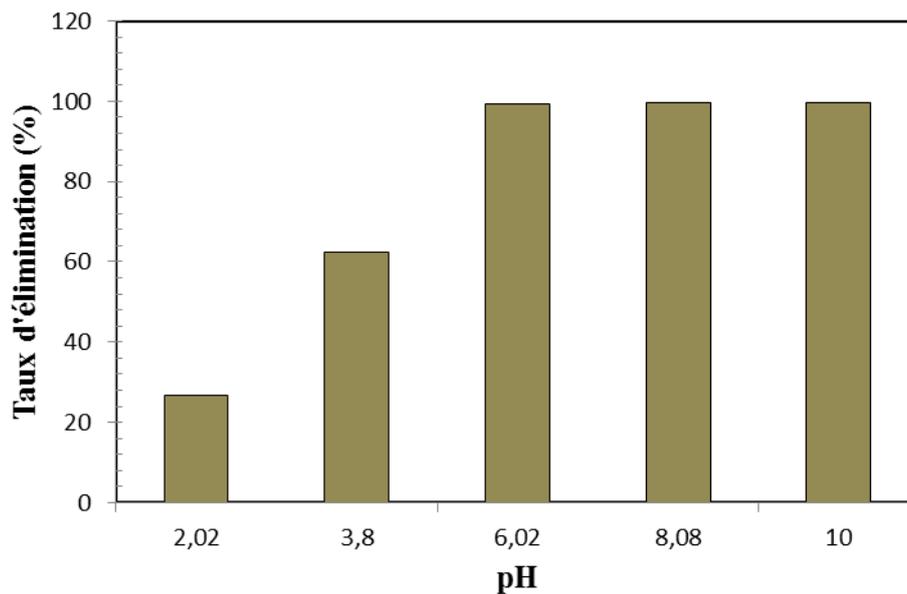


Figure III.6: Taux d'élimination en fonction de pH

D'après la figure III.6, on constate que pour ce polluant, le meilleur taux d'élimination est obtenu d'une manière générale à pH acide, et que le taux d'élimination atteint son maximum à un pH égal à 8 pour le Vert de Malachite.

III.3.4. Isotherme d'adsorption du VM

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre adsorbant, adsorbat.

Dans une série de béchers on a introduit successivement 0,2 g de charbon actif avec 25 mL de VM de concentration initiale C₀ allant de 150 à 1200 (mg /L), le mélange est agité pendant un temps de contact de 3 heures, puis centrifuger et analysé. La quantité adsorbée (q_e) est déterminée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m \times 1000} \dots\dots\dots(17)$$

Les valeurs de cette étude sont récapitulées dans le tableau III.6, et représentées graphiquement sur la figure III.7.

Tableau III.6 : Résultats de l'isotherme d'adsorption de VM sur CA

C_0	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
150	0,664	18,67
300	0,777	37,40
450	0,620	56,17
600	1,002	74,87
700	0,313	87,46
750	0,219	93,72
950	3,120	118,36
1000	3,252	124,59
1100	32,425	133,45
1200	132,519	133,43

