



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic Republic of Algeria

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم

Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculty of Sciences and Technology

قسم هندسة الطرائق

Process Engineering Department of



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

The Date

التاريخ :

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

Adsorption du colorant safranine O par un charbon actif

Présenté par

1- ELAHOUEL Samia

2- HAMZA Asmaa

Soutenu le 24/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	BAHNES Zohra	M.C.B	E. N. S de Mostaganem
Examinatrice :	SOLTANE Khadidja	M.A.A	Université de Mostaganem
Encadrante :	DELALI Halima	M.A.A	Université de Mostaganem
Co-encadrante :	MEDJDOUB Aicha	Dr	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Le mémoire présenté ici est le résultat du travail effectué au sein du laboratoire « Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires » (SEA2M). Nous tenons à remercier la directrice du laboratoire, Madame NEMCHI Fadéla.

Nous tenons aussi à adresser nos vifs remerciements à notre encadrante, M^{elle} DELALI Halima, Maître assistant A à l'Université de Mostaganem, qui, par ses encouragements renouvelés, ses remarques pertinentes, ses conseils, sa disponibilité, et son soutien infaillible, nous avons pu achever notre travail de recherche dans les meilleures conditions.

Nos vifs remerciements s'adressent à M^{elle} BAHNES Zohra, Maître de Conférence B à l'Ecole Normale Supérieure de Mostaganem, de nous avoir honorées par sa présence en tant que présidente du jury.

Nous remercions Madame SOLTANE Khadîdja, Maître assistant A à l'Université de Mostaganem qui, nous a fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail qu'elle trouve ici l'expression de nos meilleurs sentiments.

Nous tenons aussi à adresser nos vifs remerciements à notre Co-encadrante, la Dr MEDJDOUB Aicha, qui, par ses encouragements renouvelés, ses remarques pertinentes, ses conseils, sa disponibilité, nous a permis d'achever notre travail de recherche dans les meilleures conditions.

Nous remercions, également, l'ensemble des enseignants qui ont assuré notre formation tout au long de notre cursus universitaire.

Pour finir, nous adressons nos remerciements à ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutien.

Dédicaces

Tout d'abord, et avant toute chose, je tiens à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance envers Dieu pour les nombreux bienfaits dont Il m'a comblée alors que tant d'autres en sont privés. Que louanges soient rendues à Dieu, éternellement.

À ma mère et à la mémoire de mon père, à mes frères et sœurs, à mes amis, ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide un jour, je dédie cette dédicace remplie d'amour et de gratitude. Vous êtes les étoiles qui ont illuminé ma vie, les piliers solides qui m'ont soutenue dans les moments difficiles. Votre amour inconditionnel et votre soutien indéfectible ont contribué à façonner la personne que je suis aujourd'hui.

À ma mère, tu es celle qui m'a donné la vie, qui m'a choyée et protégée. Ta douceur et ta bienveillance ont été mes refuges les plus sûrs. Même si papa n'est plus physiquement parmi nous, son souvenir continue de m'inspirer et son amour perdurera toujours.

À mes frères et sœurs, vous avez été mes compagnons de jeu, mes complices et mes confidents. Nos liens indéfectibles ont traversé les épreuves de la vie et nous ont rendus plus forts ensemble.

À mes amis, vous êtes les étoiles qui ont illuminé ma vie. Vos rires, vos encouragements et votre précieuse présence ont comblé mes journées et ont rendu chaque instant mémorable.

Et à mon amie et petite sœur Alaa ALTURK, qui est loin de moi, sachez que vous occupez toujours une place spéciale dans mon cœur. La distance n'affaiblit pas notre lien, mais le renforce. Votre amour et votre soutien sont des trésors inestimables pour moi.

À tous ceux que je mentionne dans cette dédicace, je vous remercie du fond du cœur pour votre présence dans ma vie. Votre amour, votre amitié et votre soutien sont des cadeaux précieux qui ne pourront jamais être remplacés.

Avec tout mon amour et ma reconnaissance,

ELAHOUEL Samia

Dédicaces

À mes chers parents,

À mes piliers inébranlables, mes sources de bonheur incommensurable : mon père Mohamed et ma mère Samira. Quelles que soient les paroles que je choisisse ou les mots que j'écrive, ils ne pourront jamais exprimer pleinement l'affection profonde et la gratitude immense que je ressens envers vous. J'espère que cette dédicace témoigne de mon amour sincère et ne trahit en aucun cas votre confiance et les sacrifices que vous avez consentis pour moi. Je vous aime de tout mon cœur. Que Dieu veille sur vous, Insha'Allah.

À mes précieuses grands-mères,

À ma grand-mère maternelle Bakhta, à mon grand-père maternel Djamile et à ma grand-mère paternelle Mahdjouba. Grâce à vos appels quotidiens qui ne se sont jamais interrompus, je tiens à vous exprimer ma reconnaissance infinie.

À mes chers frères et sœurs,

À mes frères bien-aimés : Sohaib et Moad.

À mes sœurs adorées : Hafsa, Aya et Assiya.

À mes amis et collègues, en témoignage de notre amitié indéfectible et des moments inoubliables que nous avons partagés, je vous dédie humblement le fruit de mes efforts. Votre soutien inestimable et votre compagnie précieuse m'ont accompagné tout au long de cette période, et je suis profondément reconnaissante de vous avoir à mes côtés. Que notre amitié se fortifie avec le temps et que nos chemins continuent de se croiser. Merci du fond du cœur pour tout.

Poursuivons notre chemin avec détermination et amour

HAMZA Asmaa

Résumé

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. Notre travail avait pour objectif d'éliminer le colorant cationique safranine O par adsorption sur un charbon actif.

Nous avons commencé par caractériser la surface du charbon actif en réalisant une analyse infrarouge à transformée de Fourier. L'analyse a révélé la présence de groupements oxygénés à la surface du charbon. L'étude des facteurs (temps, dose, pH et température), qui ont une influence sur le phénomène d'adsorption, a démontré que les capacités d'adsorption maximales ont été obtenues avec un temps de contact adsorbat/adsorbant de 3 heures, une dose de charbon actif de 2 g/L, une solution de safranine O à un pH acide de 2 et une température de 40 °C.

Selon la classification de Giles et Coll., l'adsorption étudiée correspond au type L. Les modèles isothermes de Langmuir et de Redlich Peterson ont fourni les meilleures correspondances, avec des coefficients de détermination R^2 supérieurs à 0,99. L'étude cinétique a révélé que le modèle du pseudo-second ordre décrit le mieux la cinétique d'adsorption du colorant safranine O par notre charbon actif.

