



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*

ÉLIMINATION D'UN COLORANT BASIQUE PAR CHARBON ACTIF  
PREPARE

Présenté par :

➤ TESSAOUI MARWA

Présidente M<sup>me</sup> ATTOUTI SALIMA

MCA Université de Mostaganem

Examineur Mr. BENZEKRI BENALLOU Mokhtar

MCA Université de Mostaganem

Encadrante M<sup>me</sup> MEKIBES Zohra

MCB Université de Mostaganem

Soutenu le 07/07/2022

Année Universitaire : 2021–2022

## *Remerciement*

Nous tenons en premier lieu, à remercier Dieu le pout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier vivement notre encadrante de mémoire M<sup>me</sup> Zohra MEKIBES d'avoir accepté de diriger notre travail de fin d'études, pour son aide qu'elle n'a jamais cessé d'apporter ainsi que pour ses conseils et directives constructifs durant toute la période de notre stage

Nous remercions les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer le présent travail :

Mme ATTOUTLS d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire ainsi que pour ses enseignements durant notre étude universitaire.

M<sup>f</sup> BENZAKRI BENALLOU .M D'avoir accepté de faire partie de ce jury afin d'examiner notre travail.

Notre profonde gratitude et nos vifs remerciements vont aussi à nos enseignants durant tout le cursus universitaire.

Enfin, notre gratitude va à tous ceux qui nous ont guidé sur le bon chemin et qui nous ont donné beaucoup d'encouragements afin d'achever ce travail.

Espérant que ce mémoire soit le fruit de la bonne étude que nous avons reçue.

# DÉDICACE

## A Mon cher papa Mohamed

Permettez-moi de vous exprimer mon grand amour.

Mon attachement et ma plus haute considération pour.

Votre personne. Je suis très fière d'être votre fille et de pouvoir enfin réaliser, ce que vous avez tant espéré et attendu de moi.

Vous n'avez jamais cessé de déployer tous vos efforts afin de subvenir à nos besoins, nous encourager et nous aider à choisir le chemin de la Réussite.

Votre patience, votre bonne volonté, vos conseils précieux ainsi que votre confiance en moi ont été pour beaucoup dans ma réussite.

## Chère Maman

Si Dieu a mis le paradis sous les pieds des mères, ce n'est pas pour rien.

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mes sœurs **Maria** et **MarYem** ;

A mes grands-mères **Cherifa** et **Yamina** allah yrhmkom ;

A mon collègue Yahia merci pour votre aide.

## *Résumé*

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants et protéger notre environnement, plusieurs procédés de traitement des eaux usées sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. Donc notre travail consiste à étudier l'élimination de colorants cationiques (vert de malachite) sur du charbon préparé dans laboratoire à base de noyaux d'amande. L'adsorbant a été préalablement caractérisé, sous forme de poudre. Nous insistons sur les paramètres (temps d'équilibrage, dose, pH et température et cinétique) qui affectent l'adsorption. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir et Freundlich et Temkin. Le modèle de Langmuir est le meilleur pour décrire les isothermes expérimentales. Pour déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques (modèles de diffusion pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre et intra particulaire) ont été testés. D'autre part, l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et endothermique.

**Mots clés :** adsorption, charbon actif, polluant.

## *Abstract*

Water pollution from industrial discharges is a serious problem in several countries. To reduce the harmful effects of these pollutants and protect our environment, several wastewater treatment processes are implemented, in particular, the adsorption technique. Our work consists in studying the elimination of cationic dyes (malachite green) on charcoal prepared in the laboratory based on almond kernels. The adsorbent has been previously characterized, in powder form. We emphasize the parameters (equilibration time, dose, pH and temperature and kinetics) that affect adsorption. The adsorption isotherms of the adsorbent/adsorbate systems studied are satisfactorily described by the mathematical model of Langmuir and Freundlich and Temkin. The Langmuir model is the best for describing experimental isotherms. To determine the adsorption kinetic parameters, several kinetic models (pseudo-first and pseudo-second order and intra-particle diffusion models) were tested. On the other hand, the thermodynamic study revealed that the adsorption is spontaneous and endothermic.

**Key Words :** adsorption, activated carbon, pollutant

## ملخص

يعد تلوث المياه من التصريفات الصناعية مشكلة خطيرة في العديد من البلدان. لتقليل الآثار الضارة لهذه الملوثات وحماية بيئتنا، يتم تنفيذ العديد من عمليات معالجة مياه الصرف الصحي، على وجه الخصوص ، تقنية الامتزاز. يتمثل عملنا في دراسة التخلص من الصبغات الكاتيونية (الملكيت الأخضر) على الفحم المحضر في المختبر على أساس حبات اللوز ، وقد تم تمييز الممتزازات سابقاً في شكل مسحوق. نؤكد على المعلمات (وقت الموازنة والجرعة ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة والحركية) التي تؤثر على الامتزاز. تم وصف متساوي الامتزاز لأنظمة الممتزاز / الممتزازات التي تمت دراستها بشكل مرض من خلال النموذج الرياضي لانجموير وفريوندليش وتامكين. نموذج لانجموير هو الأفضل لوصف متساوي الحرارة التجريبية. لتحديد المعلمات الحركية للامتصاص ، تم اختبار العديد من النماذج الحركية (النماذج الزائفة الأولى والثانية الزائفة ونماذج الانتشار داخل الجسيمات). من ناحية أخرى ، أوضحت الدراسة الديناميكية الحرارية أن الامتصاص تلقائي وممتص للحرارة.

**الكلمات المفتاحية :** الامتزاز/ الكربون المنشط التجاري/ الملوث

# Sommaire

Introduction Générale .....	11
<b>Chapitre I: Généralités sur le phénomène d'adsorption</b> .....	3
I.1 Définition de l'adsorption .....	3
I.2 Principe .....	3
I.3. Mécanisme d'adsorption .....	4
I.4. Facteurs influençant l'adsorption .....	5
I.4.1 La température .....	5
I.4.2. La vitesse d'adsorption .....	5
I.4.3. La nature de l'adsorbant .....	6
I.4.4. La nature de l'adsorbat .....	6
I.4.5. La cinétique d'adsorption .....	6
I.5. Modèles cinétiques .....	6
I.7. Modèles d'isotherme d'adsorption .....	8
I.7.1. Modèle de Freundlich .....	8
I.7.2. Modèle de Langmuir .....	8
I.7.3. Modèle de Temkin .....	9
I.8. Paramètres thermodynamiques .....	9
<b>Chapitre II : Charbon actif</b> .....	11
II. Charbon actif .....	11
II.1. Définition .....	11
II.2. Type de charbon actif .....	11

II.2.1. Le charbon actif extrudé .....	11
II.2.2. Charbon actif en poudre (CAP) .....	12
II.2.3. Charbon actif granulé (CAG) .....	12
II.3. Procédés de fabrication du charbon actif .....	13
II.4. Propriétés du charbon actif .....	14
II.4.1. Propriétés texturales .....	14
II.4.2. Propriétés chimiques du charbon actif .....	15
II.4.3. Qualités et performances du charbon actif .....	15
II.4.4. Le taux d'humidité .....	15
II.4.5. L'indice d'iode .....	15
II.4.6. Indice de bleu de Méthylène .....	16
II.4.7. pH de Point de Charge Zéro (pH <sub>pcz</sub> ) .....	16
<b>Chapitre III : Etude expérimentale</b> .....	17
III.1. Le vert de malachite .....	18
III.2. La spectrophotométrie UV-Visible .....	18
III.3. Etablissement la courbe détalonnage .....	18
III.3.1. Préparation de solution mère de vert de malachite .....	18
III.3.2. Préparation des solutions filles .....	19
III.4. Etude de l'adsorption de vert de malachite .....	19
III.4.1. Effet de temps .....	19
III.4.2. L'effet de la dose .....	20
III.4.3. Effet de Ph.....	21
III.4.4. L'effet de la température sur l'adsorption .....	22

III.4.5. Isothermes d'adsorption .....	24
III.4.6. Modélisations .....	25
III.4.7. Etude de la cinétique d'adsorption .....	26
Conclusion Générale .....	29
Référence bibliographique .....	30