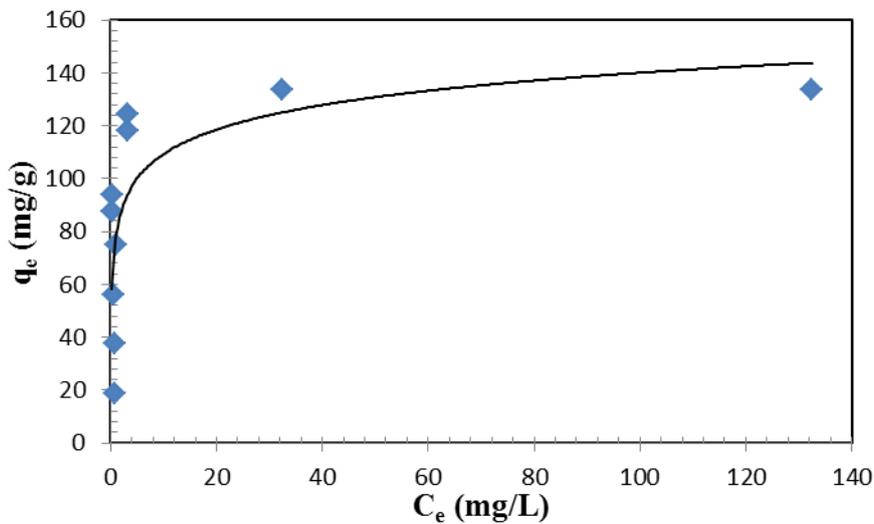


Figure III.7: Isotherme d'adsorption de VM

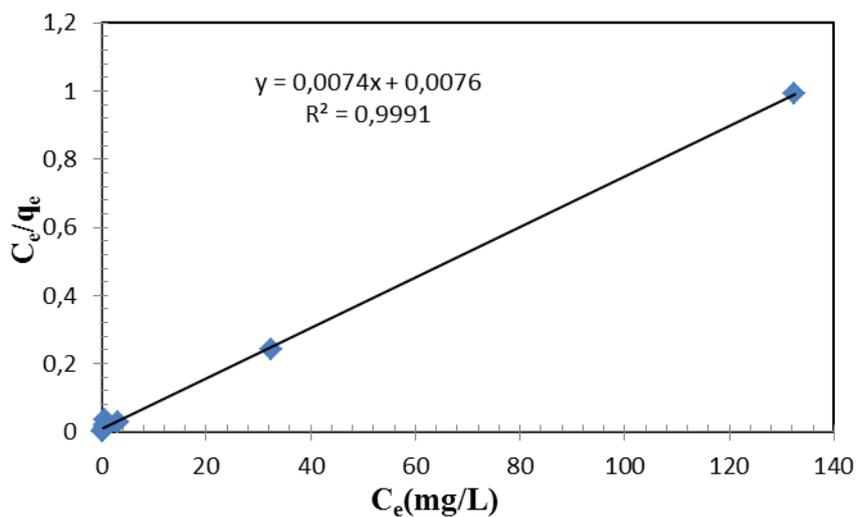


Figure III.8: Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption de VM.

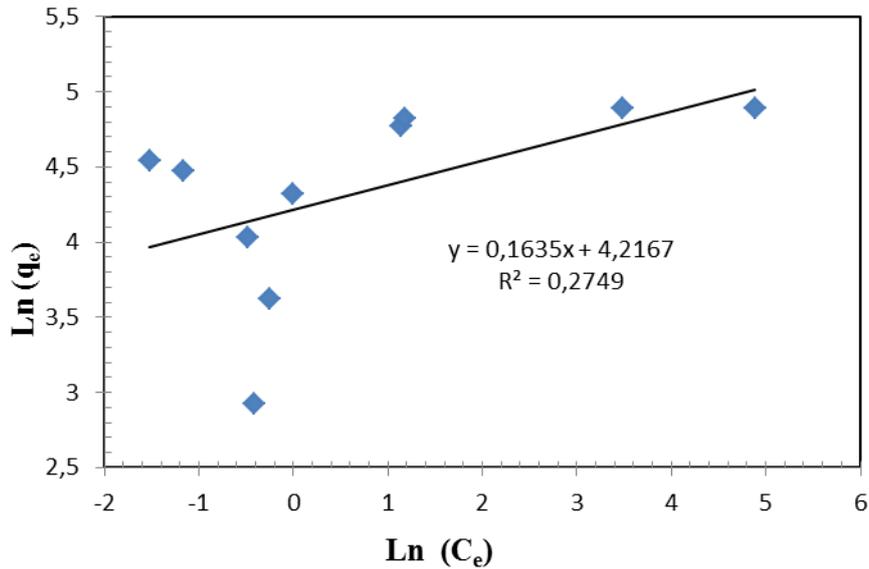


Figure III.9: Représentation linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du VM.

