



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/GPE/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE
MASTER

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

ETUDE DE FIXATION D'UN OPLLUANT ORGANIQUE
SUR UN CHARBON ACTIF

Présenté par :

- KAID Nessrine
- AHMED KHODJA Zoulikha

Soutenu le 06/07/2022 devant le jury composé de :

Présidente : Z.MEKIBES	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice : H. DELALI	MAA	Université de Mostaganem
Encadreur : M. BENZEKRI BENALLOU	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2021–2022

Remerciements

Le mémoire présenté, ici, est le résultat d'un travail effectué au sein du laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université Abdelhamid IBN BADIS de Mostaganem.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à «Mr BENZEKRI Mokhetar » Maitre-assistant B à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté de nous encadrer en nous prodiguant ses précieux conseils, et pour son aide durant toute la période du travail.

Nous remercions également « M^{elle} H.DELALI » Maitre-assistant A à l'Université de Mostaganem notre, Examinatrice.

Comme Nous remercions également «M^{me} Z.MEKIBES» Maitre-assistant A à l'Université de Mostaganem notre,présidente.

Notre gratitude à tous les responsables du laboratoire académique de Faculté Abdelhamid IBN BADIS.

Enfin, nous remercions tous ceux et celles ; qui ont contribué de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail aux êtres qui me sont les plus chers, à commencer par

Ma très chère maman, à laquelle va ma gratitude pour ses sacrifices consentis pour mon éducation en implorant dieu de lui accorder bonne santé et longue vie.

A Mon père, que d'Allah le garde pour moi, qu'i peut être fier et trouve ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

A mes sœur Zahia, Leila et Wahiba en témoignage des liens qui nous unissent et pour leurs soutiens et encouragements en leur souhaitant un avenir plein de succès et de bonheur,sans oublier mon frère Charef.

En fin, je remercie mon binôme AHMED KHODJA Zoulikha qui a Contribué à la réalisation de ce modeste travail .

Nessrine

Dédicace

Je dédie ce travail aux êtres qui me sont le plus cher, à commencer par

Ma très chère maman

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et mon profond estime. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

A ma chère **grand-mère**, que DIEU la protège.

A mon frère **Toufik** et ma sœur **Fatima** , en témoignage des liens qui nous Unissent et pour leurs soutiens et encouragements en leur souhaitant un avenir plein de succès et de bonheur.

Sans oublier Mon neveu **Koussai** et toute ma famille.

Sans omettre mon binôme **KAID Nesslerine** avec qui j'ai élaboré mon projet de fin d'étude.

Zoulikha

Sommaire

Résumé	I
Abstract	II
ملخص	III
Introduction Générale	1

Chapitre I : L'adsorption

I.....	I
Introduction.....	2
I.1. Le phénomène d'adsorption.....	2
I.1.1. Définition de l'adsorption	2
I.1.2. Types d'adsorption.....	2
I.1.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	3
I.2. Modèles cinétiques.....	4
I.2.1. Modèle de pseudo premier ordre (équation de Lagergren)	4
I.2.2. Modèle cinétique du second ordre	5
I.2.3. Le modèle de diffusion intra-particule	5
I.3. Etude des paramètres thermodynamiques.....	5
I.4. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	6
I.4.1. Isotherme de Langmuir	7
I.4.2. Isotherme de Freundlich	7
I.4.3. Isotherme de Temkin	8
I.5. Différents types d'isothermes d'adsorption	8

Chapitre II : Charbon actif

II.1. Le charbon actif.....	10
II.1.1. Les formes de charbon actif.....	10
II.1.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)	10
II.1.1.2. Charbon actif en grain (CAG)	11
II.2. Origine et préparation.....	12
II.3. Les adsorbants	12

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Introduction	14
---------------------------	----

III.2. L'adsorbat (Vert de malachite).....	14
III.3. Détermination de la courbe d'étalonnage.....	15
III.3. 1. Préparation de la solution	15
III.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	15
III.4. Application de l'adsorption du Vert de Malachite	16
III.4.1. Détermination du temps d'équilibre.....	16
III.4.2. Etude de l'effet de la dose	17
III.4.3. Effet du pH de la solution	19
III.4.4. Isotherme d'adsorption.....	20
III.5. Cinétique d'adsorption de Vert de Malachite	24
III.6. Etude l'effet de température sur d'adsorption de vert de malachite	27
Conclusion.....	29
Références bibliographique	30

Liste des figures

Figure I.1. Modèle d'adsorption en monocouche	7
Figure I.2: Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et al	9
Figure II.1: Structure du charbon actif.....	10
Figure II.2 : Charbon actif en poudre	11
Figure II.3 : Charbon actif en grain	11
Figure III.1 : Vert de malachite, (a) Cristaux du vert de malachite, (b) structure chimique	14
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du vert de malachite.....	15
Figure III.3 : Taux d'élimination du vert de malachite en fonction du temps.....	17
Figure III.4 : Taux d'élimination du vert de malachite en fonction de la dose	18
Figure III.5 : Taux d'élimination en fonction de pH (150 mg/L).....	20
Figure III.6 : Isotherme d'adsorption du VM.....	22
Figure III.7 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du vert de malachite	22
Figure III.8 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du vert de malachite.....	23
Figure III.9 : Application du modèle de Temkin pour l'adsorption du vert de malachite.....	23
Tableau III.10 : Résultat de la cinétique d'adsorption de Vert de Malachite	25
Figure III.10 : Modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du VM	25
Tableau III.11. Les paramètres cinétique d'adsorption du Vert de malachite par l'absorbant... ..	25
Figure III.11 : Modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du VM.....	26
Figure III.12 : Modèle de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du VM.....	26
Tableau III.12. Résultat de l'effet de température sur l'adsorption de vert de malachite à 400 mg/L	27
Tableau III.13: Paramètre thermodynamique d'adsorption du vert de malachite (400 mg/L)...	28
Figure III.13: Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption 400 mg/L	28

Liste des tableaux

Tableau I.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	3
Tableau I.1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	13
Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite.....	14
Tableau III.2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage de vert de malachite	15
Tableau III.3 : Résultats de l'effet du temps de l'adsorption de vert de malachite par CA	16
Tableau III.4 : Résultat de l'effet de la dose sur l'adsorption du vert de malachite (150 mg/L)	18
Tableau III.5 : Les résultats de l'effet de pH de l'adsorption du vert de malachite (150 mg/L)	19
Tableau III.6 : Résultat de l'isotherme d'adsorption du vert de malachite	21
Tableau III.9 : Les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du vert de malachite	22
Tableau III.10 : Résultat de la cinétique d'adsorption de Vert de Malachite	25
Tableau III.11. Les paramètres cinétiques d'adsorption du Vert de malachite par l'absorbant .	25
Tableau III.12. Résultat de l'effet de température sur l'adsorption de vert de malachite à 400 mg/L	27
Tableau III.13: Paramètre thermodynamique d'adsorption du vert de malachite (400 mg/L)...	28

Résumé

Pour la dépollution des eaux, nombreuses méthodes et techniques sont développées. Parmi les techniques qu'on a suivi dans notre travail, l'adsorption qui a été réalisé en système batch avec le charbon actif en utilisant le vert de malachite comme polluant à partir de solutions aqueuses. Cette étude d'élimination de ce polluant a été effectuée sous l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du vert de malachite, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact et la température. Les isothermes d'équilibre ont été analysées par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les données d'équilibre d'adsorption obéissent à l'isotherme de Langmuir. La quantité maximale retenue du vert de malachite est 270,3 mg/g. Les résultats des études cinétiques montrent que la cinétique d'adsorption est un modèle de pseudo second ordre. Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° indiquent que la réaction d'adsorption est spontanée et exothermique.

Mots clés : Adsorption, Charbon actif, Polluant organique, Isotherme d'adsorption, Procédé Batch.

Summary

For water pollution control, many methods and techniques have been developed. Among the techniques that we followed in our work, the adsorption which was carried out in a batch system with commercial activated carbon using malachite green as a pollutant from aqueous solutions. This study of elimination of this pollutant was carried out under the influence of certain physico-chemical parameters such as the initial concentration of the dye, the mass of the adsorbent, the pH of the solution, the contact time and the kinetics of adsorption of the selected pollutant. The equilibrium isotherms were analyzed by Langmuir, Freundlich and Tempkin isotherms. The adsorption equilibrium data obey the Langmuir isotherm. The maximum retained quantity of malachite green is 270.3 mg/g. The results of the kinetic studies show that the adsorption kinetics is a pseudo-second order model. The values of the thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° and ΔS° indicate that the adsorption reaction is spontaneous and exothermic.

Key Words: Adsorption, Activated carbon, Organic pollutant, Adsorption isotherm, Batch process.

ملخص

للسيطرة على تلوث المياه ، تم تطوير العديد من الأساليب و التقنيات من بين التقنيات التي اتبعناها في عملنا ، الامتزاز الذي تم في نظام دفعي باستخدام الكربون المنشط باستخدام الملاكيت الأخضر كملوث للمحاليل المائية. أجريت هذه الدراسة للتخلص من هذا الملوث تحت تأثير بعض المعايير الفيزيائية و الكيميائية مثل التركيز الأولي للصبغة ، و كتلة الممتزات ، ودرجة حموضة المحلول ، و وقت التلامس و حركيات امتزاز الملوث المختار. تم تحليل متساوي درجة حرارة التوازن بواسطة Freundlich و Langmuir و Tempkin isotherms. تخضع بيانات توازن الامتزاز لميزان لانجموير. الحد الأقصى للكمية المحتجزة من الملكيت الأخضر هو 270.3 مجم / جم. تظهر نتائج الدراسات الحركية أن حركية الامتزاز هي نموذج من الدرجة الثانية شبيه. تشير قيم المعلمات الديناميكية الحرارية ΔG° و H° و S° إلى أن تفاعل الامتزاز تلقائي و ناشر للحرارة.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز ، الكربون النشط ، الملوثات العضوية ، متساوي الامتزاز ، عملية الدفعات

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La vie des êtres humains dépend de l'eau, après l'avoir utilisé elle ne restera pas la même car l'homme rejette une partie dans l'environnement, c'est ce que l'on appelle l'eau usée.