## *List des figures*

<b>Figure I.1 :</b> Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique.....	4
<b>Figure I.2 :</b> Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.....	5
<b>Figure I.3 :</b> schéma représente le mécanisme de l'adsorption. ....	5
<b>Figure II.1 :</b> Le charbon actif extrudé.....	12
<b>Figure II.2 :</b> Charbon actif en poudre. ....	12
<b>Figure II.3 :</b> Charbon actif granulé. ....	13
<b>Figure II.4 :</b> La texture du charbon actif.....	15
<b>Figure. III.1 :</b> Structure moléculaire du vert de malachite .....	18
<b>Figure III.2 :</b> Courbe d'étalonnage de vert de malachite.....	18
<b>Figure III.4 :</b> Evolution de taux d'élimination du vert de malachite en fonction de la dose.....	21
<b>Figure III.5 :</b> L'influence de pH sur le taux d'élimination de vert de malachite.....	22
<b>Figure III.6 :</b> Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1000/T)$ pour l'adsorption de vert de malachite par le charbon actif. ....	23
<b>Figure III.7 :</b> Isotherme d'adsorption de vert de malachite .....	24
<b>Figure III.8 :</b> Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du vert de malachite .....	25
<b>Figure III.9 :</b> Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du vert de malachite.....	25
<b>Figure III. 10 :</b> Application du modèle de Temkin pour l'adsorption du vert de malachite .....	26
<b>Figure III.11 :</b> Cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre. ....	27
<b>Figure III.12 :</b> Cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre.....	27
<b>Figure III.13 :</b> Cinétique d'adsorption de la diffusion intra particulaire. ....	28

## *List des tableaux*

<b>Tableau I.1.</b> Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	4
<b>Tableau III.1 :</b> les propriétés physico-chimique de VM.....	18
<b>Tableau III.2 :</b> Les valeurs obtenues pour établissements de la courbe d'étalonnage de VM .....	19
<b>Tableau III.4 :</b> Effet de la dose sur l'adsorption du vert de malachite (200 mg/L).....	21
<b>Tableau III.5 :</b> Les résultats de l'influence de pH sur l'adsorption (300 mg/L).....	22
<b>Tableau III.6 :</b> les résultats de l'influence de la température sur l'adsorption de vert de malachite (500 mg/L) .....	23
<b>Tableau III.7 :</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption .....	23
<b>Tableau III.8 :</b> Résultats obtenues d'isotherme d'adsorption du VM .....	24
<b>Tableau III.9 :</b> les principaux paramètres de chaque modèle. ....	26
<b>Tableau III.10 :</b> Cinétique d'adsorption de vert de malachite de concentration 775 mg/L.....	27
<b>Tableau III.11 :</b> paramètre cinétique de l'adsorption du VM (775 mg/L) .....	28

## *Introduction Générale*

Les innovations successives qu'a connues le monde depuis la fin du dix-neuvième siècle ont permis de rehausser le niveau de vie de l'homme. Cependant même si cette technologie a permis de faciliter nos tâches quotidiennes, elle a en contrepartie généré des problèmes dont les conséquences sont néfastes pour notre santé voire à long terme pour notre survie. Les changements climatiques, la disparition de certaines espèces végétales ou animales se sont les premiers signes. Ils sont le résultat d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre dans notre écosystème

La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et que le développement économique engendre des problèmes de pollution puisque les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants.

Parmi les industries qui utilisent de l'eau en quantité importante, on trouve l'industrie du tannage et du textile, où elle est utilisée essentiellement dans la teinture et la finition. Les rejets de l'industrie du textile sont connus par leur coloration intense, la présence des colorants est un problème fatal, un certain pourcentage reste toujours dans l'effluent et puisque la moindre quantité présente dans l'effluent est automatiquement perçue par l'œil humain, une décoloration totale de ces effluents avant de les rejeter dans le milieu naturel est nécessaire.

Plusieurs techniques physico-chimiques ont été employées pour l'élimination des colorants, telles que coagulation-floculation, l'oxydation chimique, la séparation membranaire, traitement biologique...etc. L'incapacité des procédés conventionnels à éliminer efficacement plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques ou leur coût très élevé fait preuve d'une nécessité de penser à des techniques avec une efficacité avérée et avec un moindre coût. Une des techniques qui a été couronnée de succès dans la diminution des espèces organiques colorées est l'adsorption. « L'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques les plus répondues. [1, 2,3]. »

Dans le but de notre travail, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des matériaux (l'utilisation de charbon actif), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (élimination un résidu pharmaceutique dans l'eau).

Notre plan de présentation de l'étude est divisé en deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption (définition, type ....etc.).
- Le second chapitre, nous allons présenter le charbon actif (définition.....)

➤ Le 3<sup>ème</sup> chapitre présenter les méthodes et le matériel du protocole expérimental ainsi que les procédures mises en œuvre de l'adsorption, en dernier nous allons faire une récapitulation des différents résultats obtenus et leur interprétation.

➤ Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale donnant les principaux résultats obtenus de cette étude.

# *Chapitre I :*

## *Généralités sur le phénomène d'adsorption*

### **I.1. Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [4].

### **I.2. Principe**

Le principe de l'adsorption repose sur la capacité d'un solide de fixer des molécules d'un gaz ou liquide sur sa surface. Les molécules adsorbées sont appelées soluté ou adsorbat et le solide est nommé adsorbant. La surface de l'adsorbant comprend les surfaces externes et internes. Plus le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant est important, plus sa surface est importante.

Selon le type des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, on peut distinguer deux types d'adsorption: l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

Physisorption se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et se produit sans modification de la structure moléculaire.

Chimisorption, les molécules adsorbées sont fixées sur la surface de l'adsorbant par des liaisons chimiques beaucoup plus fortes que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible ou irréversible [5].



**Figure I.1 :** Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique.

**Tableau I.1.** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
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	Inférieure à 10 kJ/mole	Supérieure à 10 kJ/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

### I.3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale du processus (figure 7).

- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté (adsorbat) vers la surface des grains (adsorbant)) ;
- Diffusion intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [6].

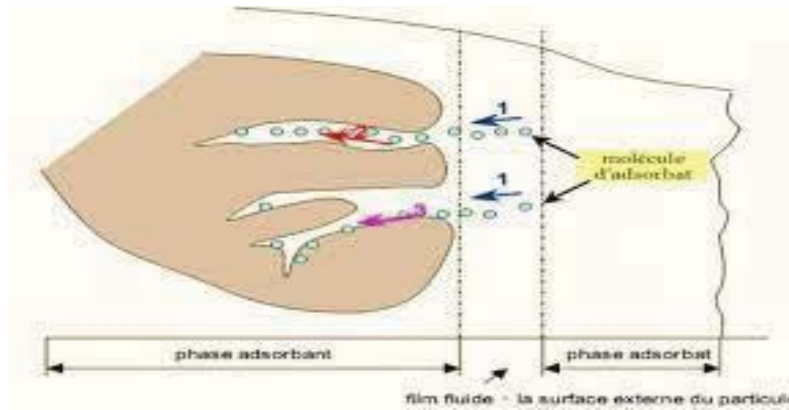


Figure I.2 : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.

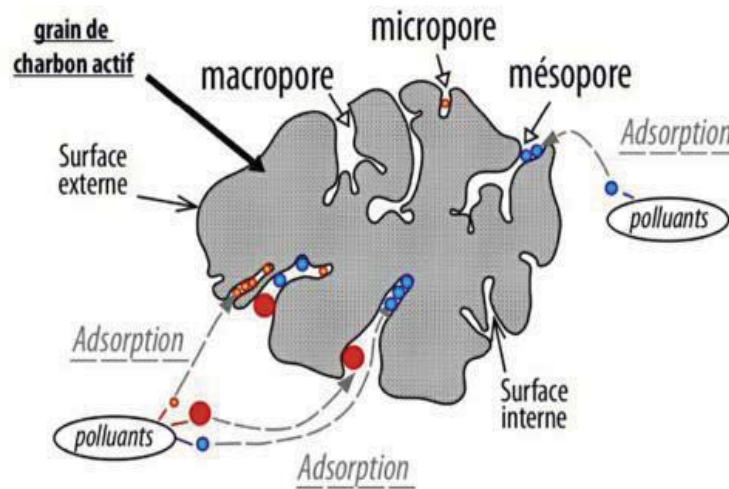


Figure I.3 : schéma représente le mécanisme de l'adsorption.

#### I. 4. Facteurs influençant l'adsorption [6]

##### – La concentration

Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

##### I.4.1 La température

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

**I.4.2. La vitesse d'adsorption** Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption 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 on accroît la vitesse.

##### I.4.3. La nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau.

#### **I.4.4. La nature de l'adsorbat**

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

#### **I.4.5. La cinétique d'adsorption**

##### **➤ Calcul de capacité d'adsorption**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un polluant est donnée par la formule suivante :

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

$q_e$ : la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg/g ;

$C_0$ : Concentration initiale du polluant en mg/L ;

$C_e$  : Concentrations du polluant à l'équilibre en mg/ L ;

$V$ : volume de la solution du polluant en L ;

$m$ : masse de l'adsorbant utilisée en g.