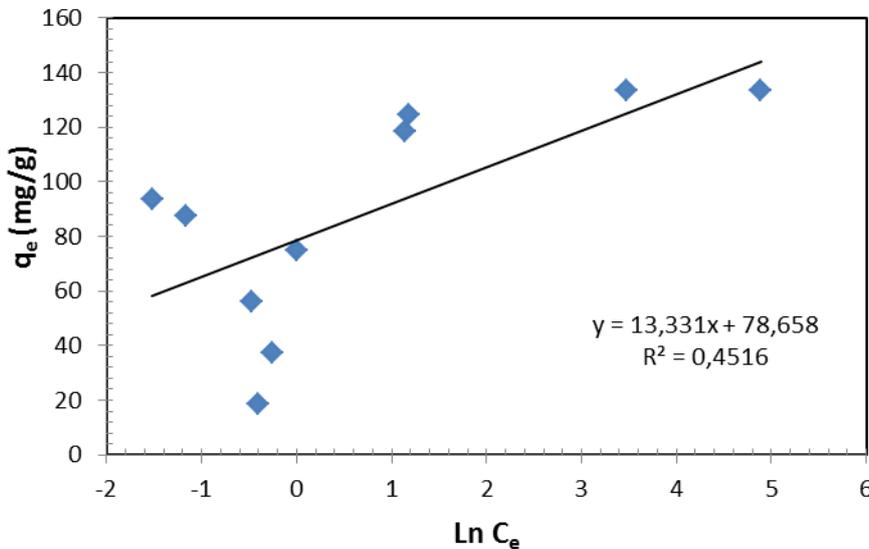


Figure III.10: Représentation linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du VM sur le CA

La courbe d'isotherme d'adsorption de VM (figure III.7) montre une augmentation de la quantité de colorant adsorbé avec la concentration à l'équilibre. La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Elle croît ensuite progressivement jusqu'à atteindre un palier l'équilibre. D'après la figure III.7 précédente, on remarque que l'isotherme est de type L (selon la classification de Giles et al) [18], Il indique que l'adsorption se fait sur une surface homogène portant des sites actifs énergétiquement équivalents, chaque site porte un nombre égal de molécules sans qu'il y ait d'interaction entre elles .

Les résultats de la modélisation sont regroupés dans le tableau (III.7) et représentés sur les figures (III.8, 9 et 10). À partir des résultats obtenus, après la modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich et Temkin), on observe que le coefficient de corrélation de Langmuir est le meilleur (0,9991) pour l'isotherme d'adsorption de VM (tableau III.7), la valeur de la capacité d'adsorption maximale calculée est de 135,14 mg/g est proche de la valeur déterminée expérimentalement $q_{e,exp}$ (133,45 mg/g).

Tableau III.7 : Constantes Freundlich, Langmuir et Tamkin d'adsorption du VM

<i>Modèle de Langmuir</i>			<i>Modèle de Freundlich</i>			<i>Modèle de Temkin</i>		
b (mg/g)	K_L	R^2	K_F	1/n	R^2	B_T	K_T	R^2
135,14	0,9737	0,9991	67,809	0,1635	0,2749	12,331	589,3	0,4516

III.3.5. Etude cinétique d'adsorption

Pour faire une étude cinétique de l'adsorption de VM, nous avons faits des expériences en variant le temps d'agitation. Dans une série des béchers nous avons introduit 25 mL de solution du vert de malachite et nous avons ajouté 0,2 g d'adsorbant, l'ensemble est agité à des temps de 30; 60; 90; 120; 150 et 180 minutes puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie.

Tableau III.8: Etude cinétique de l'adsorption de VM pour les deux concentrations (150 et 200 mg/L)

Temps (min)	150 mg/L		150 mg/L	
	C_e (mg/L)	q_t (mg/g)	C_e (mg/L)	q_t (mg/g)
30	80,984	17,25	115,288	21,18
60	62,478	21,88	72,638	31,84
90	54,813	23,80	63,458	34,13
120	56,863	23,28	59,893	35,03
150	55,971	23,51	52,674	36,83
180	50,178	24,95	47,415	38,15