Cette dernière contient différents polluants. Cela est devenue un problème commun pour la plupart des pays, la présence de certains produits chimiques d'origine organique (détergents, diluants, colorants, des huiles, engrais, pesticides, des produits Pharmaceutiques, ...) [1].

Les rejets de nombreuses industries (plastique, cosmétique, papier, et particulièrement le textile) sont lourdement chargés en colorants qui posent un problème esthétique mais ont aussi des impacts toxicologiques dangereux pour l'environnement [2]. En outre, certains colorants se dégradent en composés toxiques, mutagènes ou cancérigènes qui influencent sur les organismes vivants [3]. Quelques colorants sont à l'origine des maladies allergiques, irritation de la peau et même peuvent être des causes essentielles de cancer. Aujourd'hui, il existe plus de 10000 colorants avec diverses structures chimiques classées comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant [4]. Diverses techniques physiques, chimiques et biologiques ont été développées et examinées pour le traitement des effluents textiles (chargés en colorants). Ces procédés incluent la coagulation - floculation [5], l'oxydation [6] et l'ozonation [7], la filtration sur membranes [8], etc. L'adsorption est l'un des procédés simple à mettre en œuvre, elle est fréquemment utilisée pour le traitement des effluents industriels. Le charbon actif est l'adsorbant le plus fréquemment utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des contaminants organiques [9].

L'objectif de cette étude est adsorption du vert de malachite sur charbon actif préparé au niveau de laboratoire SEA2M. Le présent travail est divisé en trois chapitres :

- le premier chapitre traite les phénomènes d'adsorption et des généralités sur le charbon actif ;
- Dans le deuxième chapitre nous allons donner quelques généralités sur le charbon actif;
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du vert de malachite sur le charbon actif en poudre.

Chapitre I : L'adsorption

I. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [10].

L'adsorption est l'une des opérations les plus répandues pour l'élimination des matières organiques qui sont les principaux polluants et la purification des eaux [11].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant sur l'adsorption.

I.1. Le phénomène d'adsorption

I.1.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (les interactions entre le solide et les molécules du phase liquide ou gaz), donc elle est le phénomène de fixation de l'adsorbant sur la surface de l'adsorbat, quand les molécules se détachent on a la désorption, l'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les propriétés adsorbantes comme les argiles ou les charbons étaient déjà connues [12].

I.1.2. Types d'adsorption

Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

a) Adsorption physique (ou physisorption)

Dans l'adsorption physique, les forces intermoléculaires faibles, dites forces de Van der Waals interviennent dans l'attraction et la fixation des espèces dissoutes par le substrat solide.

C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide. Ce type d'adsorption est favorisé par une diminution de la température car elle se caractérise par une réversibilité rapide [13].

b) Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique résulte, par contre, de l'établissement de liaisons chimiques souvent de nature covalente ou ionique comme dans le cas de l'échange d'ions (couple de charges

opposées). Dans ce type d'adsorption, le phénomène de fixation peut être irréversible et conduit à la modification chimique de l'espèce adsorbée [13].

Le tableau I.1 représente une comparaison entre les deux types d'adsorption qui peuvent intervenir dans les mécanismes d'adsorption.

Tableau I.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [13]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

I.1.3. Facteurs influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est dû sans doute à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter. Ces facteurs sont [14]:

- La concentration de solution ;
- La vitesse d'adsorption ;
- La nature de l'adsorbant, et de l'adsorbât ;
- La température.

• Concentration

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption en

fonction de la concentration des substances dissoutes suit la loi de Freundlich.

• Vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [14].

• Nature de l'adsorbant

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse [14].

• La température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température.

I.2. Modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbant. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbant, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [15]. Elles ont montré que l'adsorption des adsorbants 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 [16].

I.2.1. Modèle de pseudo premier ordre (équation de Lagergren)

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [17].

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

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{éq. 1})$$

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \times t \quad (\text{éq. 2})$$

Avec :

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

t : Temps de contact (min) ;

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

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t . Le tracé

$\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite linéaire de pente K_1 et l'ordonnée à l'origine $\ln(q_e)$.

I.2.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Ce modèle peut être exprimé par l'équation de la forme suivante [18]:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{éq. 3})$$

Après l'intégration suivie de la linéarisation, l'équation devient sous la forme suivante :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (\text{éq. 4})$$

Avec :

q_e et q_t : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t .

t : temps de contact (min).

K_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre. (g/mg.min)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $(1/q_e)$ et d'ordonnée à l'origine égale $(1/(k_2 \times q_e^2))$.

I.2.3. Le modèle de diffusion intra-particule

La vitesse de diffusion intra-particule est déterminée en utilisant l'équation suivante [19]:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{éq. 5})$$

Avec,

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g);

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g);

t : temps de contact (min);

k_{int} : la constante de diffusion intra-particule (mg/g.min^{-1/2}).

I.3. Etude des paramètres thermodynamiques

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 [20] et se traduit par l'expression suivante :

$$K_d = \frac{(c_0 - c_e)}{c_e} \quad (\text{éq. 6})$$

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 :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{éq.7})$$

Où :

ΔG : Energie libre (kJ/mole) ;

ΔH : Enthalpie (kJ/mole) ;

ΔS : Entropie (kJ/mole) ;

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

T : Température (K).

Le tracé des droites $\ln(K_d)=f(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS et ΔH à partir de l'ordonnée et de la pente.

I.4. 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.

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.

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 [21].

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

$$q_e = (c_0 - c_e) \times \frac{v}{m} \quad (\text{éq.8})$$

Avec :

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

C_0 : Concentration initiale du soluté (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.4.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir [22] 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. Il est le plus souvent formulé par la relation suivante :

$$q_e = \frac{K_L \times b \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{éq.9})$$

Où :

C_e : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

q_e : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

K_L : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

b : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

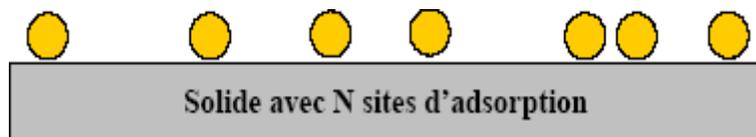


Figure I.1. Modèle d'adsorption en monocouche [23].

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. Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité d'adsorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée [24]. La linéarisation de l'équation de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times b} + \frac{C_e}{b} \quad (\text{éq.10})$$

Le tracé de la courbe $[(C_e/q_e)=f(C_e)]$ permet de déterminer les valeurs de K_L et b .

I.4.2. Isotherme de Freundlich [25]

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle

décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [21]. Elle est souvent utilisée pour ajuster graphiquement les points expérimentaux lorsque le modèle de Langmuir ne permet pas cet ajustement. Elle se présente sous la forme:

$$q_e = K_F \times c_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{éq. 11})$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}) ;

C_e : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution (mg/L) ;

K_F : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption ;

n : paramètre énergétique de Freundlich.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [21]:

$$\text{Ln } q_e = \frac{1}{n} \times \text{Ln } C_e + \text{Ln } K_F \quad (\text{éq. 12})$$

Le tracé $\text{Ln}(q_e)$ en fonction de $\text{Ln}(C_e)$ permet de déterminer de la pente $1/n$ et l'ordonné à l'origine $\text{Ln}(K_F)$.

I.4.3. Isotherme de Temkin

Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement [26], cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [27, 28]. Elle se présente sous la forme:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \text{Ln}(K_T C_e) \quad (\text{éq. 13})$$

Avec:

q_e : quantité d'adsorption (mg/g);

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

R : constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J/mol. K}$);

T : température absolue (K);

b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J/ mol);

K_T : constante d'équilibre (L/mg).

I.5. Différents types d'isothermes d'adsorption

Gilles et Coll [29] ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Figure I.2) [30].

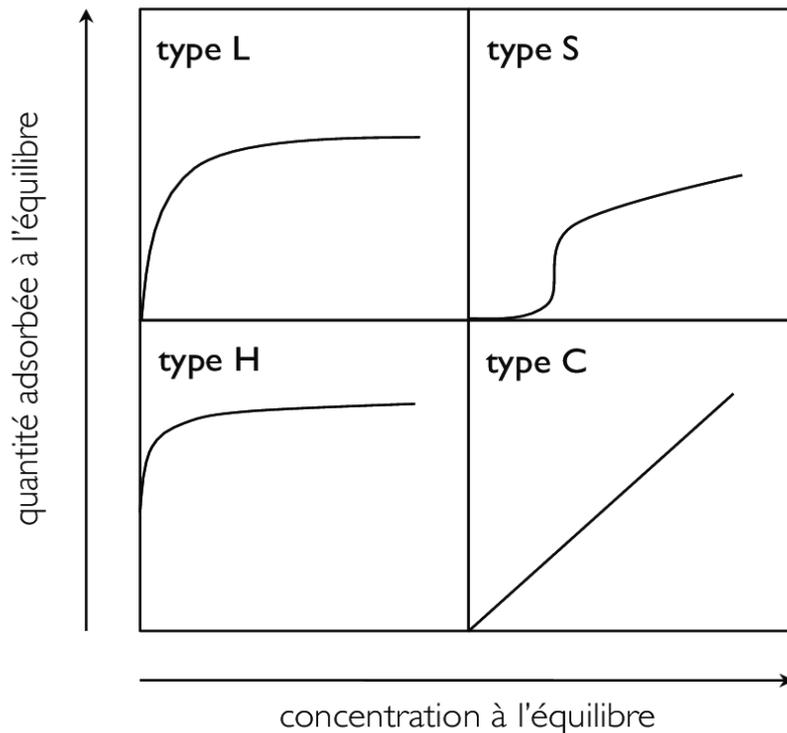


Figure I.2: Classifications des isothermes d'adsorption selon Giles et al [29].

- Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant
- Les isothermes de type L : Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.
- Les isothermes de type H : C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.
- Les isothermes de type S : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [31].

Chapitre II : Charbon actif

II.1. Le charbon actif

Le charbon actif est un squelette carboné qui, par oxydation ménagée, a acquis une intense porosité. Sa structure est voisine de celle du graphite. Elle se présente sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers. Il peut être produit à partir de nombreux matériaux contenant du carbone. Le plus souvent, on utilise la houille, le bois, la noix de coco, ou le lignite pour des raisons économiques) [32].

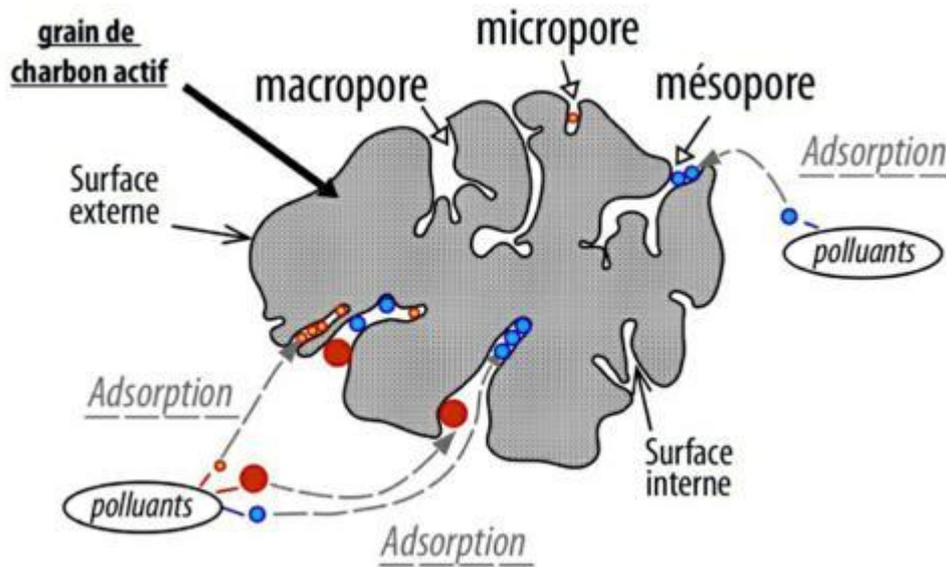


Figure II.1: Structure du charbon actif [33].

II.1.1. Les formes de charbon actif

Le charbon actif est principalement disponible sous deux formes différentes : en poudre et en grain.

II.1.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm . Sous cette forme, il s'utilise souvent pour le traitement de l'eau et du gaz [32].



Figure II.2 : Charbon actif en poudre

Utilisation du charbon actif en poudre : Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification. Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue [34].

II.1.1.2. Charbon actif en grain (CAG)

La forme du CAG est irrégulière et sa taille est comprise entre 0.2 – 5 mm. Il est majoritairement utilisé pour l'élimination des micro polluants organiques et de la matière organique des eaux, mais il est également appliqué au traitement des gaz. Les caractéristiques physiques du CAG varient considérablement selon les matériaux constitutifs et le mode de fabrication [32].



Figure II.3 : Charbon actif en grain.

Utilisation du charbon actif granulé

Le charbon actif granulé est utilisé dans différents types de traitements des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous

produits de désinfections tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilise pour enlever les turbidités et pour dissoudre les composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée [34].

Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous [34].

Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur et demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8°C [34].

II.2. Origine et préparation

Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine animale, végétale [35] ou minérale [36]. Les principales matières premières utilisées sont le bois [37, 38], la houille, la tourbe, l'antracite, les charbons gras ou bitumineux [39], le coke de pétrole [40] et les déchets d'origine végétale [35], la noix de coco [41], les coquilles d'amandes [42], les noyaux d'olives [43, 44], les noyaux de pêches [45], les noyaux d'abricots [46], la pulpe de pomme [47] et marc de raisin [48].

La préparation des charbons actifs comprend en général deux étapes: la carbonisation de la matière première brute et l'activation du carbonisât ainsi obtenu. Les propriétés du produit final dépendent de la nature de la matière première, des conditions de carbonisation et d'activation mises en oeuvre dans ces procédés. Ainsi, la vitesse de chauffage durant la carbonisation, la température finale et la durée d'activation sont parmi les facteurs principaux qui modifient l'aire spécifique du charbon actif, ainsi que le volume et la taille des pores [49].

II.3. Les adsorbants

Les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de ($\text{m}^2\text{.g}^{-1}$). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants: les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [50].

Tableau I.1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [51].

Adsorbant	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores(nm)	Porosité interne (nm)
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gel de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : le mode opératoire ainsi que les techniques de mesure suivies pour l'étude d'adsorption et les résultats obtenus.

III.2. L'adsorbat (Vert de malachite)

Vert de malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) a été choisi comme un colorant modèle dans cette étude. C'est un colorant cationique (ou basique) de la classe chimique triphénylméthane. Sa formule développée est représentée dans la figure ci-dessous et ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau III.1.

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

<i>Formule brute</i>		<i>Propriétés physiques</i>	
<i>Nom</i>	C ₅₂ H ₅₄ N ₄ O ₁₂	<i>Masse molaire</i>	926,39 g/mol
<i>CAS</i>	2437-29-8	<i>pK_a</i>	6,9
<i>Apparence</i>	Cristaux verts foncés	<i>Solubilité</i>	110 g/L H ₂ O (24 °C forme oxalate)

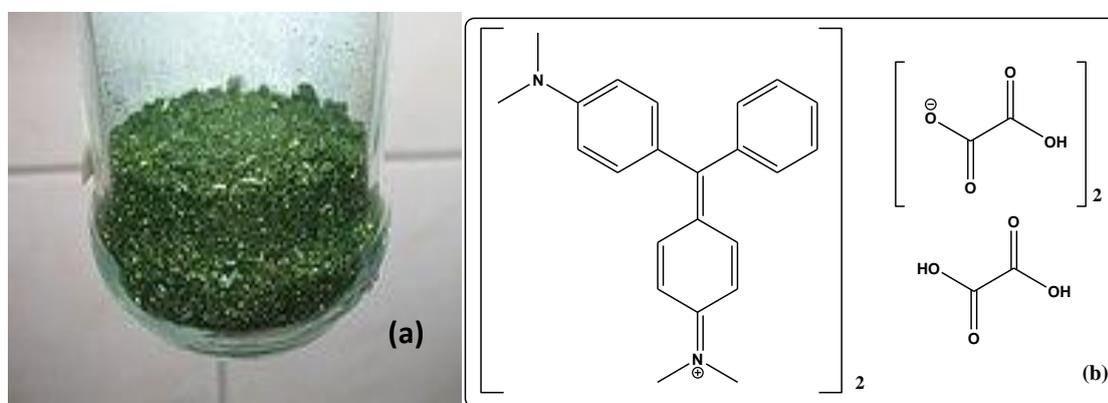


Figure III.1 : Vert de malachite, (a) Cristaux du vert de malachite, (b) structure chimique

[52].

III.3. Détermination de la courbe d'étalonnage

III.3. 1. Préparation de la solution

Une solution mère a été préparée en pesant 1g de colorant « vert malachite » est dissout dans une fiole de 1000 mL, puis on a complété avec de l'eau distillée, la concentration correspondante est de 1000 mg/L.

A partir de la solution mère, des étalons avec des concentrations allant de 1 à 7 mg/L ont été préparés.

III.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

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

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

Tableau III.2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage de 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	1,150

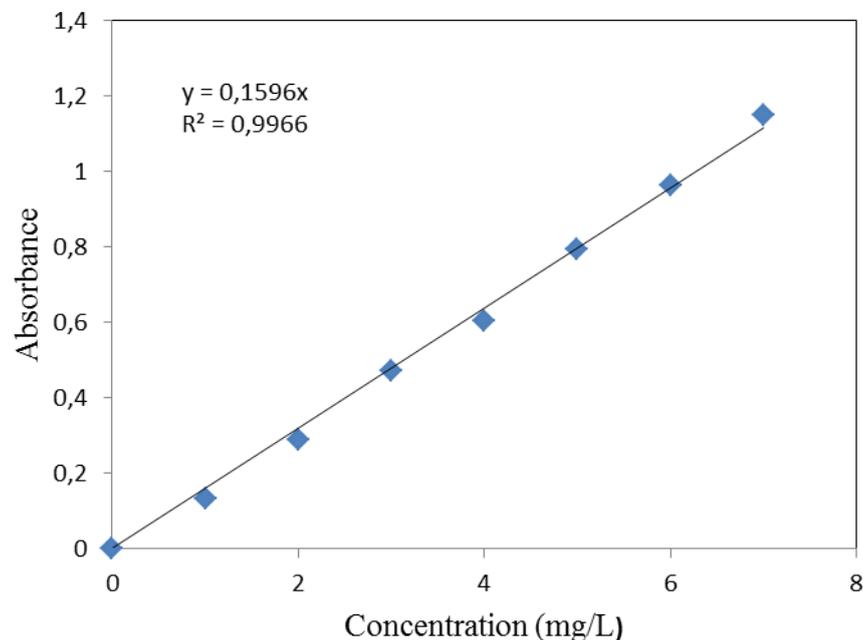


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du vert de malachite.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de régression R^2 égale à 0,9966 représentant un bon ajustement linéaire. L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du vert de malachite $Abs = 0,159 \times C$. On utilise cette équation pour déterminer les concentrations résiduelles inconnues.