#### **I.5. Modèles cinétiques**

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire



➤ **Modèle cinétique du pseudo premier ordre :**

L'équation de Lagergren [6] est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (2)$$

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q_t = q_e$  à  $t = t$

$$\text{Ln} \left( \frac{q_e - q_t}{q_e} \right) = k_1 \times t \dots \dots \dots (3)$$

Où ;

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption (min<sup>-1</sup>) ;

$q_t$  : quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g) ;

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

$t$  : temps (min). Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite représentative de la fonction:

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}(q_e) - k_1 \times t \dots \dots \dots (4)$$

Où **(-k<sub>1</sub>)** et **(Ln(q<sub>e</sub>))** sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite.

➤ **Modèle cinétique du pseudo-second ordre :**

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (5)$$

Avec :  $k_2$  constante de vitesse du pseudo-second ordre (mg/g.min).

Après intégration, l'équation devient :

La quantité adsorbée  $q_e$  et la constante de vitesse  $k_2$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe  $t/q_t$  en fonction de  $t$  [7].

➤ **Modèle de diffusion intra-particulaire :**

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption.

**I.6. Classification des isothermes d'adsorption.**

Tous les systèmes adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées [8]:

- **Classe L** : Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la 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 .

- **Classe C** : Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. [9]
- **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 [10].
- **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 Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [11].

## I.7. Modèles d'isotherme d'adsorption

### I.7.1. Modèle de Freundlich

Selon ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concerne plusieurs sites d'adsorption (Surface d'adsorption hétérogène : sites d'adsorption énergétiquement différents). La relation de Freundlich est définie par :

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (6)$$

Avec :

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

$C_e$ : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L) ;

$K_F$  et  $n$  : les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité.

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \times \ln(C_e) \dots \dots \dots (7)$$

### I.7.2. Modèle de Langmuir

L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée monocouche et physique, une énergie d'adsorption identique pour tous les sites et indépendante de la présence d'autres molécules au voisinage des sites. Enfin chaque site impliqué est identique et occupé par une seule sorte de soluté. Le modèle est défini par la relation suivante [12]:

$$q_e = \frac{b \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \dots \dots \dots (8)$$

Avec :

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

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L) ;

$b$  : la quantité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g).

$K_L$  : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption (L/mg).

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{b} + \frac{1}{b \times K_L} \dots \dots \dots (9)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $(1/b)$  et  $(1/(b \times K_L))$  est d'ordonnée à l'origine.

### I.7.3. Modèle de Temkin

Slying et Frumkin, supposèrent que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique, comme dans le cas du système conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire. Cette supposition est raisonnable pour de nombreux systèmes et notamment à faible et à moyen taux de recouvrement. Cette linéarité peut provenir de plusieurs causes différentes :

- La répulsion entre les espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface.

Plusieurs auteurs ont proposé d'utiliser ce modèle en phase liquide, en traçant ( $q_e$ ) en fonction de  $\ln(C_e)$  selon l'expression suivante :

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} \times \ln(K_T \times C_e) \dots \dots \dots (10)$$

Avec :

$R = 8,314 \text{ J/mol.K}$  ;

$T$  : température absolue (en K) ;

$b_T$  : variation d'énergie d'adsorption (en J/mole) ;

$K_T$  : constante de Temkin (en L/mg).

Ce tracé permet de déterminer la pente ( $B_T = R \times T / b_T$ ), puis en introduisant une valeur de  $q_{\max}$  (par exemple issue de l'application de Langmuir), de calculer la variation d'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  [13, 14].

### I.8. Paramètres thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est donnée par la relation de Gibbs-

Helmholtz [15] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \times T \dots \dots \dots (11)$$

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln(K_d) \dots \dots \dots (12)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \times T} \dots \dots \dots (13)$$

Où :

$\Delta G^\circ$  : l'énergie libre ;  $\Delta H^\circ$  : l'enthalpie ;  $\Delta S^\circ$  : l'entropie ;

R : la constante des gaz parfaits (R= 8,314 J/ mol K).

$K_d$ : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption. Selon Ahlam M. Farhan et coll.

$$K_d = \frac{C_{ad}}{C_e} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \dots \dots \dots (14)$$

$C_{ad}$  : la masse en mg de l'adsorbat adsorbée par litre de solution à l'équilibre,

$C_0$  : la concentration initiale de la solution ;

$C_e$  : la concentration de la solution de l'adsorbat à l'équilibre.

## ***Chapitre II : Charbon actif***

### **II. Charbon actif**

#### **II.1. Définition**

Le charbon actif est un matériau utilisé à grande échelle, celui-ci est une substance carbonée qui présente un très haut degré de porosité ainsi qu'une surface spécifique élevée allant de 500 jusqu'à 2000 m<sup>2</sup> /g [11].

Ce matériau est obtenu par pyrolyse d'un composé organique issu de fibres naturelles (noix de coco, chanvre, lin... [12-13]) ou encore synthétique (résine phénolique, poly-imides, polyamides... [14.15]).

On appelle charbon actif tout matériau ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède la propriété de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation d'un précurseur à haute température.

Un charbon actif présente en général une surface spécifique élevée qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.

#### **II.2. Type de charbon actif**

Le charbon actif est disponible sous 4 formes différentes :

- Charbon actif en poudre ;
- Charbon actif en granulé ;
- Charbon actif en bâtonnet ;
- Charbon actif en fibre.

##### **II.2.1. Le charbon actif extrudé**

Le charbon actif extrudé comme présentée dans la figure (II.1) est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [17].



**Figure II.1 :** Le charbon actif extrudé.

### **II.2.2. Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP [18].

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification, il 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 [19].



**Figure II.2 :** Charbon actif en poudre.

### **II.2.3. Charbon actif granulé (CAG)**

Le CAG est représenté par une taille 0.2 mm à 5 mm, utilisé pour des applications en phase liquide des applications en phase vapeur.

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, il est aussi utilisé pour

enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches et 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. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.



**Figure II.3 :** Charbon actif granulé.

### **II.3. Procédés de fabrication du charbon actif**

L'obtention du charbon actif se fait en 3 étapes :

**1<sup>ère</sup> étape :** Séchage de la matière première.

**2<sup>ème</sup> étape :** Pyrolyse ou carbonisation de la matière première : Cette étape consiste à une décomposition thermique de matières carbonées et s'effectue à des températures inférieures à 700°C sous atmosphère inerte ou sous vide [19].

Dans cette étape, les hétéroatomes sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes se regroupent en réseau aromatique avec une structure en feuillet s'arrangeant d'une manière irrégulière provoquant ainsi des intersites donnant naissance à la porosité primaire du matériau carbonisé [20].

**3<sup>ème</sup> étape :** L'activation : Cette étape est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques afin d'assurer un meilleur développement des volumes des pores d'où la surface spécifique ainsi que la structure poreuse déjà créée lors de l'étape de carbonisation [33]. Cette activation permet d'éliminer les structures carbonées désorganisées.

- L'activation physique consiste en une oxydation thermique de la matière première et à ouvrir les pores bouchés par la pyrolyse (réaction avec la vapeur d'eau qui favorise une porosité aux dimensions larges [34, 35] ;
- L'activation chimique compte à elle est réalisée à des températures plus basses par l'ajout d'un agent chimique (acide phosphorique, acide sulfurique, la soude...) qui permet

d'ouvrir les pores et d'oxyder la surface permettant ainsi d'obtenir une surface spécifique plus importante [21].

## **II.4. Propriétés du charbon actif**

Les différentes propriétés du charbon actif sont fortement liées au type de la matière première ainsi qu'aux conditions de fabrication (le mode d'activation) :

### **II.4.1. Propriétés texturales**

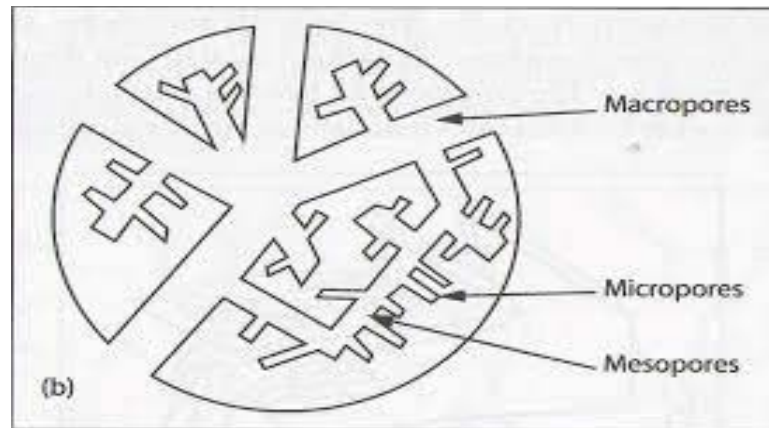
La texture du charbon actif est essentiellement caractérisée par 2 paramètres [22] :

- L'air spécifique,
- La porosité.