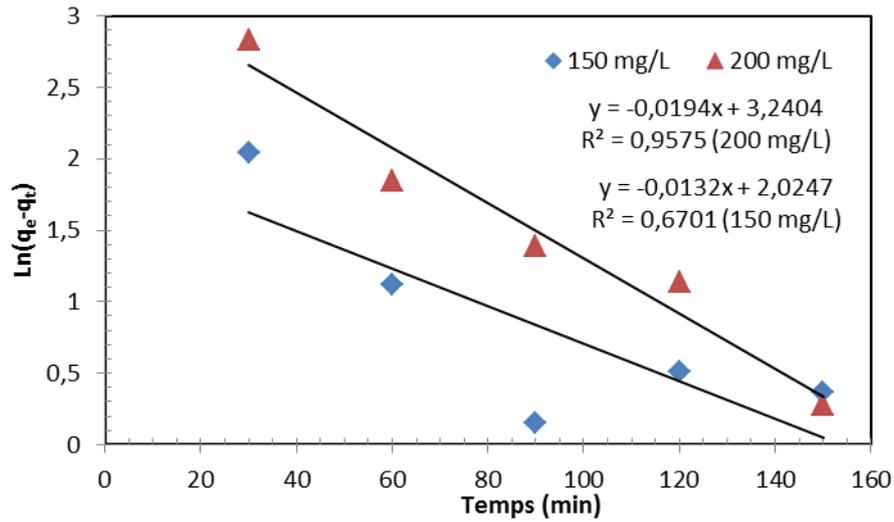


Figure III.11: Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour les deux concentrations (150 et 200 mg/L).

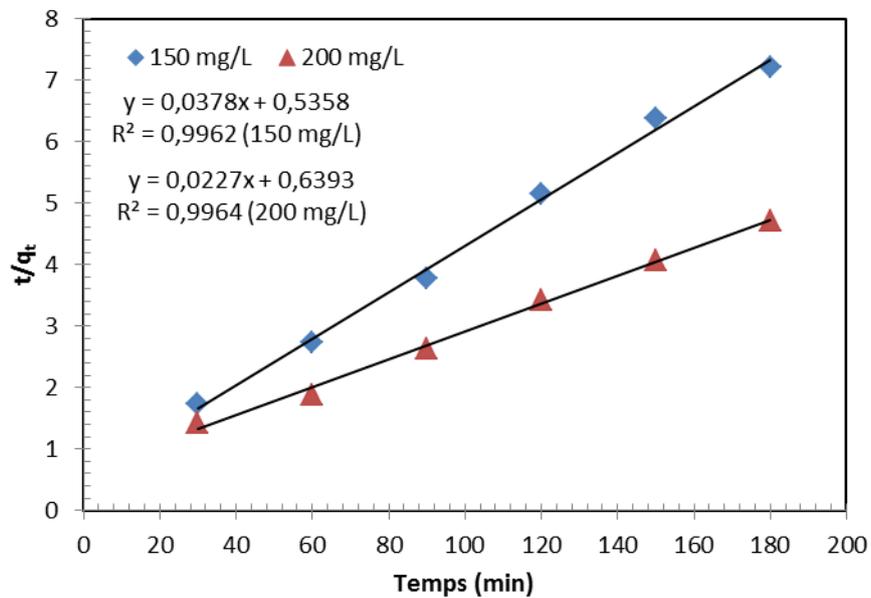


Figure III.12: Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour les deux concentrations (150 et 200 mg/L).

Tableau III.9: Tableau récapitulatif des constantes des modèles cinétiques

C ₀ (mg/L)	q _e exp (mg/g)	pseudo premier ordre			pseudo deuxième ordre			diffusion intra-particule		
		q _e cal (mg/g)	k ₁	R ²	q _e cal (mg/g)	k ₂	R ²	k _{int}	C	R ²
150	24,96	1,0133	2,0247	0,6701	26,46	1162,10	0,9962	1,6519	8,4724	0,975
200	38,15	1,0196	3,2404	0,9575	44,05	2276,11	0,9964	3,3041	4,0391	0,9231