Mots-clés : adsorption ; charbon actif ; safranine O.

Abstract

This study was conducted at the Laboratory of Structure, Elaboration, and Application of Molecular Materials (SEA2M) at Abdelhamid Ibn Badis University in Mostaganem. Our work aimed to remove the cationic dye safranin O through adsorption onto activated carbon.

We began by characterizing the surface of the activated charcoal through Fourier-transform infrared analysis. The analysis revealed the presence of oxygenated groups on the surface of the charcoal. The study of factors such as time, dosage, pH, and temperature, which influence the adsorption phenomenon, demonstrated that the maximum adsorption capacities were

achieved with a contact time of 3 hours between adsorbate and adsorbent, a dosage of 2 g/L of activated carbon, a solution of safranin O at an acidic pH of 2, and a temperature of 40 °C.

According to the classification by Giles et al., the studied adsorption corresponds to Type L. The Langmuir and Redlich Peterson isotherms models provided the best fits, with determination coefficients (R^2) exceeding 0.99. The kinetic study revealed that the pseudo-second-order model best described the adsorption kinetics of safranin O dye onto our activated carbon.

Keywords: adsorption, activated carbon, safranin O.

ملخص

اجريت هذه الدراسة في مخبر بنية، تحضير و تطبيق المواد الجزئية 'SEA2M' التابع لجامعة عبد الحميد ابن باديس، مستغانم. هدف هذه الدراسة هو ازالة الصبغة ' safranine O ' بادمصاصه على سطح فحم منشط.

استهلنا بدراسة سطح الفحم المنشط من خلال تحليل بالأشعة تحت الحمراء ل ' safranine O '. اظهرت هذه الاخيرة وجود مجموعات مؤكسجة على سطحه. اظهرت دراسة العوامل (الوقت، الجرعة، الحموضة و الحرارة)، التي لها تأثير على عملية الادمصاص ان اقصى قدرة ادمصاص تم التحصل عليها من خلال فترة تلامس بين الصبغة والفحم تقدر بثلاث ساعات ، و جرعة فحم 2غ/ل ، و حموضة و درجة حرارة لصبغة ' safranine O ' تقدران ب 2 و 40 درجة مئوية على التوالي.

حسب تصنيف 'Giles' و أعوانه ، عملية الادمصاص المدروسة من نوع 'L'. نتائج عملية الادمصاص تتوافق مع نماذج ' isotherme de Langmuir ' و ' isotherme de Redlich Peterson' بمعاملات تحديد (R^2) تفوق 0.99 . اظهرت دراسة سرعة الادمصاص ان نموذج شبه الرتبة الثانية هو الانسب لوصف سرعة ادمصاص الصبغة على سطح فحمنا المنشط.

الكلمات المفتاحية : الادمصاص، فحم منشط، صبغة ' safranine O '.

La liste des figures

Figure I.1. Représentation particulière de l'adsorption.	5
Figure I.2. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.	8
Figure I.3. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre.	9
Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.	9
Figure I.5. Modèle d'une monocouche.	11
Figure II.1. Structure du safranine O.	23
Figure II.2. Les étapes de fabrication d'un charbon actif.	23
Figure II.3. Spectre infrarouge du charbon actif.	25
Figure II.4. Courbe d'étalonnage du safranine O.	27
Figure II.5. Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps.	29
Figure II.6. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la dose du charbon actif.	30
Figure II.7. Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH.	31
Figure II.8. Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température.	33
Figure II.9. Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$	34
Figure II.10. Isotherme d'adsorption du safranine O par charbon actif.	35
Figure II.11. Le modèle de Langmuir linéarisée.	36
Figure II.12. Le modèle de Freundlich linéarisée.	37
Figure II.13. Le modèle de Dubinin-Radushkevich linéarisée.	37
Figure II.14. Le modèle de Redlich-Peterson linéarisée.	38
Figure II.15. Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du safranine O ($C_0 = 50\text{mg/L}$) par le charbon actif.	39
Figure II.16. Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du safranine O ($C_0 = 100\text{mg/L}$) par le charbon actif.	40
Figure II.17. Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du safranine O ($C_0 = 50\text{mg/L}$) par le charbon actif.	40
Figure II.18. Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du safranine O ($C_0 = 100\text{mg/L}$) par le charbon actif.	41

La liste des tableaux

Tableau I.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	6
Tableau II.1. Les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du safranine O.....	27
Tableau II.2. Etude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du safranine O par charbon actif.....	28
Tableau II.3. Effet de la dose du charbon actif sur l'adsorption du safranine O ($C_0=100$ mg/L).....	30
Tableau II.4. Effet du pH sur l'adsorption du safranine O par le charbon actif ($C_0 = 100$ mg/L).....	31
Tableau II.5. Effet de la température sur l'adsorption du safranine O par le charbon ($C_0=100$ mg/L).....	32
Tableau II.6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption ($C_0=100$ mg/L).....	34
Tableau II.7. Les constantes de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich et de Redlich-Peterson.....	38
Tableau II.8. Tableau récapitulatif des constantes des modèles cinétiques.....	41

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation accrue de certains produits chimiques d'origine industrielle (colorants, détergents, hydrocarbures, engrais, pesticides) ou médicale (antibiotiques, analgésiques, etc.) est à l'origine de nombreux cas de pollution de l'eau, des sols et de l'air, et suscite actuellement une attention mondiale particulière. Nous assistons de plus en plus à des altérations des écosystèmes et à des problèmes de santé publique qui peuvent entraîner l'extinction d'espèces vivantes (plantes, animaux, humains) [1].

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que la teinture du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaire et cosmétique. Ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [2].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée car facile à mettre en œuvre.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé et est généralement obtenu à partir de matériaux disponibles localement tels que des matières naturelles, des déchets agricoles et des déchets industriels [3].

Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester la capacité d'un charbon actif synthétisé au niveau de notre laboratoire, à fixer sur sa surface le colorant safranine O.

Le plan de présentation de l'étude s'articule autour de deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption (définition, types, etc.).



Introduction générale

Dans le second chapitre, nous allons présenter les différents produits chimiques, le matériel et les procédures mises en œuvre, ainsi que les techniques d'analyse utilisées, avec les différents résultats obtenus et leur interprétation.

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

Références bibliographiques

- [1] F. MESSEMECHE, Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Mémoire de Master, université de Biskra, (2014).
- [2] M.A. MADANI, Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master en génie des procédés, option : génie chimique, université de Biskra, (2014).
- [3] N. DJAKMO ,K. BETTAYEB , Optimisation des isothermes d'adsorption du 2-Mercaptobenzothiazole sur le charbon actif à base de Marc de raisin par la méthode linéaire et non-linéaire, Mémoire de Master en chimie , université de Mostaganem ,(2021).