Ces propriétés texturales lui confèrent une capacité d'adsorption de plusieurs espèces chimiques ; En effet, le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique ainsi qu'une distribution très variée de la taille des pores que l'on peut répartir en 3 groupe selon l'IUPAC (International Union Of pure and Applied Chemistry) [23] :

- Macropores : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques ( $0,5$  à  $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- Mésopores : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques ( $25$  à  $75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.
- Micropores : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.





**Figure II.4 :** La texture du charbon actif

#### **II.4.2. Propriétés chimiques du charbon actif**

La présence d'hétéroatomes (O, H, métaux) ainsi que l'irrégularité de la structure microcristalline du charbon actif permettent la formation des groupements fonctionnels qui définissent les propriétés superficielles et chimiques (acido-basique) jouant un rôle important dans l'étape de l'adsorption.

#### **II.4.3. Qualités et performances du charbon actif [39]**

Plusieurs caractéristiques autres que la porosité ou la surface spécifique sont importantes pour définir la qualité et les performances d'un charbon actif, on peut citer :

##### **II.4.4. Le taux d'humidité**

Le taux d'humidité consiste à quantifier l'eau physiquement liée au charbon actif et est exprimée avec une valeur qui varie entre 1 et 5 % en masse de la teneur en eau.

##### **II.4.5. L'indice d'iode**

L'indice d'iode permet, grâce à une solution d'iode de mesurer la microporosité d'un charbon actif et traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules. Cette valeur exprimée en mg/g est à corrélérer avec la surface spécifique. Domaines d'utilisations du charbon actif Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines [25, 26].

##### **II.4.6. Indice de bleu de Méthylène**

L'indice du bleu de Méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [14]. L'indice du bleu de Méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est  $130 \text{ \AA}^2$  [16]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 300 mg/g

#### **II.4.7. pH de Point de Charge Zéro ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )**


Le  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif.

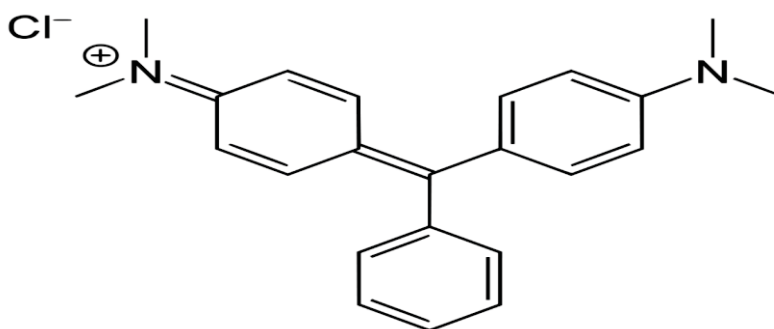
***Chapitre III :***  
***Etude expérimentale***

### III.1. Le vert de malachite

Le VM est utilisé comme colorant industriel dans certaines applications, notamment la pâte à papier, le papier et les textiles [27].

**Tableau III.1 :** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

<b>Formule brute</b>	<b>C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>; (sel)</b>	
<b>Masse molaire</b>	<b>364,911 g/mol</b>	
$\lambda_{\max}$	<b>615 nm</b>	



**Figure. III.1 :** *Structure moléculaire du vert de malachite*

### III.2. La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'abondance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, en solution. La méthode repose sur la loi de BEER-LAMBERT.

**La loi de Beer-Lambert** traduit que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration :  $A = \epsilon.l.c$ .

$A$  est l'absorbance (sans unité),  $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire (en  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ) et  $l$  le trajet optique (en cm).

### III.3. Etablissement la courbe détalonnage

#### III.3.1. Préparation de solution mère de vert de malachite

La solution mère de vert de malachite a été préparée en dissolvant 1g de produit dans 1l d'eau distillée, afin de préparer une solution de concentration égale 1000 mg/L. A partir de cette solution mère (SM) nous avons effectué tous les protocoles expérimentaux de cette étude.

### III.3.2. Préparation des solutions filles

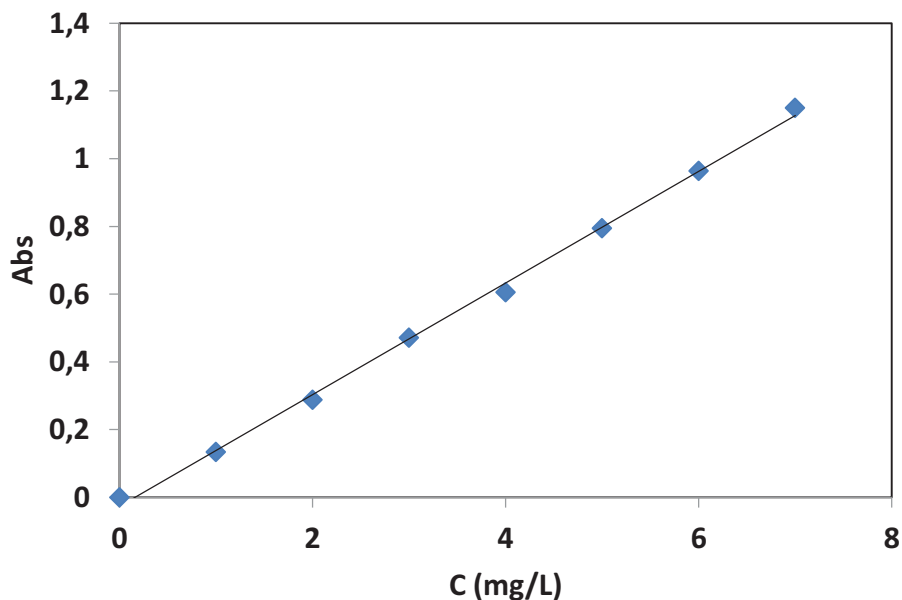
A partir de la solution SM, des étalons avec des concentrations allant de 1 à 7 mg/L ont été préparés.

Chaque étalon a été analysé par un spectrophotomètre ultra-violet / visible 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** : les propriétés physico-chimique de VM

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.2** : Courbe d'étalonnage de vert de malachite

### III.4. Etude de l'adsorption de vert de malachite

#### III.4.1. Effet de temps

L'étude de l'adsorption de vert de malachite en fonction de temps permet de déterminer le temps nécessaire de contact entre l'adsorbant-adsorbé pour établir un point d'équilibre de l'adsorption.

En vue d'établir le temps d'équilibre d'adsorption, nous avons préparé deux solutions de vert de malachite de concentration égale 100 et 150 mg/L.

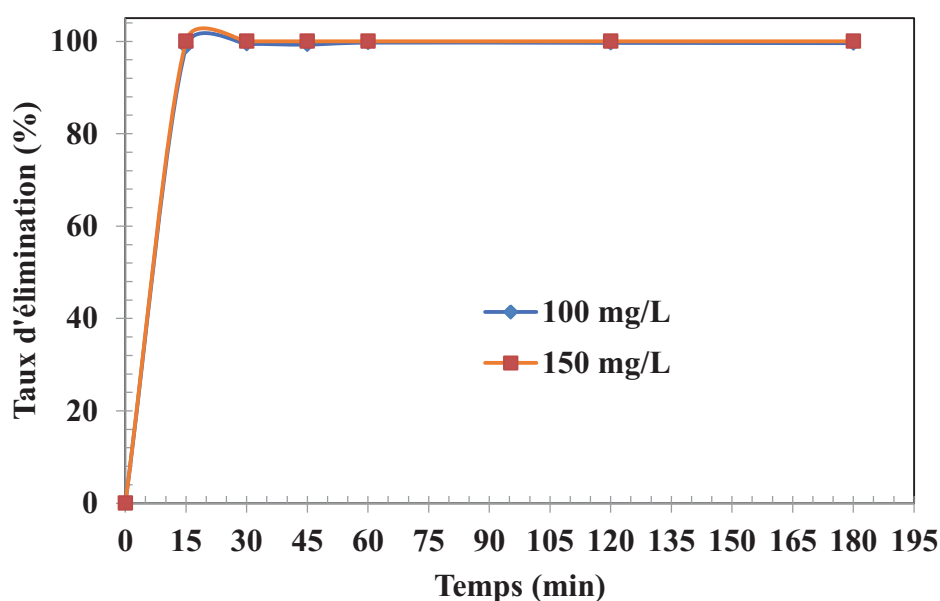
Dans une série des béchers, nous avons mis 25 mL de la solution préparée puis nous avons introduit 0,1g de charbon actif. L'ensemble des béchers sont agités à des temps d'agitation de 5 min à 360 min, puis centrifugé pour séparer l'adsorbé de l'adsorbant. La lecture est faite

par spectrophotométrie ultra-violet / visible.

Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau (III.3)** et le **figure (III.3)**.

**Tableau III.3** : Étude de temps d'équilibre de l'adsorption de vert de malachite

Temps (min)		15	30	45	60	120	180
C <sub>e</sub> (mg/L)	100 mg/L	1,197	0,583	0,721	0,282	0,338	0,395
	150 mg/L	0,0001	0,00001	0,000085	0,000024	0,000049	0,0001



**Figure III.3** : Evolution de taux d'élimination du vert de malachite en fonction du temps.

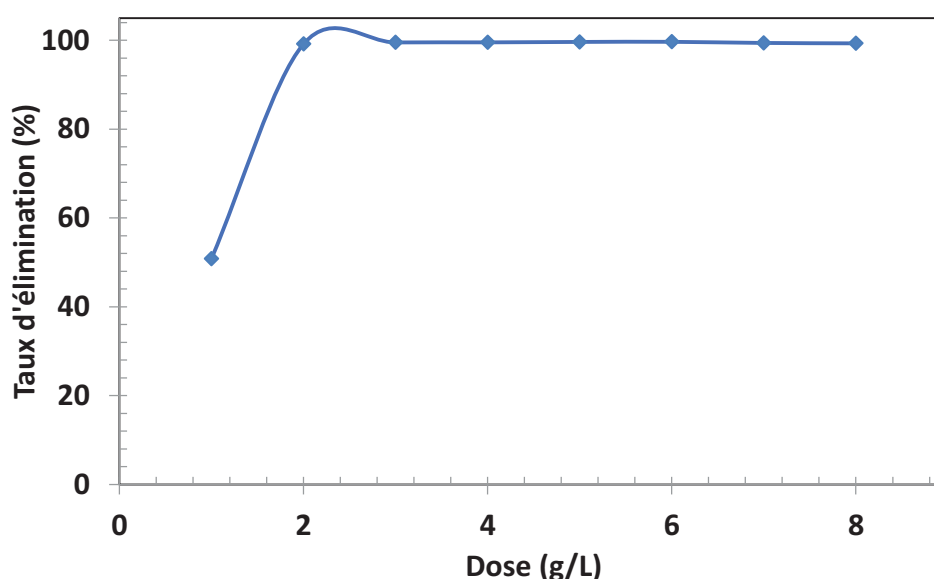
D'après les résultats de figure (III.3), nous avons remarqué que le taux d'élimination du vert de malachite augmente avec l'évolution de temps. Après 30 min de l'interaction nous avons remarqué qu'il y a formation d'un palier de saturation et que le taux d'élimination reste stable donc le temps 30 min est considéré comme temps optimal pour cette application.

#### III.4.2. L'effet de la dose

Pour étudier l'effet de la dose sur l'adsorption, nous avons versé des volumes de 25 mL de solution de vert de malachite de concentration 200 mg/l, dans une série des béchers puis on a introduit successivement des masses de : 0,025 ; 0,05 ; 0,075 ; 0,1 ; 0,125 ; 0,15 et 0,2 g de notre adsorbant, l'ensemble des béchers sont agités pendant 30 min puis centrifugés et analysés par un spectrophotomètre U.V. Les résultats sont présentés dans le tableau (III.4) et la figure (III.4).

**Tableau III.4 :** Effet de la dose sur l'adsorption du vert de malachite (200 mg/L)

Dose (g/L)	$C_e$ (mg/L)	Taux d'élimination (%)
1	98,37	50,81
2	1,66	99,17
3	0,93	99,53
4	0,91	99,55
5	0,71	99,65
6	0,66	99,67
7	1,17	99,41
8	1,35	99,33



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

Selon les résultats de tableau (III.4) et figure (III.4) le courbe on voit que le taux d'élimination de vert de malachite augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant, jusqu'à une dose d'adsorbant de 4 g/L qui exprime le point de saturation ou la capacité convient a une caractéristique d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse. Cette dose est prise en considération pour le reste de nos expériences.

#### **III.4.3. Effet de pH**

Dans l'étude de l'adsorption, le pH à une influence sur l'adsorption du fait que les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargé et se dissocier selon la valeur de pH .

Les études préalables ont montré que la capacité d'adsorption augmente lorsque le pH diminue. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte l'adsorption.

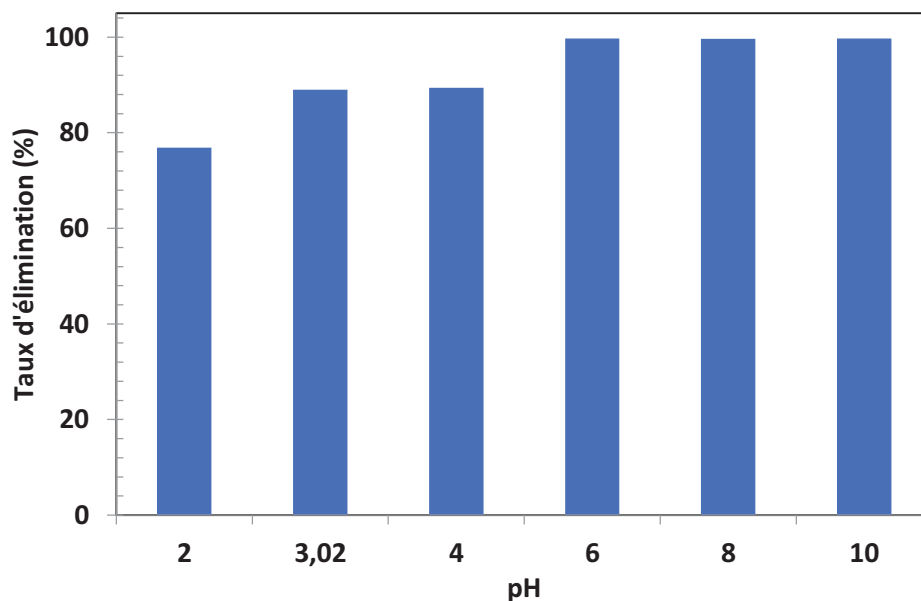
En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé.

Afin d'étudier l'effet de pH sur l'adsorption de vert de malachite, on a préparé une série des béchers dont les quels on a versé 25 ml d'une solution de concentration 300 mg/l, et on a ajusté le pH à différentes valeurs (2 ; 4 ; 6 ; 7,8 ; 10), puis on a introduit une masse de 0,1 g de charbon actif. Le pH a été ajusté par l'addition de HCl ou NaOH.

**Tableau III.5 :** Les résultats de l'influence de pH sur l'adsorption (300 mg/L)

pH	2	3,02	4	6	8	10
C <sub>e</sub> (mg/L)	69,30	33,08	31,83	0,77	1,08	0,83
T%	76,90	88,97	89,39	99,74	99,64	99,72

Les résultats représentés dans le tableau (III.5) graphiquement dans la figure (III.5), montre que le meilleur résultat de taux d'élimination de vert de malachite est acquis à pH égal à 6. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.