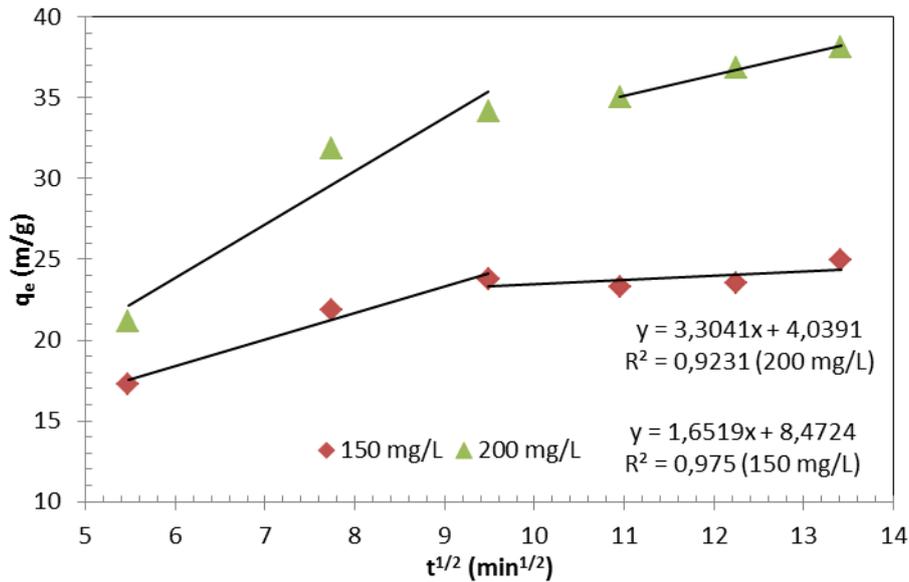


Figure III.13: Modèle de diffusion intra-particule pour les deux concentrations (150 et 200 mg/L).

D'après les résultats illustrés dans les figures (III.11 et III.12), nous constatons que les équations de Pseudo-premier-ordre sont non linéaires, et les équations de Pseudo-deuxième-ordre sont linéaires pour les deux concentrations (150 et 200 mg/L).

D'après la figure III.11, on remarque que les courbes ne sont pas linéaires, les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont faibles et les écarts entre les valeurs de $(q_{e, \text{exp}})$ et $(q_{e, \text{cal}})$ sont très élevés. Ceci nous permet de conclure que la cinétique du VM sur CA ne suit pas le modèle de pseudo premier ordre.

Les résultats représentés sur le Tableau III.9 déterminer les coefficients de corrélations (R^2) des modèles de pseudo deuxième ordre présentent des coefficients de corrélations (R^2) supérieur à 0,99 pour les deux concentrations initiales du VM ont plus si on compare les valeurs théoriques et expérimentales des quantités adsorbées de pseudo-deuxième-ordre, on peut dire que la cinétique d'adsorption du VM par charbon actif suit le modèle cinétique de pseudo-second-ordre.

D'après la figure III.13, on remarque qu'il y a deux étapes différentes. La première partie de la courbe est qui est la première étape représente la diffusion des molécules dans le solide.

Généralement, c'est l'étape la plus longue. La deuxième étape représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction. Si la diffusion intra-particulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. Ce n'est pas ce cas-là que nous observons sur la figure III.13, alors on peut dire que la diffusion intra-particulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption du VM sur le CA.

III.3.6. Etude l'effet de température sur l'adsorption de vert de malachite

Pour étudier l'effet de la température sur d'adsorption du colorant étudié, nous avons choisi les températures suivantes 25, 30, 35 et 40 °C. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Dans des flacons contenant 25 mL de solution de vert de malachite de concentration 200 mg/L, puis 0,2 g de l'adsorbant et régler le pH=8, le flacon de la concentration de 200 mg/L placés à des températures 25, 35, 40 et 45 °C dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température, chaque flacon est agité pendant 180 min puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie. Les résultats de ces mesures sont dans le tableau III.11 et représenté sur les figure III.14 et 15.

Tableau III.11 : Résultat de l'effet de température sur l'adsorption de vert de malachit à 200 mg/L.

Température (K)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	Taux d'élimination (%)	K _d
298	58,741	35,31	70,63	2,4048
303	69,549	32,61	65,22	1,8757
308	75,345	31,16	62,33	1,6545
313	78,321	30,42	60,84	1,5536