III.4. Application de l'adsorption du Vert de Malachite

III.4.1. Détermination du temps d'équilibre

Afin d'étudier le temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption nous avons préparé deux solutions de concentrations 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 du vert de malachite. L'ensemble est agité à des temps d'agitation de 15 ; 30 ; 45 ; 60 ; 120 ; 180 ; 240 ; 300 et 360 minutes, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 615 nm.

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

Tableau III.3 : Résultats de l'effet du temps de l'adsorption de vert de malachite par CA

Temps (min)	100 mg/L		150 mg/L	
	C_e (mg/L)	Taux d'élimination (%)	C_e (mg/L)	Taux d'élimination (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
15	74,94	25,06	132,58	11,61
30	66,67	33,33	113,16	24,56
45	65,16	34,84	125,69	16,21
60	62,09	37,91	105,89	29,41
120	64,54	35,46	111,03	25,98
180	58,96	41,04	107,64	28,24
240	68,05	31,95	110,15	26,57
300	68,67	31,33	126,69	15,54
360	47,81	52,19	101,25	32,50

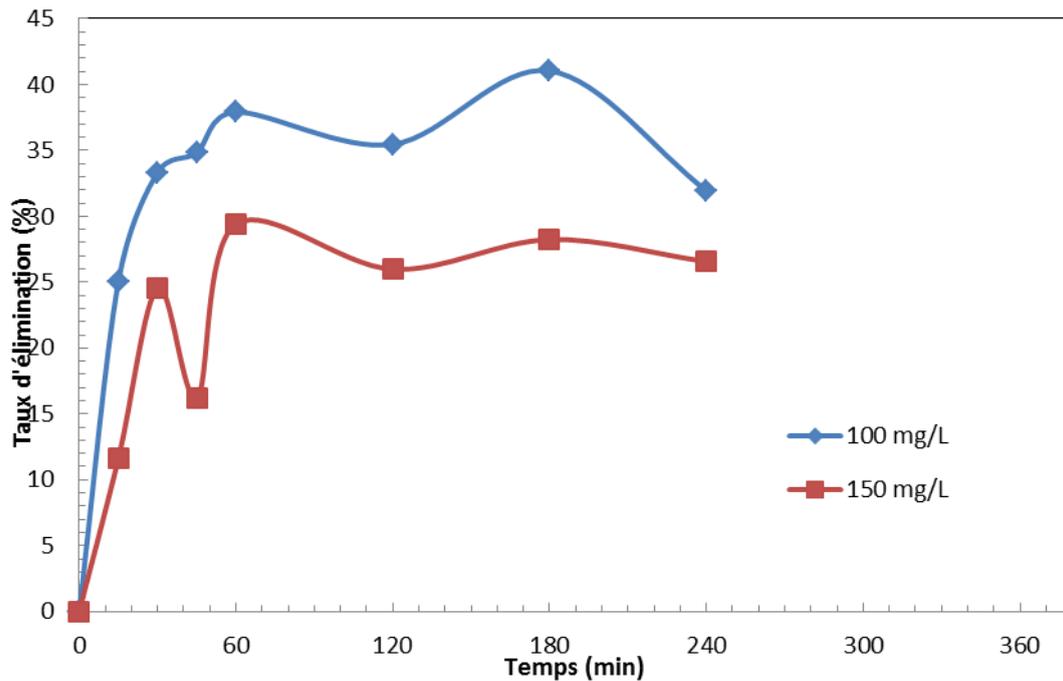


Figure III.3 : Taux d'élimination du Vert de Malachite en fonction du temps.

Le taux d'élimination du vert de malachite en fonction du temps est présenté dans la Figure 5 pour les deux concentrations (100 et 150 mg/L). Avec l'augmentation du temps de contact, l'élimination du vert de malachite augmente mais atteint un état d'équilibre dynamique où le taux d'adsorption du colorant devient égal au taux de désorption [53]. Cet état est appelé l'équilibre où l'adsorbant atteint sa capacité d'adsorption maximale, et dans notre étude, nous avons déterminé que cet équilibre est de 60 min. Ce temps est considéré comme un optimal pour ce processus.

III.4.2. Etude de l'effet de la dose

On introduit dans une série de béchers contenant successivement des masses de 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,25 et 0,30 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 60 min puis centrifugé et analysé. Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau III.4 et représentés graphiquement sur la figure III.

Tableau III.4 : Résultat de l'effet de la dose sur l'adsorption du vert de malachite (150 mg/L)

Dose (g/L)	C _e (mg/L)	Taux d'élimination (%)
2	120,30	19,80
4	105,89	29,41
6	92,73	38,18
8	20,86	86,09
10	14,66	90,22
12	59,02	60,65

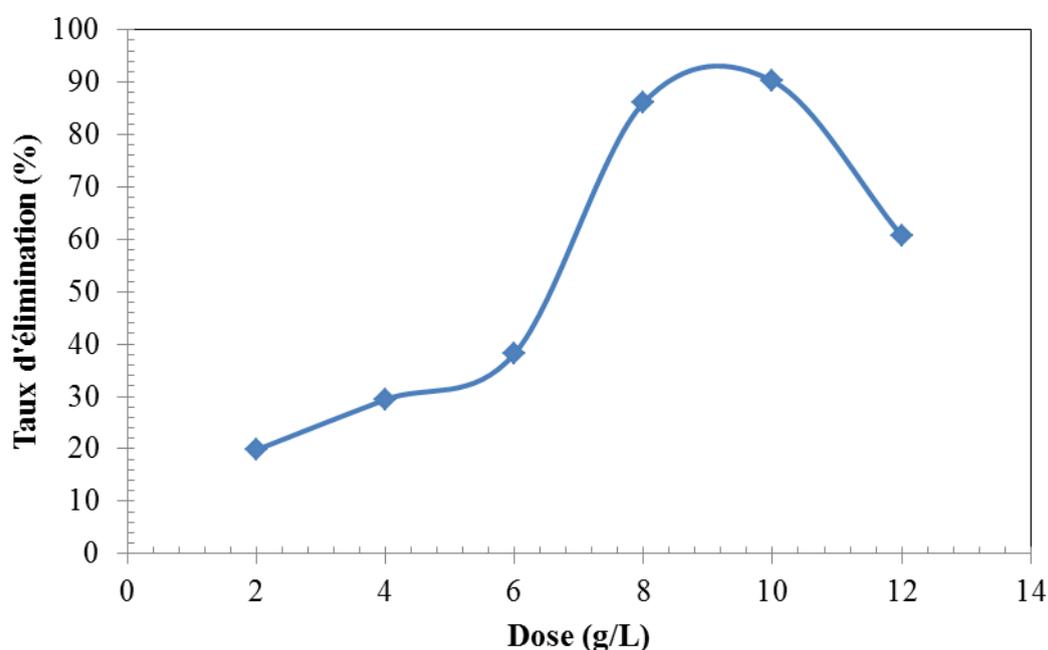


Figure III.4 : Taux d'élimination du vert de malachite en fonction de la dose.

Il y a eu une augmentation rapide de l'adsorption du colorant avec une augmentation du dosage de l'adsorbant. Une plus grande quantité d'adsorbant contient plus de sites absorbables. Il y a eu une augmentation significative de la fixation lorsque la dose de l'adsorbant a été augmentée de 2 à 8 g/L. L'élimination maximale du Vert de malachite a été de 86 % avec un adsorbant de 8 g/L. Toute addition supplémentaire de l'adsorbant au-delà de cette concentration jusqu'à 12 g/L n'a pas provoqué de changement significatif dans l'adsorption. Le surnombre et le recouvrement des particules d'adsorbant et des sites

d'adsorption respectivement peuvent être la cause de cette diminution [53]. Par conséquent, la dose optimale de l'adsorbant de 8 g/L a été utilisée pour réaliser les autres expériences.

III.4.3. Effet du pH de la solution

Le pH signifie le potentiel d'hydrogène. C'est la mesure qui nous permet de déterminer si une solution est acide ou alcaline. Le pH influe sur l'adsorption du fait de la nature de l'adsorbant dont les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargés et se dissocier suivant la valeur du pH [34].

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 25 mL de la solution de vert de malachite de concentration 150 mg/L aux quelle on a ajouté une masse de 0,2 g de charbon actif, on a ajusté le pH entre 2 à 10.

Le mélange est agité magnétiquement pendant 60 min, puis la suspension est séparée par la centrifugation, la concentration à l'équilibre du VM est déterminée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 615 nm.