**Figure III.5 :** L'influence de pH sur le taux d'élimination de vert de malachite.

#### III.4.4. L'effet de la température sur l'adsorption

Dans la nature, le phénomène d'adsorption est généralement exothermique, alors la température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. La température affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. [28]

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption de polluant par le charbon actif, des flacons contenant 25 ml de solution de vert de malachite de concentration 500 mg /L et de

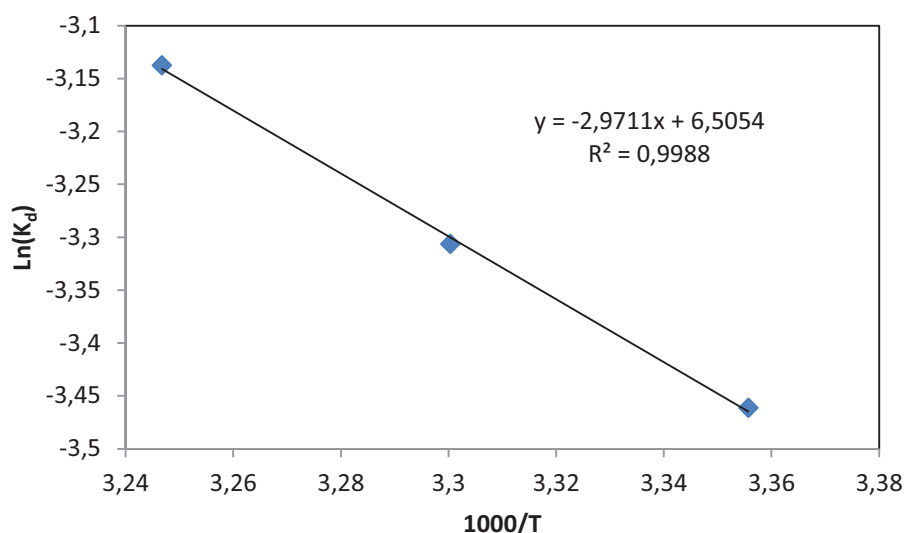


pH= 6 auxquelles nous avons ajouté 0,1g de charbon actif, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de régler la température. L'étude a été menée aux températures 25, 30 et 35 °C.

L'ensemble est agité pendant 30 min puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie U.V. Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le **tableau (III.6)** et représentés sur la **figure (III.6)**.

**Tableau III.6 :** les résultats de l'influence de la température sur l'adsorption de vert de malachite (500 mg/L)

Température (K)	$K_d$	$\ln(K_d)$	1000/T
298	0,03138	-3,462	3,356
303	0,03664	-3,307	3,300
308	0,04338	-3,138	3,247



**Figure III.6 :** Evolution de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $(1000/T)$  pour l'adsorption de vert de malachite par le charbon actif.

**Tableau III.7 :** Paramètres thermodynamiques d'adsorption

Equation	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol K)
	298K	308K	318K		
$y = -2,9711x + 6,5054$	8,58	8,47	8,30	0,0247	0,054

D'après ces résultats on peut dire que le système d'adsorption est affecté par l'augmentation de la température  $\Delta G$  est positif ce qui prouve que l'adsorption n'est pas favorable et n'est pas spontanée,  $\Delta S$  est proche de zéro ce qui prédit que la fixation des molécules sur la surface

de l'adsorbant se fait d'une façon ordonnée.

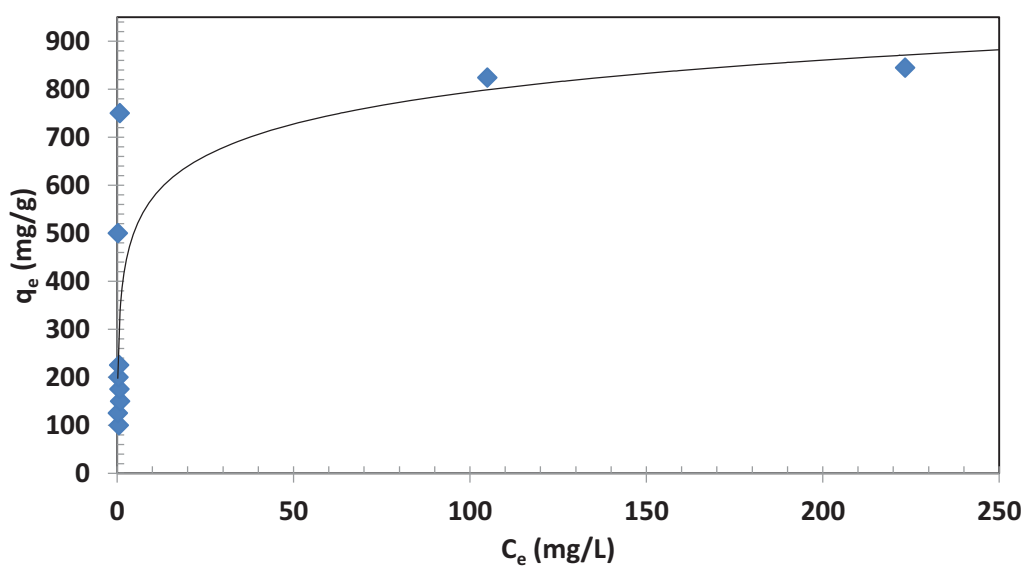
### III.4.5. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique qui représente l'équilibre thermodynamique adsorbant-adsorbat. Il exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant  $q_e$  (mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution  $C_e$  (mg/L).

Pour étudier l'isotherme d'adsorption, on prépare une série des béchers contenant 25 mL de solution de concentration qui varient entre 400 et 4000 mg/L a lesquelles on a ajouté la dose de l'adsorbant trouvé auparavant et ajusté un pH=6. L'ensemble des béchers sont agités pendant 30 min, puis centrifugés et analysés. Les valeurs de cette étude sont mentionnées dans le **tableau (III.8)**.

**Tableau III.8 :** Résultats obtenues d'isotherme d'adsorption du VM

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
400	1,084	99,73
500	0,244	124,94
600	0,902	149,77
700	0,702	174,82
800	0,432	199,89
900	0,627	224,84
2000	0,201	499,95
3000	0,758	749,81
3400	104,950	823,76
3600	223,371	844,16
4000	206,140	948,46



**Figure III.7 :** Isotherme d'adsorption de vert de malachite.

D'après la figure (III.7) et selon la classification de Giles et al, l'isotherme obtenue est du type L la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du polluant jusqu'à atteindre un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation d'une monocouche.

### III.4.6. Modélisations

Application du modèle de Langmuir ; modèle de Freundlich et le modèle de Temkin. Pour modéliser les isothermes obtenues, nous avons choisi le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Temkin.

Les courbes du modèle de Langmuir ; Freundlich et de Temkin sont représentées sur les figures (III.8) ; (III.9) et (III.10).

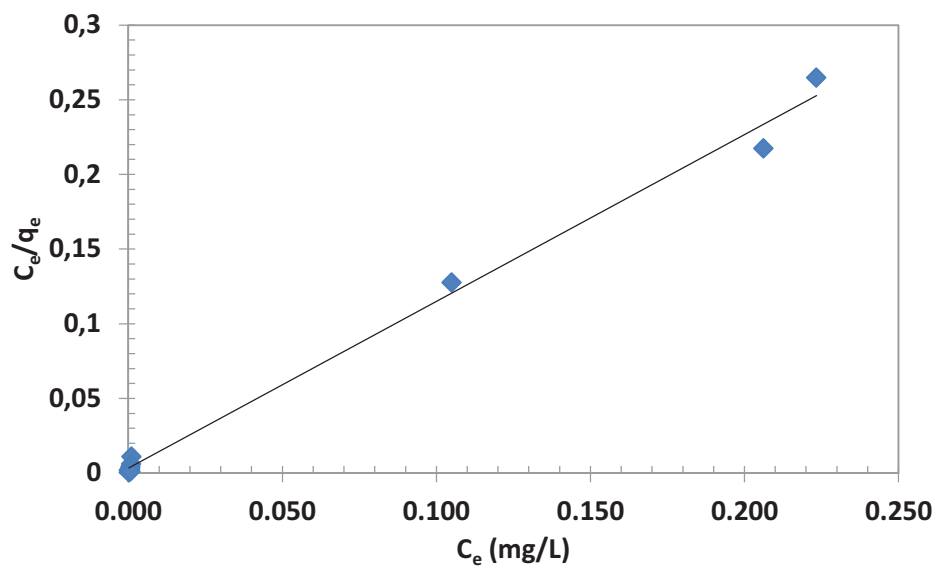


Figure III.8 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du vert de malachite