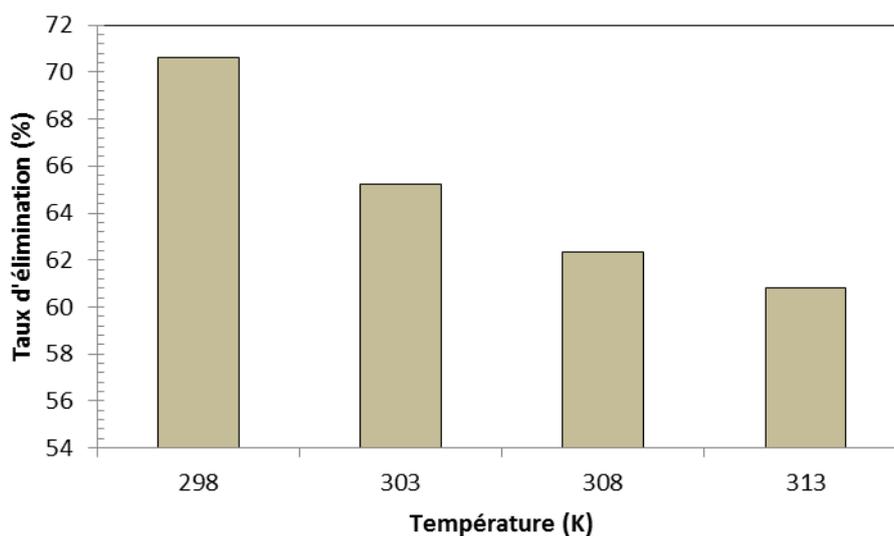


Figure III.14 : Effet de température sur le taux d'adsorption du VM.

Tableau III.12: Paramètre thermodynamique d'adsorption du vert de malachite (200 mg/L)

ΔG (kJ/mol)				ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
298 K	303 K	308 K	313 K		
-2,174	-1,584	-1,289	-1,146	-22,36	-0,068

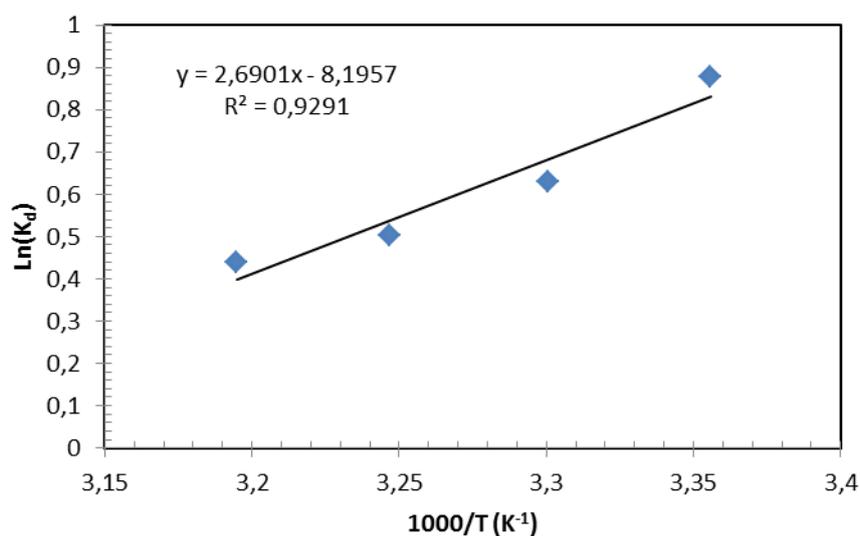


Figure III.15 : Evolution de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $(1000/T)$ pour l'adsorption (200 mg/L).

D'après les résultats de la figure III.14 montre que le taux d'élimination du VM sur le charbon actif diminue lorsqu'on augmente la température. En effet, les pourcentages d'éliminations du VM passent de 70,63 à 60,84 % quand on augmente la température de 25 à 40°C. Cela indique que le procédé est exothermique. Ce résultat peut être expliqué par l'étude thermodynamique qui confirmera cette première approche.

Selon les résultats du tableau III.12, on constate que la valeur négative de l'enthalpie standard ($\Delta H < 0$) ce qui indique que le processus est exothermique. Les valeurs de l'entropie sont négatives ($\Delta S < 0$). Cela indique que le désordre à l'interface solide-liquide diminue. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard ($\Delta G < 0$) confirme la nature spontanée du processus d'adsorption et favorable.

Conclusion Générale

Grâce à notre étude appliquée dans le laboratoire, nous avons constaté que le charbon actif est efficace et considéré comme l'un des meilleurs adsorbants dans le domaine de la lutte contre la pollution de l'eau. L'étude a inclus plusieurs effets variables sur le charbon actif et la substance adsorbée qui est le vert de malachite, afin de déterminer les meilleurs résultats et les plus idéaux pour l'adsorption complète et pour la purification de l'eau contaminée en colorants. Les résultats de ces effets sont:

- Le temps de contact pour une adsorption le plus complet est de 180 minutes ;
- La dose idéale du charbon actif pour une meilleure adsorption est 8 g/L ;
- L'influence du pH, les résultats étaient meilleurs pour un pH = 8.

Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation cinétique et celle de l'isotherme, pour connaître les meilleurs modèles qui étaient :

- pour le modèle pseudo-second ordre a été le meilleur pour la modélisation cinétique ;
- pour l'isotherme c'était le modèle de Langmuir et la capacité d'adsorption maximale est de 135,14 mg/g ;
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) révèlent que la réaction d'adsorption est spontanée et exothermique.

Références

- [1] M. Ahmad, R. T. Bachmann, M. A. Khan, R. G. Edyvean, U. Farooq, and M. M. Athar, "Dye removal using carbonized biomass, isotherm and kinetic studies," *D. W. T.*, vol. 53, no. 8, pp. 2289-2298, 2015.
- [2] S. Belaid, "Fixation d'un colorant sur une colonne d'adsorption garni de charbon actif granulé," Mémoire Master Analyse Spectrale en Chimie, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2014.
- [3] P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, and E. Upatham, "Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*)," *Env. Pol.*, vol. 125, no. 3, pp. 385-392, 2003.
- [4] A. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, and A. Yaacoubi, "Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi," (in Fr), *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 23, no. 4, pp. 375-388, 2010.
- [5] H. Sadki, K. Ziat, and M. Saidi, "Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution)," *J. Mater. Env. Sci*, vol. 5, pp. 2060-2065, 2014.
- [6] M. J. Ahmed and S. K. Dhedan, "Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons," *Fluid. Ph. Equilibria.*, vol. 317, pp. 9-14, 2012.
- [7] Z. E. A. Ghodbane, C. Ghorab, and G. Mecheri, "Etude cinétique de l'adsorption des colorants de synthèse sur un charbon actif," 2020.
- [8] B. Boubidi, M. Chibane, and A. Bendada, "Adsorption D'un Colorant (Bleu De Methylene) En Solution A Queuse, Sur Des Bioadsorbants Issus De Déchets Agricoles (Ecorces D'orange– Noyaux De Dattes)," 2021.
- [9] M. Auta and B. Hameed, "Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye," *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 2, pp. 502-509, 2011.
- [10] A. MEDEKHEL, "Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif," *Mémoire de MASTER Université echahid hamma lakhdar-el oued*, 2018.
- [11] L.-M. Sun and F. Meunier, "Adsorption: aspects théoriques," *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau*, vol. 2, no. J2730, 2003.
- [12] W. Kachkouch and I. Tebib, "Étude de l'adsorption de dodecylamine sur le quartz," Mémoire de master en Chimie Analytique, Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi 2020.
- [13] G. Rytwo and E. Ruiz-Hitzky, "Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 71, no. 3, pp. 751-759, 2003.
- [14] S. A. Gnaoui, "Séparation de Vert Malachite à partir de Solution Aqueuse par des Argiles Modifiées," Mémoire de Magister en Genie des Matériaux, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [15] G. Derafa, "Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques," Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Setif 1, 2014.
- [16] C. Jean and S. Guy, *Cours pratique de mécanique des sols . 1 . Plasticité et calcul des tassements*, 3eme édition ed. Paris, Dunod, 1985.
- [17] N. Boualla and A. Benziane, "Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran," *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*, vol. 7, no. 2, 2011.
- [18] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *J. Coll. Int. Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 755-765, 1974/06/01/1974.