Tableau III.5 : Les résultats de l'effet de pH de l'adsorption du vert de malachite (150 mg/L)

pH	C_e (mg/L)	Taux d'élimination (%)
2,17	84,84	43,44
3,13	55,51	62,99
4,03	18,80	87,47
6,3	27,32	81,79
8,23	0,351	99,77
10,3	2,093	98,60

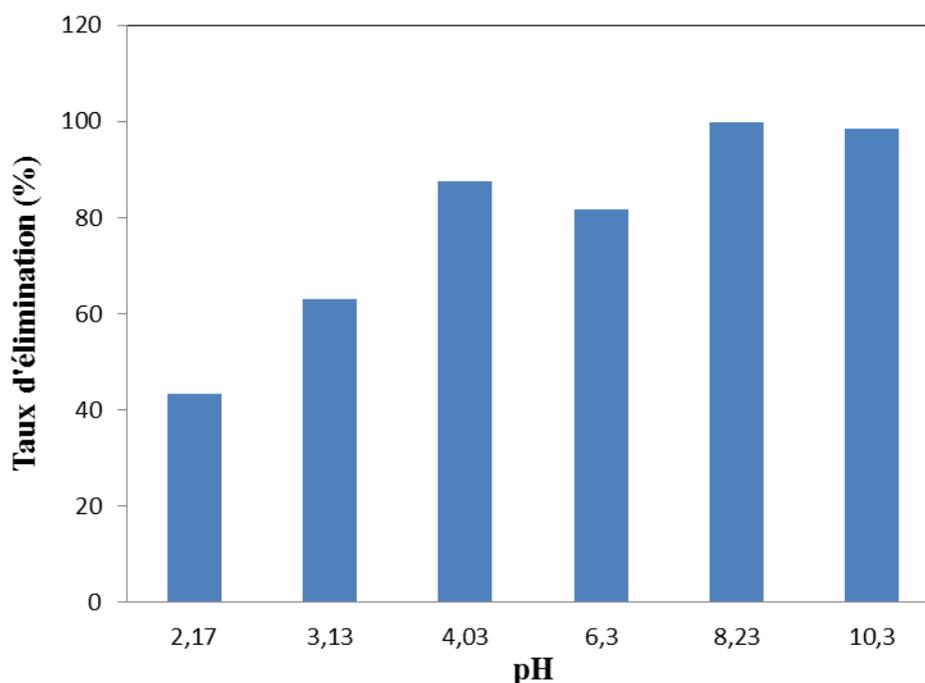


Figure III.5 : Taux d'élimination en fonction de pH (150 mg/L).

L'effet du pH de la solution (2-10) sur l'élimination par adsorption du vert de malachite a été étudié en utilisant 150 mg/L de solution de colorant avec 8 g/L de charbon actif à 298 K. La figure III.7 montre que le pH optimal a été trouvé à 8 pour l'adsorption du vert de malachite. Une élimination minimale de 43,44 % du colorant par adsorption a été observée à un pH de solution de 2. L'adsorption à l'équilibre s'est avérée maximale avec 99,77 % d'élimination du vert de malachite à un pH de solution plus élevé de 8. Le pourcentage plus faible d'élimination du VM à un pH acide est peut-être dû à la présence excessive d'ions hydrogène qui entrent en compétition avec les groupes cationiques présents dans la molécule de colorant [53]. À un pH de solution plus élevé, les ions chargés négativement peuvent dominer à la surface du charbon, ce qui facilite l'élimination du vert de malachite par des forces d'attraction électrostatiques.

III.4.4. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre adsorbant et adsorbat. Il caractérise le processus d'adsorption, et exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant (q_e) exprimée en mg par g d'adsorbant.

Dans une série de béchers contenant 25 mL de solution de concentration qui varient entre 700 mg/L à 2000 mg/L, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé 60 min (temps de contact déterminé), puis centrifugé et analysé.

La quantité (x/m) (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) est déterminée par l'équation suivante:

$$\frac{x}{m} = q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m \times 1000} \times V$$

Avec :

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

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L);

q_e : la quantité adsorbée (mg/g) ;

V : volume d'adsorbant (mL).

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

Tableau III.6 : Résultat de l'isotherme d'adsorption du vert de malachite

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
700	0,08	87,49
800	0,13	99,98
1000	0,13	124,98
1200	0,25	149,97
1400	0,75	174,91
2000	2,17	249,73

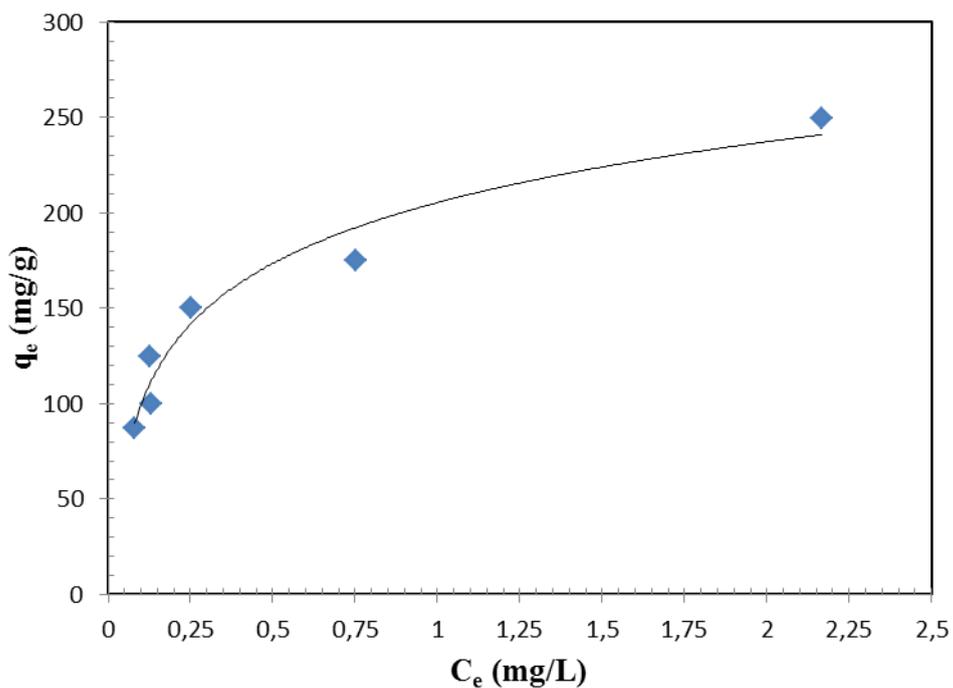


Figure III.6 : Isotherme d'adsorption du VM.

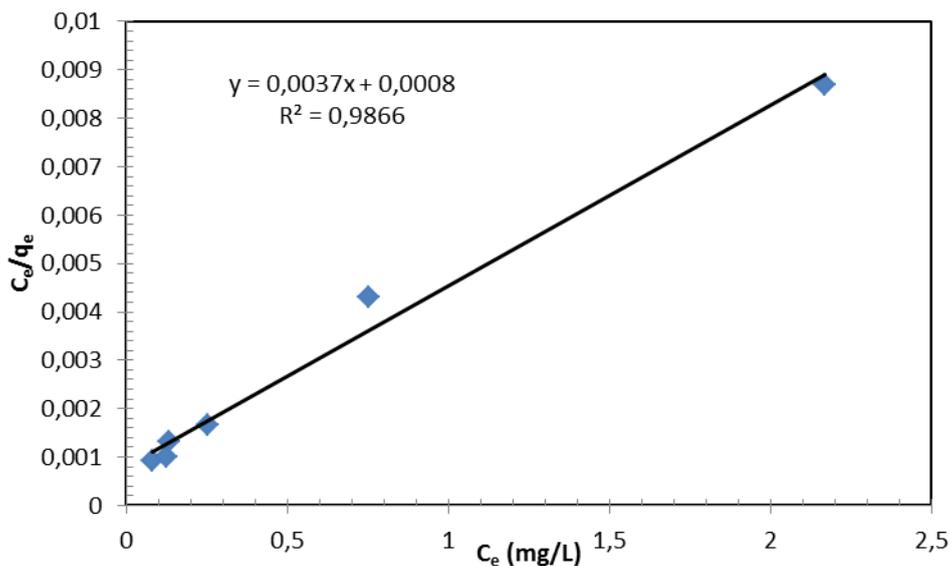


Figure III.7 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du vert de malachite.

Tableau III.9 : Les paramètres des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour l'adsorption du vert de malachite

Langmuir			Freundlich			Temkin		
b(mg/g)	K_L	R^2	1/n	K_F	R^2	B_T	K_T	R^2
270,3	4,625	0,9866	0,2936	200,46	0,9269	45,994	86,99	0,9529

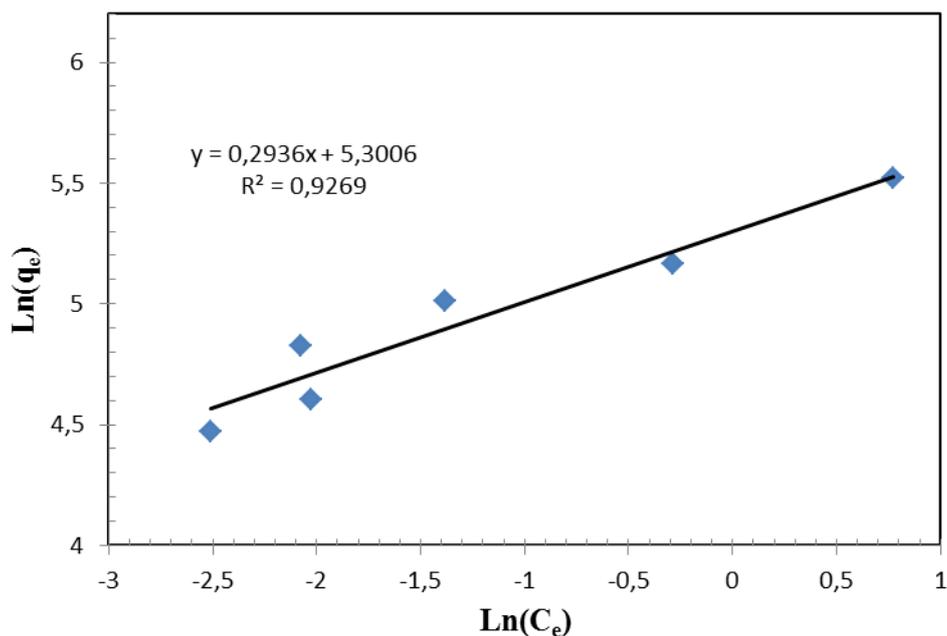


Figure III.8 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du vert de malachite.