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous aborderons le sujet de l'adsorption, qui est la technique de traitement utilisée dans cette étude. Nous commencerons par donner sa définition et explorerons les différents types d'adsorption. Ensuite, nous présenterons les modèles d'isotherme et de cinétique qui ont été utilisés dans cette étude. Pour conclure ce chapitre, nous discuterons des différents types d'adsorbants utilisés dans diverses industries.

I.2. Adsorption

1.2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit, en particulier, par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Il s'agit d'un processus de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants, selon différents processus d'intensité variable (figure. I.1).

On désigne généralement par "adsorbat" l'entité chimique qui s'adsorbe et par "adsorbant" le solide sur lequel l'adsorbat s'adsorbe. L'adsorption d'une substance à la surface d'un solide dépend principalement de ses propriétés texturales et structurales, notamment du nombre et de la forme des pores, ainsi que de la nature des groupes fonctionnels de surface. La désorption correspond au processus inverse de l'adsorption, au cours duquel les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. [1].

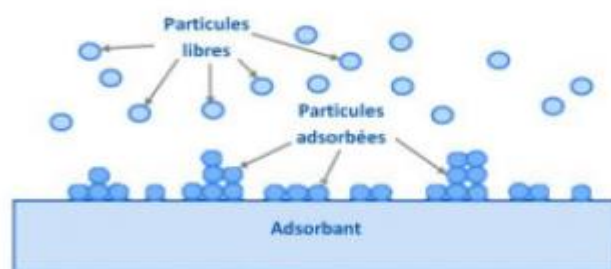


Figure I.1. Représentation particulière de l'adsorption [2].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.3. Types d'adsorption

Selon la nature de la liaison adsorbat- adsorbant, on distingue deux types d'adsorption :

La physisorption et la chimisorption.

I.3.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques, type dipôles, liaison hydrogène ou Van Der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [3].

I.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, ce qui entraîne une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [3].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau I.1

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

	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der Waals	Ionique ou covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Facile	Difficile
Type de couche	Multicouches	Monocouche
Chaleur d'adsorption (kJ/mol)	50	100 à 500

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La nature du processus d'adsorption dépend des caractéristiques physiques ou chimiques du système adsorbant et également des conditions expérimentales de ce système. Dans le but d'étudier le comportement des molécules contaminantes contenues dans une solution au contact d'une surface adsorbante, le transfert de masse ainsi que la cinétique d'adsorption, des données expérimentales de temps de contact adsorbat/adsorbant ont été appliquées à des modèles cinétiques. Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre [4].

I.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [5] :

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

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

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{I.2})$$

Avec :

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

t : Temps de contact (min).

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

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg. g^{-1}).

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $- k_1/2,303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log (q_e)$.

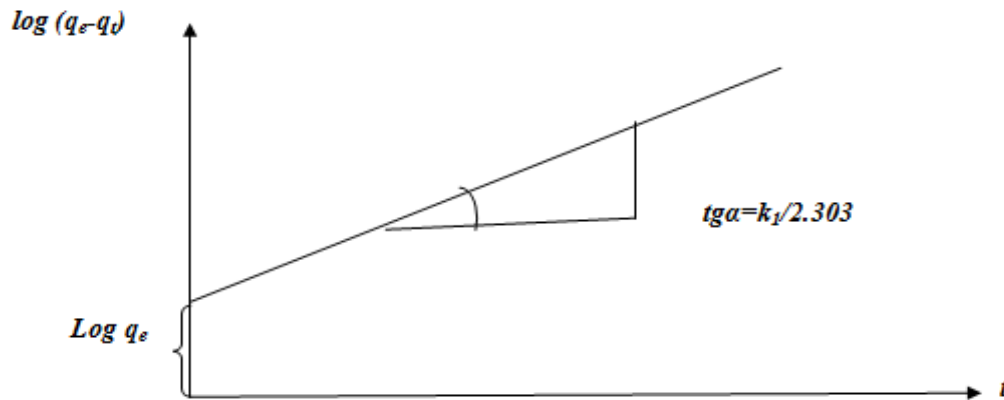


Figure I.2. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

I.4.2. Modèle du pseudo-second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption [6], un échange d'électrons par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (I.3)$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (I.4)$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g).

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t.

h : Correspond à $k_2 q_{e2}^2$, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée, à l'origine, égale à $1/k_2 * (q_{e2})^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}).

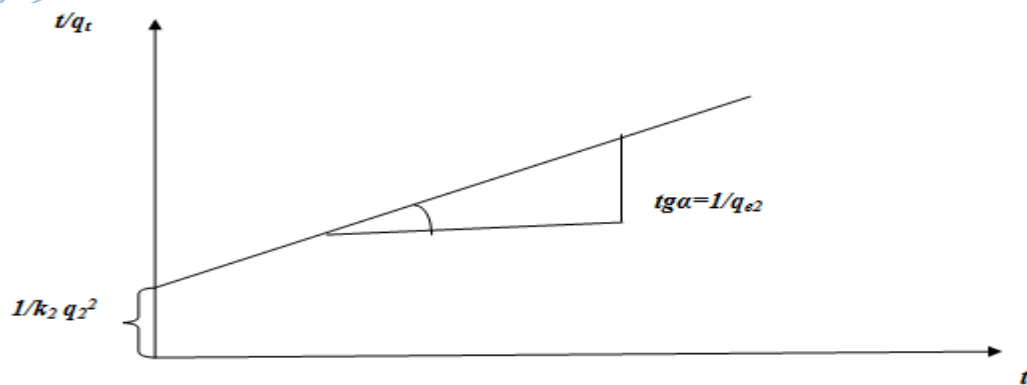


Figure I.3. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

I.5. Classification des isothermes

L'isotherme d'adsorption représente les quantités adsorbées de soluté en fonction de la concentration de ce dernier en solution à une température donnée. L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et coll. en quatre principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.4 présente cette classification

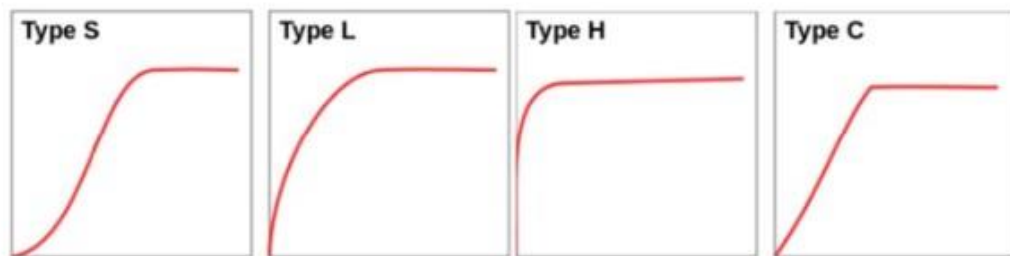


Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.