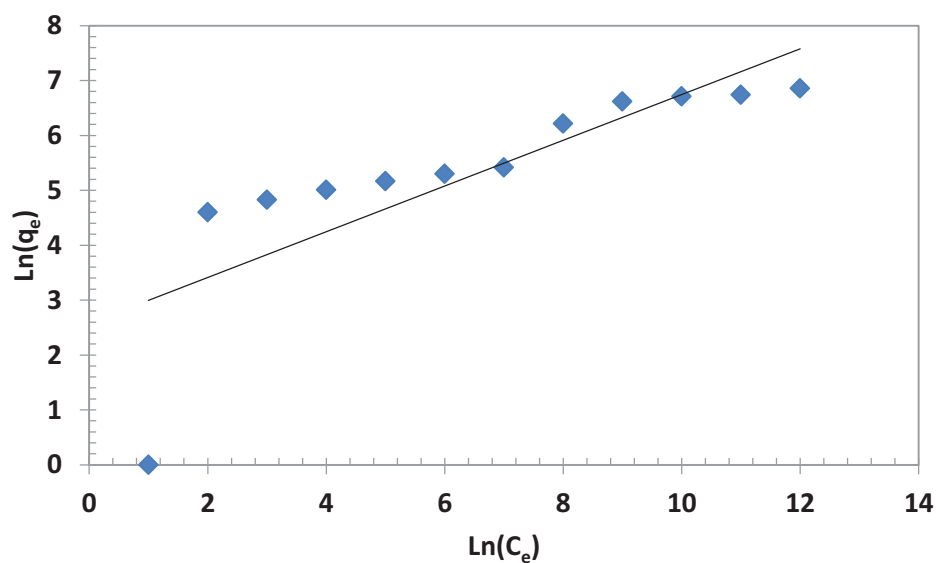
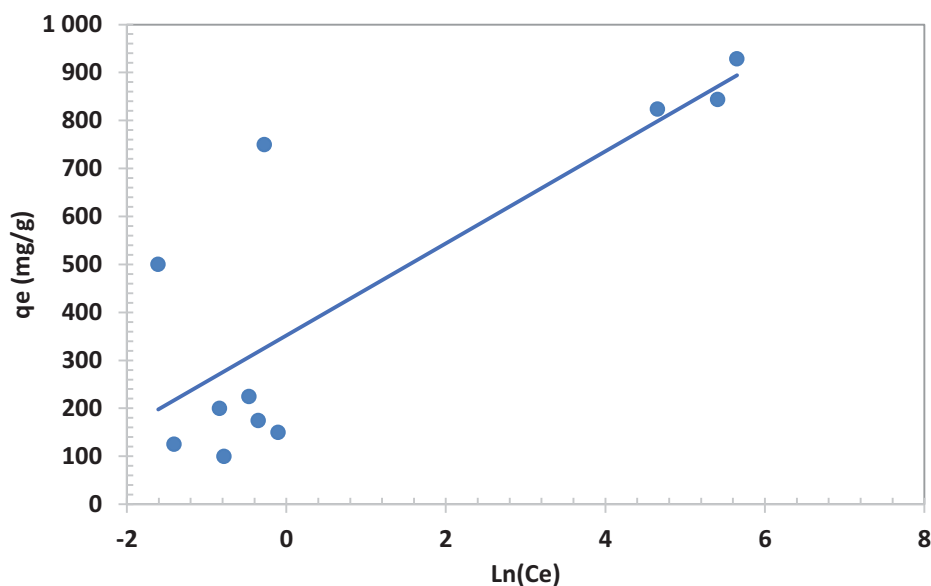


Figure III.9 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du vert de malachite



**Figure III. 10 :** Application du modèle de Temkin pour l'adsorption du vert de malachite

A partir des modèles tracés dans les figures (III.8) ; (III.9) et (III.10), on a regroupé les principaux paramètres pour chaque modèle dans le tableau (III.9).

**Tableau III.9 :** les principaux paramètres de chaque modèle.

<i>Freundlich</i>			<i>Langmuir</i>			<i>Temkin</i>		
n	$K_F$	$R^2$	b (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$b_T$	$K_T$	$R^2$
2,405	13,2514	0,652	909,09	0,3437	0,9946	95,968	39,21	0,6587

Suivant les résultats illustré sur le tableau (III.9) le modèle de Langmuir convient parfaitement à cette adsorption avec une capacité d'adsorption de 909,09 mg/g , la constante n de Freundlich supérieur à 1 confirme qu'il y a une grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant .

#### III.4.7. Etude de la cinétique d'adsorption

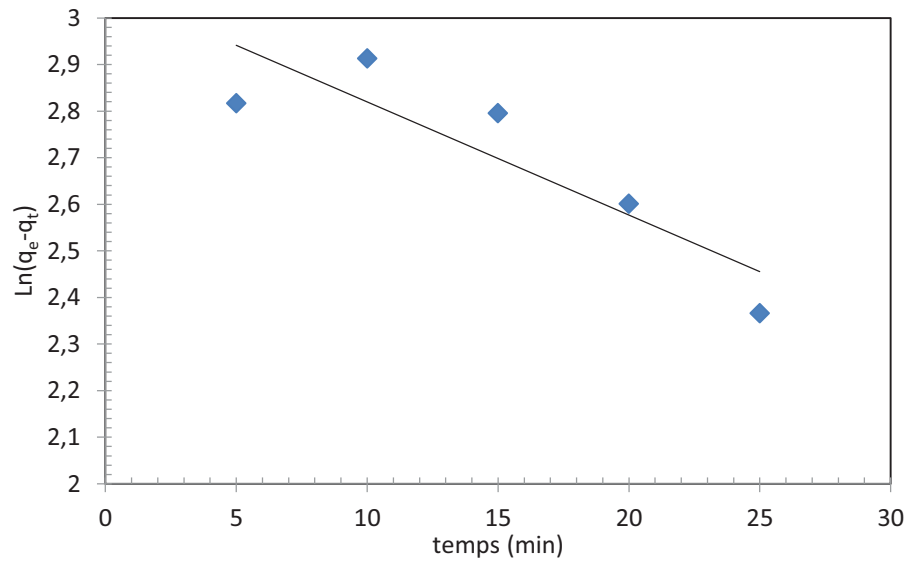
Deux modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption du vert de malachite, en prenant une dose et pH optimum trouvés précisément.

L'étude de la cinétique d'adsorption du vert de malachite sur le charbon actif a été suivie en appliquant les modèles de pseudo-premier ordre ; pseudo-deuxième ordre.

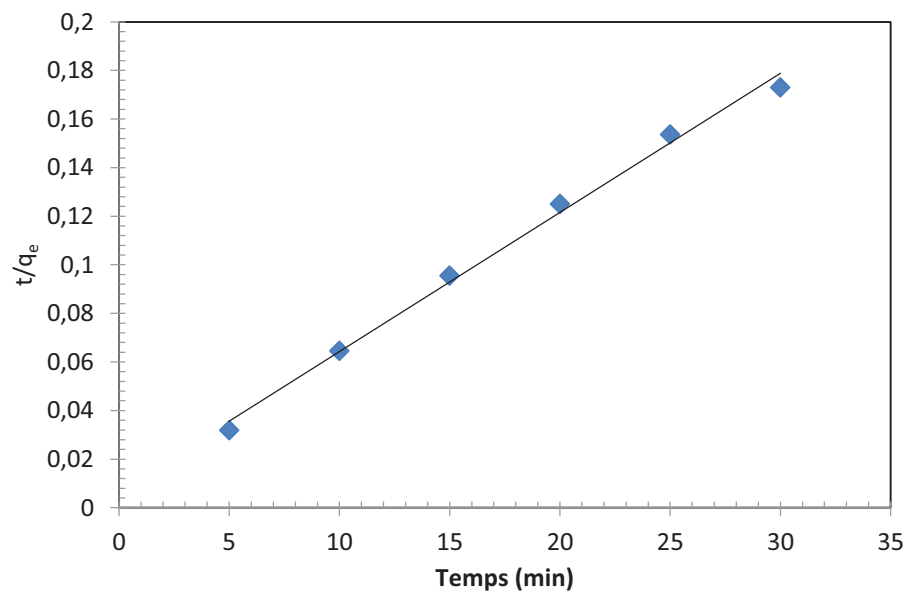
Nous citons les résultats des modèles cinétiques étudiés pour l'élimination de vert de malachite par le charbon actif dans le tableau (III.10) et les figures (III.11, III.12 et III.13).