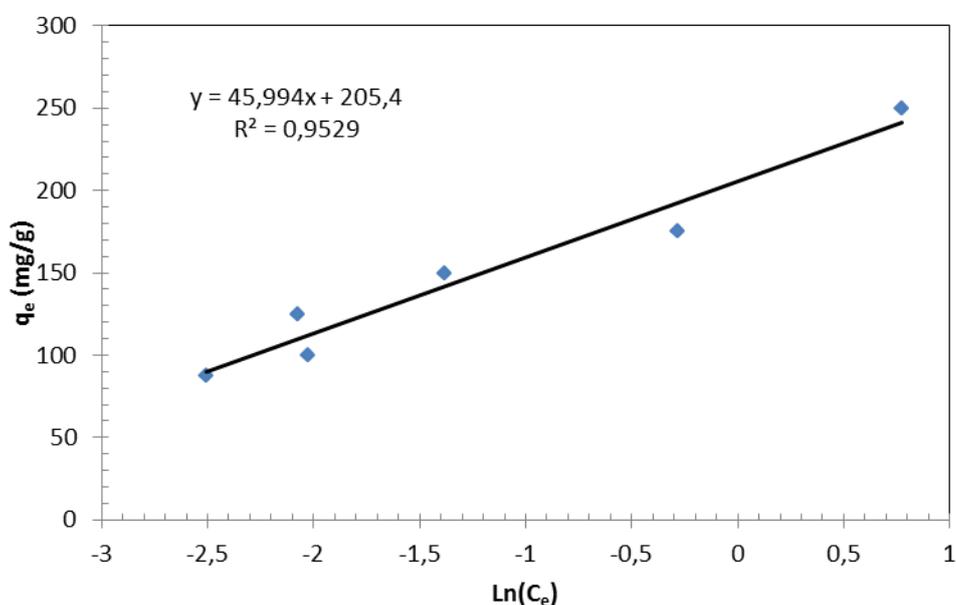


Figure III.9 : Application du modèle de Temkin pour l'adsorption du vert de malachite.

Les courbes d'isothermes des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont présentées sur les figures III.7, III.8 et III.9 respectivement.

Les isothermes de Langmuir [22], Freundlich [25] et Temkin [54] ont été appliquées pour expliquer les caractéristiques d'équilibre de l'adsorption du colorant, et leurs paramètres sont indiqués dans le tableau III.9. Le modèle de Freundlich ne donne aucune information sur la capacité d'adsorption de saturation. Les paramètres de K_F et $1/n$ présentent un changement intense à des températures plus élevées. Les valeurs de $1/n$ ($0 < 1/n < 1$) indiquent une

adsorption favorable pour le vert de malachite dans les conditions expérimentales [55]. L'application du modèle de Temkin pour les résultats expérimentaux obtenus donnent un bon ajustement linéaire avec de coefficient de corrélation R^2 (0,95). La constante de Temkin K_T qui est la constante de liaison à l'équilibre et la constante B_T (45,994 J/mol) liée à la chaleur d'adsorption est reportée dans le tableau III.9. L'isotherme de Langmuir présente le meilleur ajustement avec un R^2 égal à 0,98. On constate que l'adsorption du VM sur le charbon actif est bien corrélée ($R^2 > 0,98$) avec l'équation de Langmuir à celle de Freundlich et Temkin dans la gamme de concentration étudiée. Rappelons que le modèle de Freundlich, de nature empirique, est employé pour décrire l'adsorption hétérogène, alors que le modèle de Langmuir suggère que l'adsorption des molécules a lieu sur une surface homogène en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées [56]. Toutefois, la plupart des auteurs cités dans ce document trouvent généralement que l'isotherme d'adsorption est d'allure de type L, à laquel est associé le modèle de Langmuir.

III.5. Cinétique d'adsorption de Vert de Malachite

Les cinétique sont prises en considération afin d'étudier le processus d'adsorption du Vert de Malachite, en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et pH optimum trouvés au paravent.

L'étude de la cinétique d'adsorption du Vert de Malachite sur l'adsorbant à l'état brut a été suivie en appliquant le modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre), le modèle du pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. Nous citons les modèles cinétiques étudiés pour l'élimination du Vert de Malachite par l'adsorbant.

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 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 et 60 minutes puis centrifuger et analyser par spectrophotométrie.

Tableau III.10 : Résultat de la cinétique d'adsorption de Vert de Malachite.

Temps (min)	150 mg/L		200 mg/L	
	C _e (mg/L)	q _t (mg/g)	C _e (mg/L)	q _t (mg/g)
10	1,504	18,56	2,606	24,67
20	1,4223	18,57	1,710	24,78
30	1,3408	18,58	2,218	24,72
40	1,4098	18,57	2,136	24,73
50	0,5827	18,68	1,654	24,79
60	0,3383	18,71	1,372	24,83

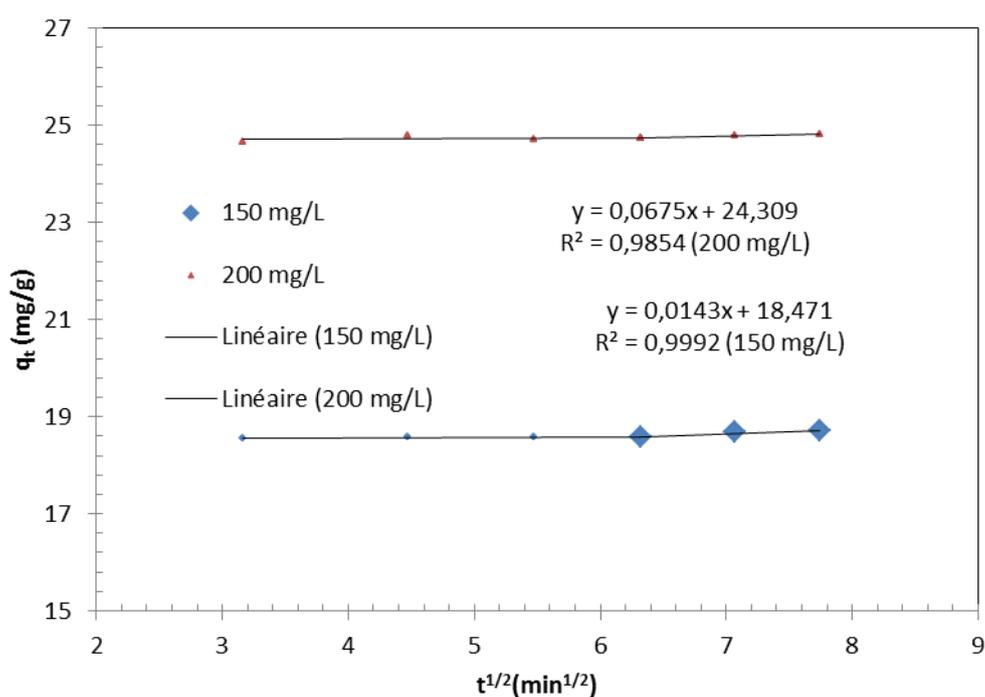


Figure III.10 : Modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption du VM.

Tableau III.11. Les paramètres cinétique d'adsorption du Vert de malachite par l'absorbant

C ₀ (mg/L)	q _e (exp) (mg/g)	Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{ième} ordre			Diffusion intra-particulaire		
		q _e cal (mg/g)	k ₁	R ²	q _e cal (mg/g)	k ₂	R ²	C	k _{int}	R ²
150	18,71	0,257	0,0314	0,5536	18,73	0,0291	1	18,471	0,0143	0,9992
200	24,83	0,142	0,0214	0,2865	24,81	0,4389	1	24,309	0,0675	0,9854

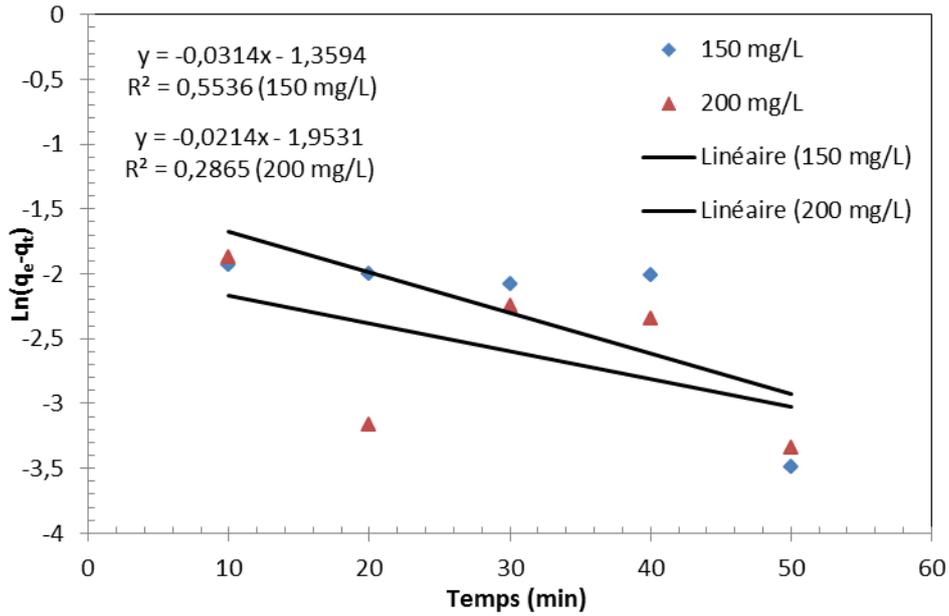


Figure III.11 : Modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du VM.