I.5.1. Les isothermes convexes de types S

L'isotherme de cette classe présente, 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 forces de Van der Waals qui attirent les molécules et les regroupent en îlots où elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est



Chapitre I : Synthèse bibliographique

favorisé, d'une part, lorsque les molécules de soluté sont adsorbées verticalement, comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel, et d'autre part, lorsque les molécules sont en forte compétition d'adsorption avec le solvant [7].

I.5.2. Les isothermes concaves de types L

L'isotherme de cette classe présente, à faible concentration, 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.

Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale [7].

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [7].

I.5.3. Isotherme de type H (haute affinité)

La partie initiale de cette 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. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [7].

I.5.4. Isotherme de type C

L'isotherme de cette classe se caractérise par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que l'isotherme de cette classe est obtenue quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [7].

I.6. Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été établi par plusieurs modèles mathématiques et empiriques, dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés on cite :

I.6.1. Modèle de Langmuir [8]

C'est le modèle le plus utilisé ; il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis, uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres, a la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.5)$$

Où :

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

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

K_L : La constante correspondante à l'énergie d'adsorption (L/mg).

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



Figure I.5. Modèle d'une monocouche [9].

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/q_e = 1/(b \cdot K_L) + C_e/b \quad (I.6)$$

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Langmuir, le tracé de C_e/q_e en fonction de C_e donne une droite de pente $1/b$ et d'ordonnée, à l'origine, $1/b.K_L$.

I.6.2. Modèle de Freundlich

C'est un modèle simple facile et très utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, il considère que le processus d'adsorption s'effectue en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation [10] :

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (I.7)$$

Où :

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 : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

La forme exploitée de l'isotherme de Freundlich est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + (1/n) \text{ log } C_e \quad (I.8)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [11] :

- $1/n=1$, l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$, l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$, l'isotherme est concave de type L.
- $1/n \ll 1$, l'isotherme est de type H.

Par ailleurs ils ont rapporté que si [12,13]:

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

I.6.3. Modèle de Redlich-Peterson

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich [14]. Il a été appliqué à l'adsorption en phase gazeuse et par analogie, son expression en phase liquide est de la forme [15-18] :

$$q_e = \frac{AC_e}{[1 + K_L (C_e)^n]} \quad (I.9)$$

Avec :

A et K_L , constantes de Redlich-Peterson.

D'après HINZ [19] et LIMOUSIN et Coll. [20], ce modèle peut s'écrire encore :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^n} \quad (I.10)$$

K_L , constante de Langmuir (en $L \cdot mg^{-1}$) correspondant à A/q_m du modèle précédent, n, coefficient (de type "n" de FREUNDLICH) compris entre 0 et 1.

Une linéarisation possible est :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{K_L^{(n-1)}}{q_m} \cdot (C_e)^n \quad (I.11)$$

Une autre possibilité de linéarisation consiste à utiliser les valeurs de K_L et de q_m du modèle de Langmuir et à tracer:

$$\ln \left[\left(\frac{q_m K_L C_e}{q_e} \right) - 1 \right] = n \cdot \ln(K_L \cdot C_e) \quad (I.12)$$

$$\ln \left(\frac{q_m K_L C_e}{q_e} - 1 \right) = n \ln(C_e) + \ln(K_L) \quad (I.13)$$

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.6.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est plus générale que celle de Langmuir car elle ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel d'adsorption constant. La forme linéaire de ce modèle est donnée par l'équation suivante [21] :

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - K_{DR}\varepsilon^2 \quad (\text{I. 14})$$

Où :

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

k_{DR} : La constante de Dubinin-Radushkevich ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$).

ε : Le potentiel de Polanyi (J/mol), déterminé par :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{I. 15})$$

Les coefficients du modèle de Dubinin-Radushkevich (q_m et k_{DR}) peuvent être obtenus à partir du tracé linéaire de $\ln(q_e)$ en fonction de ε^2 . L'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mol) peut être obtenue à partir des valeurs de k_{DR} en employant l'équation suivante :

$$E = \sqrt{\frac{1}{2K_{DR}}} \quad (\text{I. 16})$$

Les constantes de l'isotherme de Langmuir ne permettent pas d'expliquer les propriétés du processus d'adsorption, qu'il soit physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E), calculée à partir de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich, fournit des informations précieuses sur ces propriétés [22]:

- $E < 8$ kJ/mol : la physisorption qui domine.
- $8 < E < 16$ kJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16$ kJ/mol: la sorption est dominée par diffusion intra particule.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.7. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG , de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou, endothermique ($\Delta H > 0$)

La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = (-\Delta H / RT) + (\Delta S / R) \quad (I.17)$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution.

ΔH : Enthalpie (KJ/mole).

ΔS : Entropie (KJ/mole).

ΔG : Energie libre (KJ/mole).

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mole. K).

T : Température (K).

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = q_e / C_e \quad (I.18)$$

A partir du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, ΔH et ΔS sont déduites respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

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

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (I.19)$$

I.8. Choix de l'adsorbant

La condition nécessaire pour obtenir une séparation entre le solvant et les solutés est de disposer d'un adsorbant vis-à-vis duquel l'adsorbabilité du solvant est inférieure à celle du soluté.

Le choix de l'adsorbant peut être difficile et parfois impossible. Pour cette raison l'adsorbant doit avoir certaines propriétés telles que :

- Présenter une surface spécifique assez importante.
- Avoir une grande capacité d'adsorption.
- Être disponible et bon marché.
- Avoir une possibilité de régénération.

I.9. Les différents types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants: les charbons actifs, les argiles, les zéolithes, les alumines activées et les gels de silice.

I.9.1. Les charbons actifs

Les charbons actifs (CA) sont constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe, qui présente une porosité très développée. Leur capacité d'adsorption est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, présents à leur surface. Les charbons actifs sont obtenus à partir d'une grande variété de matériaux contenant du carbone, qu'ils soient d'origine végétale, animale ou minérale, qui sont carbonisés puis activés [23].