- [19] O. Chabbout and S. Hafsi, "Etude de l'adsorption d'une amine sur le quartz," 2013.
- [20] F. L. Slejko, *Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application*. M. Dekker New York, 1985.
- [21] A. Khoualdi and A. A. Medjani, "Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile," 2016.
- [22] M. Belmouden, "Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques (cas des acides benzenepolycarboxyliques et des herbicides phenoxyalcanoïques) sur plusieurs supports: charbons actifs et sols," *Dessertation, Ibn Zohr University*, 2000.
- [23] F. Z. Zltouni and Z. Benchaâ, "étude de fixation de colorants de l'industrie textile par un charbon actif préparé," Mémoire de Master Environnement, Université des Sciences et Technologies de Mostaganem, 2019.
- [24] L. Naidja, "Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption," 2010.
- [25] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids," *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 2221-2295, 1916.
- [26] H. Zerouali and H. Bessha, "Elimination de deux colorants par une bentonite modifiée", Mémoire de fin d'étude, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2009.
- [27] H. Freundlich, "Über die adsorption in lösungen," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 57, pp. 384-470, 1906.
- [28] K. BAZINE and B. ACHOUR, "Elimination de composés phénoliques et vert malachite par adsorption sur des billes d'alginate/charbon actif," 2021, جامعة غرداية.
- [29] M. I. Temkin and V. Pyzhev, "Kinetic of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst," *Acta Phy. Chem, URSS*, vol. 12, pp. 327-356, 1940.
- [30] T. BOUAZIZ, "Adsorption de colorant anionique «méthylorange» sur un biosorbant (coquille d'amande)," Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2019.
- [31] M. Stolte and M. Vieth, "Fondement histopathologique des modifications de la muqueuse oesophagienne. Ce que l'endoscopiste peut (et doit) voir," *Acta endoscopica*, vol. 31, no. 2, pp. 125-129, 2001.
- [32] K. V. Kumar, "Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon," *J. Haz. Mat.*, vol. 137, no. 3, pp. 1538-1544, 2006.
- [33] O. Joseph, "Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués," INSA LYON, 2009.
- [34] Y.-S. Ho and G. McKay, "Sorption of dye from aqueous solution by peat," *Chem. Eng. J.*, vol. 70, no. 2, pp. 115-124, 1998.
- [35] W. J. Weber Jr and J. C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution," *J. San. Eng. Div.*, vol. 89, no. 2, pp. 31-59, 1963.
- [36] S. Bashkova, F. S. Baker, X. Wu, T. R. Armstrong, and V. Schwartz, "Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen," *Carbon*, vol. 45, no. 6, pp. 1354-1363, 2007.
- [37] L. Robert, "Généralités sur l'adsorption," p. J2780-2040, 1997.
- [38] A. OULADSLIMANE and L. NESSIL, "Evaluation du traitement des rejets de charbon actif," 2020, جامعة غرداية.
- [39] B. Bestani, "Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique," *Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf El Mnaouar, Oran*, 2005.
- [40] A. Mestre, J. Pires, J. Nogueira, and A. Carvalho, "Activated carbons for the adsorption of ibuprofen," *Carbon*, vol. 45, no. 10, pp. 1979-1988, 2007.
- [41] L. Huang *et al.*, "Study on mechanism and influential factors of the adsorption properties and regeneration of activated carbon fiber felt (ACFF) for Cr (VI) under electrochemical environment," *J. Taiw. Instit. Chem. Engi.*, vol. 45, no. 6, pp. 2986-2994, 2014.
- [42] H. Le Pape, "Etude des propriétés germicides de fibres de carbone activé: Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion," Limoges, 2003.

- [43] C. Bouasla, "Minéralisation des composés organiques par divers procédés d'oxydation avancés," Annaba, 2012.
- [44] H. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement," (in Fr), *J. Water. Sci.*, vol. 24, no. 3, pp. 209-238, 2011.
- [45] *Chimie industrielle*, 2ème édition ed., Dunod, 1999.
- [46] M. R. GHEZZAR, "Traitement par plasma glidar de composés toxiques et de rejets industriels," Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2006.
- [47] M. Doré, "Chimie des oxydants et traitement des eaux. Technique et Documentation Editeur, Paris," *chap. VII*, 1989.
- [48] M. CAPON, V. CoURILLEU, and C. VALTTE, "Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique," *Nantes ISBN*, pp. 2-9502444, 1999.
- [49] Henri Moskowitz, M Miocque, and C. C. Farnoux, *CHIMIE ORGANIQUE. Tome 2, Série cyclique, biomolécules*, 3ème édition ed. Elsevier Masson, 1990.
- [50] S. R. Shirsath, A. P. Patil, R. Patil, J. B. Naik, P. R. Gogate, and S. H. Sonawane, "Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: a comparative study," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 20, no. 3, pp. 914-923, 2013.
- [51] S. ATTOUTI, "Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants," Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2013.
- [52] B. B. Mokhtar, "Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé GAC," Thèse Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie, 2018.
- [53] D. Tadjia, "Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels," Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi, 2011.
- [54] F. Deniz and S. D. Saygideger, "Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *Desalination*, vol. 262, no. 1-3, pp. 161-165, 2010.
- [55] N. Fayoud, S. A. Younsi, S. Tahiri, and A. Albizane, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)," *J. Mater. Env. Sci*, vol. 6, no. 11, pp. 3295-3306, 2015.
- [56] W. Zhang *et al.*, "Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 3, pp. 1120-1127, 2011.