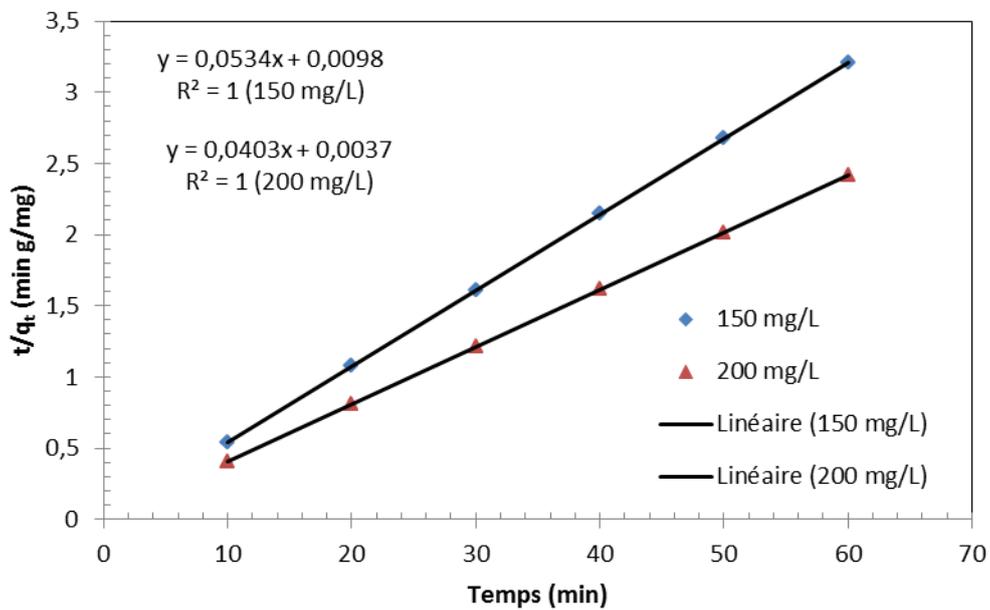


Figure III.12 : Modèle de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du VM.

La Figure III.10 montre les courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$ (temps)^{1/2} pour le charbon actif étudié. Lorsque les courbes $q_t = f(t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intraparticulaire.

Les courbes linéaires du $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t pour l'adsorption du Vert de malachite, représentées sur la Figure III.11, ont permis d'obtenir les paramètres des vitesses (k_1), et les coefficients de corrélation (Tableau III.11). Les valeurs de q_e et k_1 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine respectivement.

Les graphiques de relation linéaire de t/q_t en fonction de t pour l'adsorption du Vert de Malachite sur le charbon actif sont représentés sur la Figure III.12. k_2 , q_e et les coefficients de corrélation ont été calculés à partir de ces graphes (Tableau III.11). Le Tableau III.11, indique que la cinétique d'adsorption du Vert de Malachite reproduit avec un bon coefficient de corrélation un modèle de cinétique du pseudo second-ordre. De plus, pour le modèle cinétique de pseudo second-ordre la valeur calculée de $q_{e, cal}$ est très proche de la valeur expérimental de $q_{e, exp}$ pour le charbon actif étudié.

III.6. Etude de l'effet de température sur d'adsorption du vert de malachite

Dans des flacons contenant 25 mL de solution de vert de malachite de concentration 400 mg /L 0,2 g de l'adsorbant et régler le pH=8, les flacons sont placés à des températures 298, 303, 308, 313 °C dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température, chaque flacon est agité pendant 60 min puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie. Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau III.12 et représentés sur la figures III.12.

Tableau III.12. Résultat de l'effet de température sur l'adsorption de vert de malachite à 400 mg/L.

Température (K)	C_e (mg/L)	Taux d'élimination (%)	K_d
298	0,185	99,95	539,17
303	0,349	99,91	285,97
308	0,492	99,88	203,01
313	0,970	99,76	102,87

D'après le tableau III.12 les résultats obtenus peuvent montrer que l'augmentation de la température a provoqué une diminution de la capacité d'adsorption, nous pouvons dire que l'élévation de la température a défavorisé le déroulement du phénomène d'adsorption.

Donc l'évolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1000/T)$, la figure III.13 nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamique relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés.

Tableau III.13: Paramètre thermodynamique d'adsorption du vert de malachite (400 mg/L)

Température (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
-----------------	------------------------	------------------------	--------------------------

298	-19,02	-82,35	-0,213
303	-17,74		
308	-17,16		
313	-15,67		

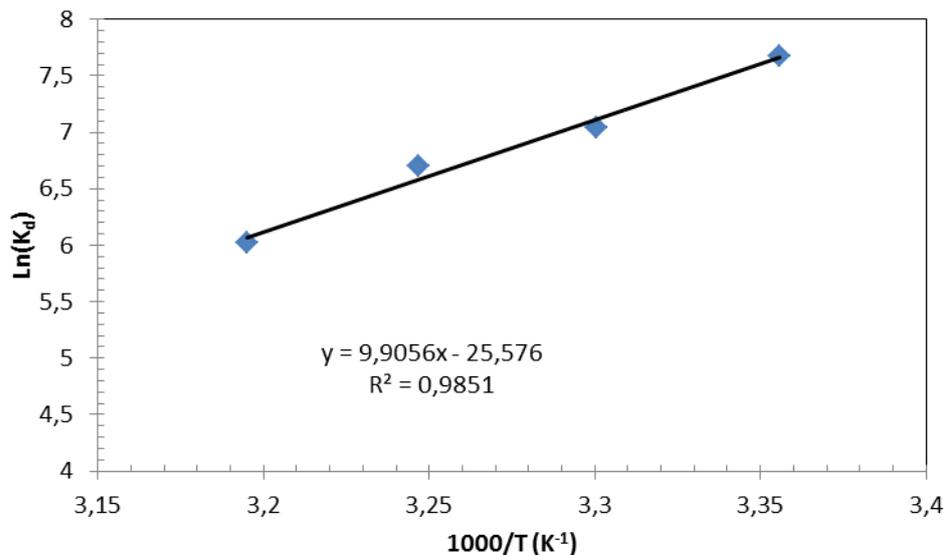


Figure III.13: Evolution de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption 400 mg/L.

Le tableau III.13 donne les valeurs de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard, On peut aussi déterminer une fonction linéaire à partir de la droite $\text{Ln}(K_d)$ vs $(1000/T)$. Les valeurs négatives des trois paramètres indiquent que la réaction est spontanée, exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant augmente par rapport à celui dans la solution. Par ailleurs, la valeur élevée de l'enthalpie standard (-82,36 kJ/mol) indique de manière claire qu'il s'agit bien d'une chimisorption [57].

Conclusion

Ce travail a mis en évidence la performance du charbon actif pour l'élimination du vert de malachite en phase aqueuse. Etude de l'influence des paramètres opératoires tels que le temps

de contact, la quantité de l'adsorbant, le pH, la concentration initiale du VM et la température a été étudiée. L'étude cinétique montre que l'équilibre s'établit au bout de 60 minutes et que le mécanisme d'adsorption est mieux décrit par le modèle du pseudo-second ordre. Ceci implique un mécanisme d'adsorption de type chimisorption. L'effet du rapport adsorbant/adsorbat est de 8 g/L, et les conditions opératoires pour lesquelles l'adsorption du VM est maximale à pH 8.

Le modèle de Langmuir représente parfaitement l'adsorption comme une distribution sous forme d'une monocouche à la surface de l'adsorbant ce qui implique une surface homogène avec une capacité maximale d'adsorption de 270,3 mg/g.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) révèlent que la réaction d'adsorption est spontanée et exothermique.

Le charbon actif est donc un adsorbant potentiel pour traiter les effluents colorés.

Références bibliographique

- [1] G. Pierre-Collet, "Rétention de virus en ultrafiltration: protocole de caractérisation," Toulouse 3, 2010.