I.9.2. Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates naturels qui peuvent être activées pour améliorer leurs propriétés adsorbantes [24].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.9.3. Les Zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants à squelette cristallin constitués d'aluminosilicate tridimensionnel, composés de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Leur formule générale est $(\text{AlO}_2\text{M}, \text{NSiO}_2)$, où M représente généralement un métal alcalin ou alcalino-terreux et N.

Il existe plus de 100 espèces de zéolithes qui diffèrent par leur structure cristallographique. Ces zéolithes possèdent une structure microporeuse composée de cavités et de canaux qui leur confèrent des propriétés adsorbantes. Ils sont disponibles sous forme de poudre, de granulés ou d'extrudés. Leur surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$, mais ils présentent une bonne sélectivité [24].

I.9.4. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, ce qui conduit à un produit d'une composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$. Ce produit présente une structure poreuse résultant de la perte de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , favorisant une adsorption préférentielle par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, de polarité moyenne et hydrophiles. Leur surface spécifique est de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [24].

I.9.5. Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, qui est obtenu par acidification d'un silicate de sodium ou à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH présents conduisent à des liaisons hydrogène. On distingue deux types de silice : la silice microporeuse, qui est assez hydrophile, et la silice macroporeuse, qui est plus polyvalente et se distingue par la taille de ses pores. Leur surface spécifique peut varier de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$.

Il existe de nombreux autres types d'adsorbants, chacun ayant ses propres caractéristiques et applications spécifiques. Le choix de l'adsorbant dépend de la nature des substances à adsorber et des exigences de l'application particulière [25].

Références bibliographiques

- [1] T. AINANE, Valorisation de la biomasse algale du Maroc: Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira Tamariscifolia* et *Bifurcaria Bifurcata*, Thèse de Doctorat, Casablanca, (2011).
- [2] S. GHALI, Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux, Mémoire de Magister, Skikda, (2008).
- [3] S. TEBESSI, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Mémoire de Master en chimie, option : génie des matériaux, université de Oum El Bouaghi, (2011).
- [4] A.S. DJOUHER, Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel, Mémoire de Master en chimie, option : chimie physique, université de Tizi-Ouzou (2018).
- [5] S. LAGERGREN, *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe* Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, (1898).
- [6] C. TRAVIS, E.L. ETNIER, A survey of sorption relationships for reactive solutes, journal of environmental quality, (1981).
- [7] L. DENFIR, Adsorption compétitive du bleu de cibacète, cadmium et cuivre sur les (oxy) hydroxydes ferrique HFO et goethique, Mémoire de Master en chimie industrielle, option : technologie des matériaux université Saad DAHLAB – Blida, (2011).
- [8] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, Journal of the American chemical society 38 (1916) 2221-2295.
- [9] J-M. VANSON, Interdépendance entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique, Thèse de Doctorat, Paris (2016).
- [10] H. FREUNDLICH, Über die adsorption in lösungen, Zeitschrift für physikalische Chemie 57 (1906) 385-470.

Références bibliographiques

- [11] H. ZEGHACHE, Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau « charbon actif », Thèse de Doctorant en chimie, option : matériaux et environnement, université de Oum-El-Bouaghi, (2019).
- [12] D. YADAV, M. KAPUR, P. KUMAR, M.K. MONDAL, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue, *Process Safety and Environmental Protection* 94 (2015) 402-409.
- [13] M.T. AMIN, A.A. ALAZBA, M. SHAFIQ, Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics, *Sustainability* 7 (2015) 15302-15318
- [14] O. REDLICH, D.L. PETERSON, A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, (1959) 63, 1024-1026.
- [15] A. KUMAR, S. KUMAR, S. KUMAR, D.V. GUPTA, Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Hazardous Materials*,(2007) 147, 155-166.
- [16] O. HAMDAOUI, E. NAFFRECHOUX, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II .Models with more than two parameters, *Hazardous Materials*, (2007b) 147, 401-411.
- [17] M.C. NCIBI, Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *Hazardous Materials*, (2007). DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.08.038.
- [18] V.C. SRIVASTAVA, M.M. SWAMY, D. MALLI, B. PRASAD, I.M. MISHRA, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,(2006) 272, 89-104.
- [19] C. HINZ, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*,(2001) 99, 225- 243.
- [20] G. LIMOUSIN, J.P. GAUDET, L. CHARLET, S. SZENKNECT, V. BARTHES, M. KRIMISSA, Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry*, (2007)22, 249-275.



Références bibliographiques

[21] T.H. CHRISTENSEN, Cadmium soil sorption at low concentration : I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air and Soil Pollution*,(1984a) 21, 105-114.

[22] B.R. COUGHLIN, A.T. STONE, Nonreversible adsorption of divalent metal ions Mn(II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Pb (II) onto goethite : Effects of acidification, Fe (II) addition and picolinic acid addition. *Environ. Sci. Technol*, (1995) 29, 2445-2455.

[23] S. BASHKOVA, F.S. BAKER, X. WU, T. R. ARMSTRONG, and V. SCHWARTZ, Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide : of the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen , *Carbon*,(2007) vol. 45, no.6, pp. 1354- 1363.

[24] A. KHOUALDI, A.A. MEDJANI, Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile, Mémoire de Master, option : génie chimique, université de Oum-El Bouaghi, (2017).

[25] C. MORENO-CASTILLA, Adsorption of organique molécules from aqueuse solution on carbone matériaux, *Carbone*, (2004) 42, 83, 94.

Chapitre II

Partie expérimentale

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Introduction

Dans le cadre de notre travail, nous avons décidé de valoriser un déchet végétal local en le transformant en charbon actif afin de l'utiliser pour éliminer un polluant organique.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, notamment les méthodologies utilisées pour la préparation et la caractérisation du charbon, le protocole expérimental ainsi que les techniques de mesure utilisées pour l'étude de l'adsorption et les résultats obtenus.

II.2. La molécule étudiée

Le safranine O est la molécule étudiée. Il s'agit d'un colorant organique de couleur rouge foncé appartenant à la famille des colorants azoïques et basiques. Il est également connu sous les noms de "Rouge de Safran", "Phénosafranine" ou "Benzosafranine".

Le safranine est couramment utilisé comme colorant dans l'industrie alimentaire pour donner une teinte rouge à certains produits tels que les bonbons, les viandes et les sauces. Il est également utilisé comme colorant dans les cosmétiques, les encres, les peintures et les produits pharmaceutiques. Par le passé, le safranine a également été utilisé à des fins médicales pour la coloration des tissus biologiques, facilitant ainsi leur visualisation et leur observation au microscope.

Cependant, il est important de noter que le Safranine peut être toxique et irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. Par conséquent, il est crucial de manipuler le safranine O avec précaution et de suivre les protocoles de sécurité appropriés lors de son utilisation [1]. La structure du safranine O est représentée dans la Figure II.1.