**Tableau III.10 :** Cinétique d'adsorption de vert de malachite de concentration 775 mg/L

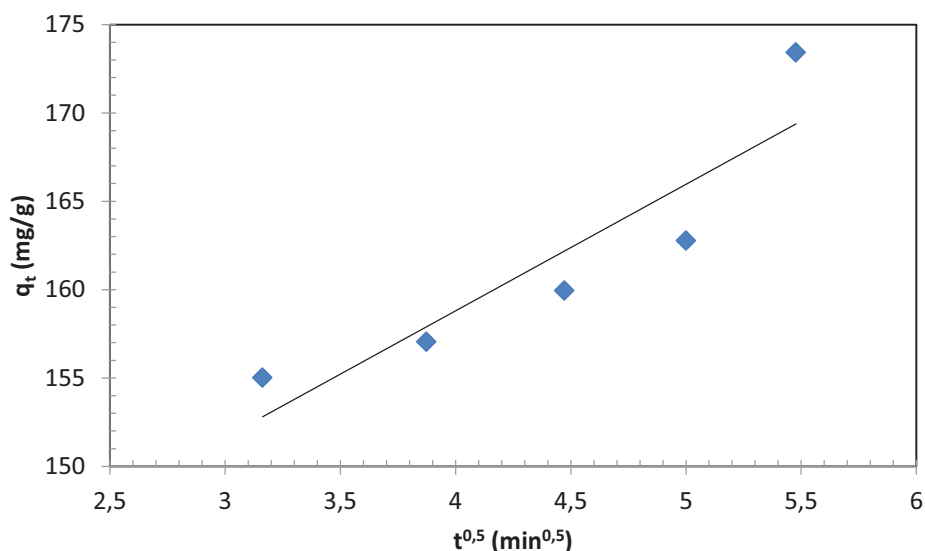
Temps (min)	$q_e$ (mg/g)	$\ln(q_e - q_t)$	$t/q_t$	$t^{1/2}$ ( $\text{min}^{1/2}$ )
5	156,70	2,81	0,03	2,2361
10	155,02	2,91	0,06	3,1623
15	157,05	2,79	0,0955	3,8729
20	159,95	2,60	0,1250	4,4721
25	162,77	2,36	0,15358	5
30	173,42	/	0,17298	5,4772



**Figure III.11 :** Cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre.



**Figure III.12 :** Cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre.



**Figure III.13 :** Cinétique d'adsorption de la diffusion intra particulaire.

**Tableau III.11 :** paramètre cinétique de l'adsorption du VM (775 mg/L)

Pseudo 1ere ordre				Pseudo 2eme ordre			
$q_{e, \text{exp}}$	$k_1$	$q_e \text{ cal}$	$R^2$	$k_2$	$q_{e, \text{exp}}$	$q_e \text{ cal}$	$R^2$
173,42	0,0243	21,38	0,7776	0,00357	173,42	200	0,9946

D'après ces résultats, on remarque que l'application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de vert de malachite donne des coefficients de détermination ( $R^2$ ) bas et que les quantités fixées par gramme de l'adsorbant calculées ne correspondent pas à celle trouvées expérimentalement. Par contre les coefficients de détermination ( $R^2$ ) du pseudo-second ordre sont élevés supérieur à 0,9, et les quantités adsorbées calculées sont presque égales à celles trouvées expérimentalement.

On peut conclure alors que l'adsorption suit bien le modèle du pseudo-second ordre pour le polluant étudié, avec l'existence d'une partie du modèle de diffusion intra particulier.

## Conclusion Générale

La présente étude, nous a permis de tester un matériau adsorbant issu ayant une capacité de rétention importante, très disponible, peu coûteux et qui peut constituer une alternative au charbon actif.. Cette dernière sera utilisée pour éliminer un colorant en solutions aqueuses par adsorption. Pour tester la performance de ce matériau, plusieurs essais d'adsorption de ces colorants ont été réalisés en prenant en compte l'influence de quelques paramètres opératoires. Les paramètres de l'adsorption optimal sont :

Temps d'équilibre =30 min, la dose= 4g/L, le pH=6 et l'élévation de la température n'est pas favorable pour ce système.

L'adsorption est bien décrite par le modèle de Langmuir avec un coefficient de détermination 0,9946 ; avec une capacité d'adsorption 928,88 mg/g.

Cette étude est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre, et la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape limitante.

La valeur de  $\Delta H$  montre que la réaction endothermique et pour  $\Delta G$  positive on peut dire que le système n'est pas spontané.

Donc le charbon actif préparé à une capacité très élevé d'adsorber le polluant.

## Référence bibliographique

- [1] S. Colombani-Bosinco ; Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1997.
- [2] H. Zoughuir, H. Khalef, O. Bouras, N. Chenouf, D. Belkaiss ; Traitement des eaux résiduaires colorées de l'unité de SOITEX de Boufarik par adsorption sur argiles modifiées». Proceeding de la 3ème conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Tome 3, 1998, 296-299.
- [3] M. Elkassimi, D. Meziane, S. Abouarnadasse, H. Azizi ; « Elimination des colorants de l'industrie de textile par le charbon de bois ». Proceeding de la 2ème conférence Maghrébine de Génie des Procédés, 1998, 555-558.
- [4] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366 (2006) 409-426.
- [5] Artur. P.Terzyk .The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of paracétamol, Physicochemical and Engineering Aspects, p.177, 23-45, (2001).
- [6] BOURAS O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse d'Etat, Université de Limoges, France, p. 15, (2003).
- [7] LUO Y., W. GUO, H.H. NGO, L.D. NGHIEM, F.I. HAI, J. ZHANG, S. LIANG et X.C. WANG. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Sci. Total Environ., p.473–474, 619–641, (2014).
- [8] MIÈGE C., J.M. CHOUBERT, L. RIBEIRO, M. EUSÈBE et M. COQUERY. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. Environ. Pollut., Special Issue Section: Ozone and Mediterranean Ecology: Plants, People, Problems, p.157, 1721–1726 , (2009).
- [9] D.W. Kolpin, E.T .Furlong, M.T. Meyer, E.M.,Thurman, S.D. Zaugg. Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste water contaminants in U.S. streams: a national reconnaissance. Environ. Sci. Technol, p.36, 1202-1211. , (2000).
- [10] J.P. Bound, N. Voulvolis, Pharmaceuticals in the aquatic environment-a comparison of risk assessment strategies, Chemosphere, p. 56, 1143-1155. ,(2004).
- [11] Artur. P.Terzyk .The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of paracétamol, Physicochemical and Engineering Aspects, p.177, 23-45, (2001).
- [12] Artur. P.Terzyk, Gerhardrychlicki, Gtanislawbiniak, and Jery p. Lukaszewicz. New correlation of the surface layer of charbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol it's adsorbed at different temperatures and pH, JCIS, 257, p.13 -30. ,(2003).
- [13] C.G. Daughton. Environmental stewardship and drugs a pollutant, The Lancet, p. 360, 1035-1036. , (2002).



- [14] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg. Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste water contaminants in U.S. streams: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol*, 36, p. 1202-1211. , (2000).
- [15] K. Kümmerer. *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate and Risks*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. , (2008).
- [16] J.P. Bound, N. Voulvoulis. Pharmaceuticals in the aquatic environment-a comparison of risk assessment strategies, *Chemosphere*, 56, 1143-1155. , (2004) .
- [17] Oudiz B, Cessac, J. Brenot J.P. Maigné P., Santucci, M.C. Robé P. Charbonneau. Gestion des sites industriels potentiellement contaminés par des substances radioactives. Réalisé par l'IPSN pour le compte des ministères de l'Environnement et de la Santé, (2000).
- [18] Kebaili Z, khelfane C. Contribution à l'analyse de la qualité des effluents liquides au niveau de l'Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager (ENIEM). Mémoire de fin d'étude, spécialité : Photologie des écosystèmes. , (2014).
- [19] Bouziani M. l'eau de la pénurie aux maladies .édition IBN-KHALDOUN. Alger.p93-96. ,(2000).
- [20] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [21] Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, p. 241-279, (1978).
- [22] N.Bahlouli, Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge 2 sur charbons actifs et argiles modifiées, Diplôme Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Algérie, 2013-2014.
- [23] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* p. 31, 385-427, (1980).
- [24] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, *springerVerlag*, Berlin, p. 37-90, (1989).
- [25] Tomlin C. D. S. *The pesticide manual: a world compendium*, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition. (1997).
- [26] Laffranque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. Phytoma, p. 449, 49-51., (1993).
- [27] E. KOLLER, aide-mémoire génie chimique, 3e Ed. dunod, paris, (2009).
- [28] Choumane Fatema Zohra. Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, thèse de doctorat Université de Tlemcen. (2014).
- [29] H. AKSASS, étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse doctorat, université de boumerdes (2013).
- [30] MEKIBAS Z, Influence de la chimie de surface de charbons commerciaux pour

l'élimination du 4 – hydroxyacetanilide, mémoire pour l'obtention de Magister en chimie, p.10, (2012).

[31] N. Sedira. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister, p.30, (2013).

[32] Yu B, Zhang Y, Alka Shukla, Shyam S, Kenneth L, Dorris M., The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, J. Hazardous Material, B80, p.33-42, (2000)

[33] BENHAMED, Imane. "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015), p. 12, 22, 23, 24. ationale Supérieure Polytechnique, p. 11, 12, 14, (2008 /2009)