- [2] A. Ahmad, M. Rafatullah, O. Sulaiman, M. H. Ibrahim, and R. Hashim, "Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution," (in eng), *J. Haz. Mat.*, vol. 170, no. 1, pp. 357-365, 2009/10// 2009.
- [3] 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.
- [4] N. Fayoud, S. A. Younssi, 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.
- [5] F. Khalil, O. Bouaouine, H. Chtioui, S. Souabi, M. Aboulhassan, and A. Ouammou, "Traitement des lixiviats de décharge par coagulation-floculation (Treatment of Landfill Leachate by coagulation-flocculation)," *J. Mater. Environmen. Sci*, vol. 6, no. 5, pp. 1337-1342, 2015.
- [6] H. Zazou, "Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA)," Université Paris-Est; Université Ibn Zohr (Agadir), 2015.
- [7] J. Wang and H. Chen, "Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: recent advances and perspective," *Sci. Tot. Env.*, vol. 704, p. 135249, 2020.
- [8] S. Hube *et al.*, "Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review," *Sci. Tot. Env.*, vol. 710, p. 136375, 2020.
- [9] B. Hameed and A. Ahmad, "Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass," *J. Haz. Mat.*, vol. 164, no. 2-3, pp. 870-875, 2009.
- [10] A. Abdallah, M. Bouguerra, and Z. E. Sfaksi, "Elimination du chrome hexavalent Par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de liège," Université de Jijel, 2019.
- [11] S. Khirani, "Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation," Toulouse, INSA, 2007.
- [12] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.
- [13] N. Ouslimani née Terfaia, "Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites," Université de Boumerdès-M'hamed Bougara, 2012.
- [14] C. E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*. Office des publications universitaires, 2004.
- [15] D. Guignard, *L'Essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique: à travers les problèmes de concours*. Ellipses-Marketing, 1992.
- [16] E. Gailliez-Degremont, "Polyamines adsorbées sur silice: caractérisation physico-chimique: application au traitement des eaux: étude préliminaire," Lille 1, 1996.
- [17] S. Lagergren, "Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademien," *Handlingar*, vol. 24, no. 4, pp. 1-39, 1898.
- [18] 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.
- [19] V. C. Srivastava, M. M. Swamy, I. D. Mall, B. Prasad, and I. M. Mishra, "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics," *Colloids. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 272, no. 1-2, pp. 89-104, 2006.
- [20] S. LM, "F. Meunier," *Adsorption: Aspects théoriques, Les techniques de l'ingénieur J*, vol. 2730, 2007.

- [21] N. Lamri, "Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption," *Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, Algerie*, 2010.
- [22] 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.
- [23] M. A. Slasli, "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale," Université de Neuchâtel, 2002.
- [24] H. Zerouali and H. Bessha, "Elimination de deux colorants par une bentonite modifiées » Mémoire de fin d'étude.," Mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem, 2009.
- [25] H. Freundlich, "Über die adsorption in lösungen," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 57, pp. 384-470, 1906.
- [26] Y. Ho and G. McKay, "Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash," *J. Env. Sci. Heal. P. A.*, vol. 34, no. 5, pp. 1179-1204, 1999.
- [27] E. Gileadi and B. Conway, "Modern Aspects of Electrochemistry», eds," *Bockris, J. O'M., and Conway, BE, Butter-worths, London*, vol. 3, 1964.
- [28] M. I. Temkin and V. Pyzhev, "Kinetic of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst," *Acta Phy. Chem, URSS*, vol. 12, pp. 327-356, 1940.
- [29] 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.
- [30] P. C. Vandevivere, R. Bianchi, and W. Verstraete, "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies," *J. Chem. Tech. Biotech.*, vol. 72, no. 4, pp. 289-302, 1998.
- [31] V. Calabro, G. Pantano, M. Kang, R. Molinari, and E. Drioli, "Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis," *Desalination*, vol. 78, no. 2, pp. 257-277, 1990.
- [32] J. LU, *étude comparative sur le charbon actifs*. Office international de l'eau-snide, 2005.
- [33] N. Morin-Crini, *Eaux industrielles contaminées: réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants*. Presses universitaires de Franche-Comté, 2017.
- [34] F. Z. ZITOUNI and Z. BENCHAA, "Etude de la fixation des colorants issus de l'industrie textile par un charbon actif préparé," Mémoires de Master, Génie des procédés de l'environnement, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2019.
- [35] A. T. Alves, D. J. Lasmar, I. P. de Andrade Miranda, J. da Silva Chaar, and J. dos Santos Reis, "The potential of activated carbon in the treatment of water for human consumption, a study of the state of the art and its techniques used for its development," *Advances in Bioscience and Biotechnology*, vol. 12, no. 6, pp. 143-153, 2021.
- [36] A. C. Pina, N. Tancredi, M. Baldan, J. S. Marcuzzo, and A. Amaya, "CO2 capture and biomethane obtention using activated carbon filter of animal origin," *MRS Advances*, vol. 3, no. 61, pp. 3589-3600, 2018.
- [37] N. Douara, B. Bestani, N. Benderdouche, and L. Duclaux, "Sawdust-based activated carbon ability in the removal of phenol-based organics from aqueous media," *D. W. T.*, vol. 57, no. 12, pp. 5529-5545, 2015.

- [38] N. Douara, "Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement," These doctorat de l'université de Mostaganem, These Doctorat, Université de Mostaganem, 2015.
- [39] P. Méndez *et al.*, "Adsorption ability of activated carbon obtained from sub-bituminous coal (Lebu, Chile) to capture trimethylamine," *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 64, no. 3, pp. 4582-4585, 2019.
- [40] T. Kawano, M. Kubota, M. S. Onyango, F. Watanabe, and H. Matsuda, "Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump," *Applied Thermal Engineering*, vol. 28, no. 8, pp. 865-871, 2008/06/01/2008.
- [41] M. K. B. Gratuito, T. Panyathanmaporn, R. A. Chumnanklang, N. Sirinuntawittaya, and A. Dutta, "Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology," *Bioresource techno.*, vol. 99, no. 11, pp. 4887-4895, 2008/07/01/2008.
- [42] M. S. İzgi, C. Saka, O. Baytar, G. Saraçoğlu, and Ö. Şahin, "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Microwave and Conventional Heated Almond Shells Using Phosphoric Acid Activation," *Analytical Letters*, vol. 52, no. 5, pp. 772-789, 2019/03/24 2019.
- [43] Termoul M., Bestani B., Benderdouche N., Chemrak M.A., and A. S., "Surface Modification of Olive Stone-based Activated Carbon for Nickel Ion removal from synthetic wastewater,," *Algerian J. Env. Sc. Tech.*, 2021.
- [44] M. B. Benallou, N. Douara, M. A. Chemrak, Z. Mekibes, N. Benderdouche, and B. Bestani, "Elimination of Malachite Green on granular activated carbon prepared from olive stones in discontinuous and continuous modes," *Algerian J. Env. Sc. Tech.*, vol. 7, no. 1, pp. 1698-1706, 2021.
- [45] T. C. Maponga and C. Mahamadi, "Efficient [Formula: see text] adsorption using peach stone-derived granular activated carbon," (in eng), *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, pp. 3373-3373, 2019.
- [46] M. Abbas, "Experimental investigation of activated carbon prepared from apricot stones material (ASM) adsorbent for removal of malachite green (MG) from aqueous solution," *Ads. Sci. Tech.*, vol. 38, no. 1-2, pp. 24-45, 2020.
- [47] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, and J. D. Tascón, "Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid," *J. Ana. Appl. Pyro.*, vol. 63, no. 2, pp. 283-301, 2002.
- [48] H. Arslanoğlu, S. Kaya, and F. Tümen, "Cr(VI) adsorption on low-cost activated carbon developed from grape marc-vinasse mixture," *Particulate Science and Technology*, vol. 38, no. 6, pp. 768-781, 2020/08/17 2020.
- [49] M. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, and R. Hidalgo-Alvarez, "Activated carbons from a subbituminous coal: pore texture and electrokinetic properties," *Carbon*, vol. 31, no. 5, pp. 815-819, 1993.
- [50] I. M. Trifi, "Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée," Université Paris-Est, 2012.
- [51] L. Sun and F. Meunier, "Adsorption: aspects théoriques Techniques de l'ingénieur," *J*, vol. 2, p. 730, 2007.
- [52] P. Mr and B. B. Mokhtar, "Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé."
- [53] A. Saini, S. Barman, D. Datta, K. Sharma, K. Kumar, and N. Goyal, "Kinetic and thermodynamic study of thionine dye adsorption by peanut hull," *Indian Chemical Engineer*, vol. 63, no. 5, pp. 522-532, 2021.

- [54] M. I. Temkin, "Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules," *Zh. Fiz. Chim.*, vol. 15, pp. 296-332, 1941.
- [55] N. R. K. Venkata Ratnam Myneni, Meena Vangalapati, "Methylene Blue Adsorption by Magnesium Oxide Nanoparticles Immobilized with Chitosan (CS-MgONP): Response Surface Methodology, Isotherm, Kinetics and Thermodynamic Studies," *Iran. J. Chemistry. Chem. Eng.*, vol. 39, no. 6, pp. 29-42, 2020.
- [56] B. Hameed, A. Ahmad, and K. Latiff, "Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust," *Dyes. Pigments.*, vol. 75, no. 1, pp. 143-149, 2007.
- [57] K. D. Belaid and S. Kacha, "Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois," *J. Water. Sci.*, vol. 24, no. 2, pp. 131-144, 2011.

La liste des abréviations et symboles

Q_e : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre ;

Q_t : Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g) ;

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

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

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

V : Volume de l'adsorbat (mL) ;

m : Masse du solide (l'adsorbat) en (g) ;

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

K_L : le facteur de séparation ;

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

K_T : constante d'équilibre (L/mg).

B_T : variation de l'énergie d'adsorption (J/ mol);

n : paramètre énergétique de Freundlich ;

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre (min⁻¹) ;

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre (g/mg⁻¹.min⁻¹) ;

K_{int} : la constante de diffusion intra-particule (mg/g.min^{-1/2}).

t : Temps de contact (min) ;

K_d : coefficient de distribution ;

ΔG° : Energie libre (KJ/mol) ;

ΔH° : Enthalpie (KJ/mol) ;

ΔS° : Entropie (J/mol.K) ;

R : constante du gaz parfait (J/mol.K) ;

T : Température (Kelvin) ;

CA : Charbon Actif ;

VM :Vert de malachite ;