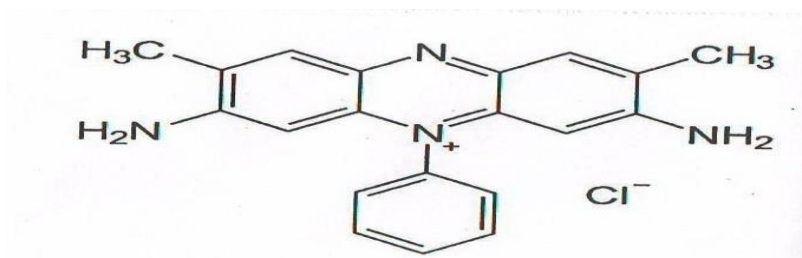


Figure II.1. Structure du safranine O.

II.3. La fabrication d'un charbon actif à partir d'un support naturel

La fabrication du charbon actif comporte plusieurs étapes (figure II.2). La matière première (le support naturel) est lavée, séchée puis broyée et tamisée. Elle subit ensuite un traitement chimique suivi d'une calcination dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. La préparation de notre charbon actif suit les opérations résumées dans l'organigramme ci-dessous :

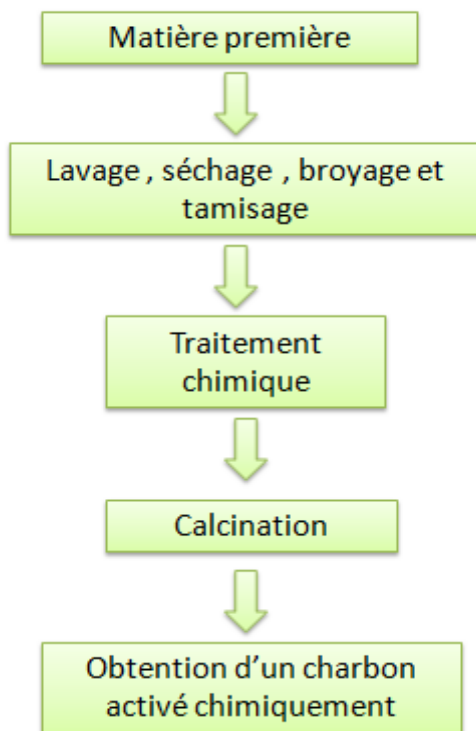


Figure II.2. Les étapes de fabrication d'un charbon actif.

II.4. Méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectrophotométrie UV-visible.

II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

- **Principe**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul [2].

- **Préparation de l'échantillon**

On mélange 1 mg d'adsorbant (charbon actif) avec 100 mg de KBr dans un mortier en agate. Le mélange résultant est ensuite placé dans une pastilleuse où une pression élevée est appliquée sur la poudre pour la transformer en une pastille. La pastille obtenue est ensuite analysée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier.

Chapitre II : Partie expérimentale

La figure II.3 représente le spectre infrarouge du charbon actif :

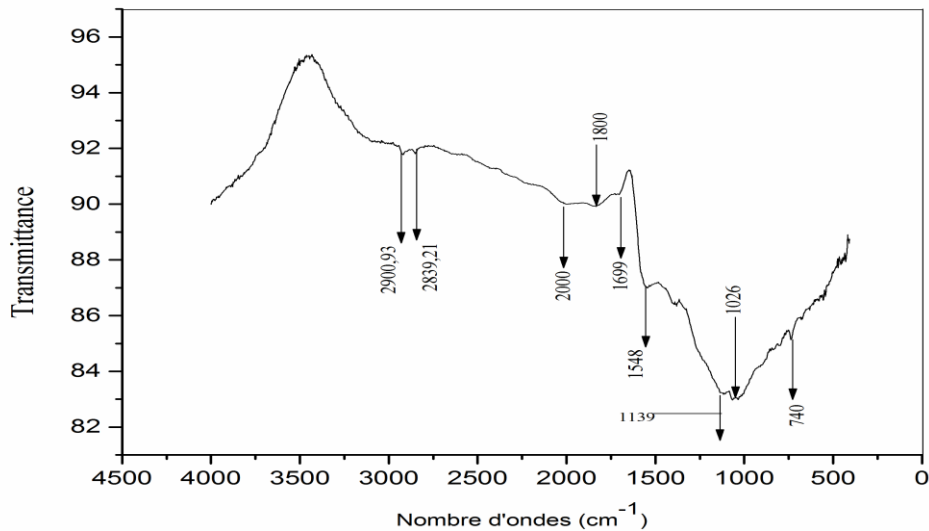


Figure II.3. Spectre infrarouge du charbon actif.

L'analyse du spectre montre la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface du charbon actif. Les pics observés sont :

- Un pic à 740 cm⁻¹ pourrait être attribué aux vibrations de déformation angulaire C-H [3].
- Un pic à 1026 cm⁻¹ pourrait correspondre à une liaison C-O [4].
- Un pic à 1139 cm⁻¹ pourrait être attribué aux vibrations aromatiques C-H [5].
- Les deux pics à 1548 et 1669 cm⁻¹ pourraient correspondre aux vibrations des liaisons C=C dans les cycles aromatiques [6].
- Un pic à 1880 cm⁻¹ pourrait être attribué aux vibrations d'élongations des groupes C=O (des cétones, aldéhydes, ou des groupes carboxyliques) [6].
- Un pic à 2000 cm⁻¹ pourrait correspondre aux vibrations des cycles aromatiques [5].
- Les deux pics à 2839 et 2900 cm⁻¹ indiqueraient la présence des groupements aliphatiques CH₃ et CH₂ [6].

II.4.2. La spectrophotométrie UV-visible

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

- **Loi de Beer –Lambert**

Elle indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut être utilisée pour déterminer cette concentration. La détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit calculée directement de l'équation quand le coefficient d'extinction molaire est connu [7].

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

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \times C \times l \quad (\text{II.1})$$

Avec : T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : Intensité du faisceau émergent et incident.

ε : Coefficient spécifique d'absorbance.

l : Epaisseur de la cuve.

II.5. Application à l'adsorption

L'étude d'adsorption a été réalisée sur un déchet végétal transformé en charbon actif. Ces expériences ont été menées au sein du laboratoire Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEAMM).

Etablissement de la courbe d'étalonnage

L'expérience consiste à préparer d'abord une solution mère (SM) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

Chapitre II : Partie expérimentale

- **Préparation de la solution mère (SM)**

Une solution mère est préparée en dissolvant 100 mg de safranine O dans de l'eau distillée dans une fiole de 1000 mL, ce qui correspond à une concentration de 100 mg/L.

- **Préparation des solutions filles**

À partir de la solution mère (SM), des échantillons étalons avec des concentrations allant de 1 à 10 mg/L ont été préparés.

II.6. Courbe d'étalonnage du colorant safranine O

Chaque échantillon étalon a été analysé dans la plage visible à une longueur d'onde de 520 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. La longueur d'onde de 520 nm a été déterminée par balayage. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.1 et illustrés graphiquement dans la figure II.4.

Tableau II.1. Les valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du safranine O.

Concentration	0	1	2	4	6	8	10
Absorbance	0	0,1303	0,23	0,4767	0,6954	0,9209	1,112

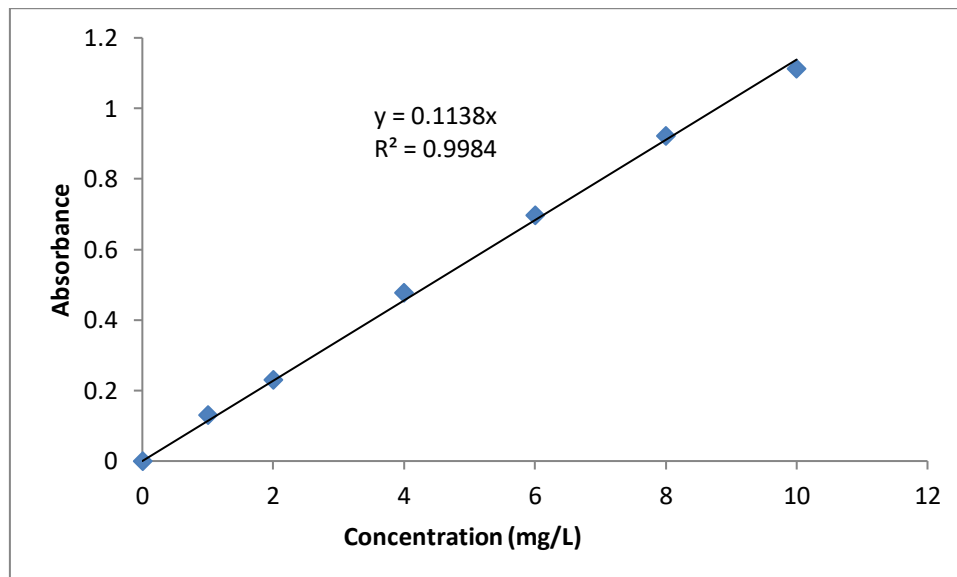


Figure II.4. Courbe d'étalonnage du safranine O.

Chapitre II : Partie expérimentale

On observe que la courbe est une droite, avec un coefficient de détermination R^2 de 0,99, ce qui indique un bon ajustement linéaire. L'équation de la droite qui relie l'absorbance A à la concentration du colorant safranine O est la suivante : $A = 0,1138 * C$. Cette équation sera utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du colorant safranine O.

II.7. Détermination du temps d'équilibre

Dans le but de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, nous avons préparé deux solutions de safranine O à des concentrations arbitraires de 50 mg/L et 100 mg/L, puis suivi la procédure suivante :

Dans une série de béchers, nous avons ajouté successivement 0,025 g de charbon actif et 25 mL de la solution préparée. Le mélange a été agité pendant des durées d'agitation allant de 30 à 180 minutes, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.2 et représentés graphiquement sur la figure II.5.

Tableau II.2. Etude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du safranine O par charbon actif.

50 mg/L						
Temps(min)	30	60	90	120	180	240
x/m (mg/g)	6,39	8,74	9,56	10,67	12,44	12,38
100 mg/L						
Temps(min)	30	60	90	120	180	240
x/m (mg/g)	14,74	18,12	19,04	19,76	21,97	21,94

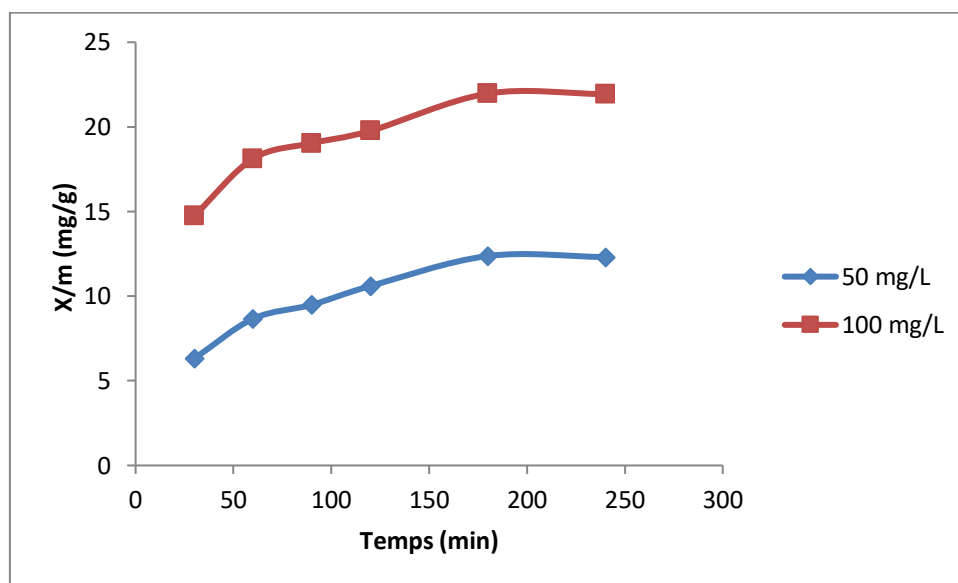


Figure II.5. Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps.

Selon les observations de la figure II.5, on peut constater que l'adsorption du safranine O augmente progressivement avec le temps en raison de la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface du charbon actif. Cependant, cette augmentation ralentit au fur et à mesure que l'adsorption se rapproche de l'état d'équilibre. Cela est dû au remplissage des sites actifs au fil du temps, ce qui entraîne une diminution des sites actifs vacants disponibles [8]. À l'état d'équilibre, la quantité adsorbée reste constante, indiquant l'établissement d'un équilibre entre le charbon actif et la solution de colorant.

Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre est de 3 heures, indépendamment de la concentration étudiée. Par conséquent, dans toutes les expériences d'adsorption ultérieures, un temps de contact de 3 heures entre l'adsorbant et l'adsorbat sera maintenu.

II.8. Effet de la dose de l'adsorbant sur le processus d'adsorption

On ajoute dans une série de béchers des quantités croissantes de notre charbon actif, soit 0,0125 g, 0,025 g, 0,05 g, 0,075 g, 0,1 g et 0,150 g, respectivement. À chaque bécher, on ajoute 25 mL de la solution du polluant dont la concentration est de 100 mg/L. L'ensemble est ensuite agité pendant une période de 3 heures, puis centrifugé et analysé à l'aide d'un spectrophotomètre.

Chapitre II : Partie expérimentale

Les résultats de ces mesures sont récapitulés dans le tableau II.3 et représentés graphiquement dans la figure II.6.

Tableau II.3. Effet de la dose du charbon actif sur l'adsorption du safranine O ($C_0=100$ mg/L).

La dose (g/L)	0,5	1	2	3	4	6
x/m (mg/g)	19,21	21,97	22,26	22,58	22,59	16,45

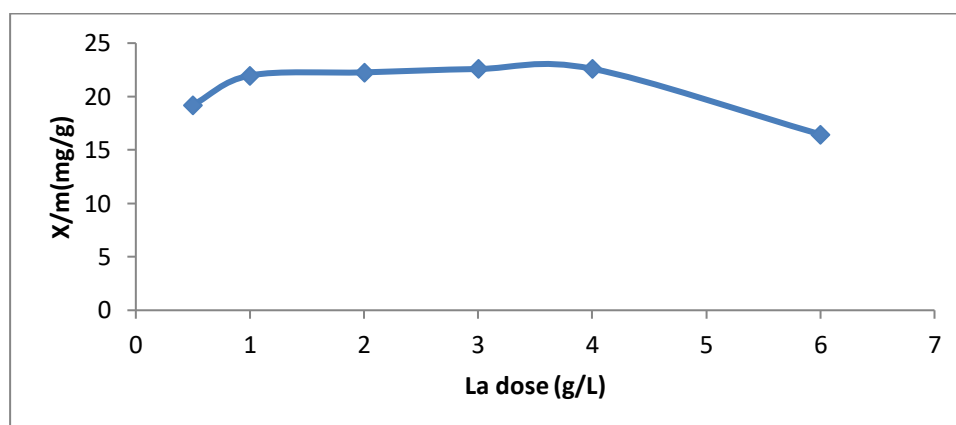


Figure II.6. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la dose du charbon actif.

En se référant à la figure II.6, on peut observer que l'augmentation de la quantité de charbon actif entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption, et que la capacité d'adsorption optimale du safranine O est atteinte avec une dose de charbon actif de 2g/L. Ainsi, cette nouvelle dose sera utilisée dans toutes les expériences d'adsorption subséquentes. C'est un résultat prévisible auquel on peut s'y attendre, car en augmentant le nombre de molécules d'adsorbants il y aurait plus de surfaces disponibles pour la fixation du polluant. Par conséquent la probabilité de rencontre (molécule –site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention [9].

Cependant on observe aussi une diminution significative de la quantité adsorbée pour une dose de charbon actif de 6g/L. Cette diminution dans la quantité adsorbée pourrait être expliquée par un recouvrement des sites d'adsorption en raison de la surpopulation en particules d'adsorbant au-delà de la dose de 2g/L.

Chapitre II : Partie expérimentale

II.9. Effet du pH sur le processus d'adsorption

On ne saurait trop insister sur l'importance du pH dans le phénomène d'adsorption, en particulier dans l'adsorption des colorants. Le pH est un paramètre essentiel pour contrôler le processus d'adsorption, car il a un impact direct sur la quantité adsorbée. Il peut modifier la charge de surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Dans le but d'étudier l'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption, nous avons mis en contact, dans une série de béchers, successivement 0,05 g de charbon actif avec 25 mL de solutions à différents pH. Les valeurs de pH de ces solutions varient entre 2 et 12. L'ajustement du pH a été réalisé en utilisant de l'acide chlorhydrique pour les pH acides et de l'hydroxyde de sodium pour les pH basiques.

Le mélange a été agité pendant une durée préalablement déterminée, puis filtré et analysé à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 520 nm. Les résultats obtenus ont été regroupés dans le tableau II.4 et sont présentés graphiquement dans la figure II.7.

Tableau II.4. Effet du pH sur l'adsorption du safranine O par le charbon actif ($C_0 = 100$ mg/L).

pH	2	4	6,39	8	10	12
x/m (mg/g)	31,71	20,75	17,50	15,07	14,20	17,82

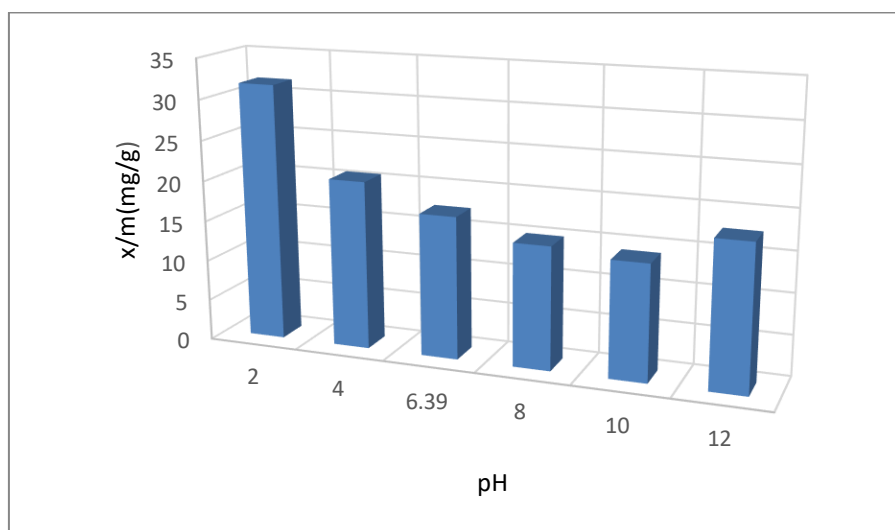


Figure II.7. Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH.

Chapitre II : Partie expérimentale

En examinant la figure II.7, il est évident que les capacités optimales sont généralement obtenues à des valeurs de pH acides, avec un maximum de capacité d'adsorption atteint à un pH égale à 2.

Le safranine O est un colorant cationique, où sa charge positive est attribuée à un atome d'azote protoné présent dans sa structure

II.10. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du polluant par le charbon actif, des flacons contenant 25 mL de solutions de safranine O de concentrations et de pH connus ont été préparés. À chaque flacon, nous avons ajouté 0,050 g de charbon actif. Ensuite, les flacons ont été placés dans un bain-marie équipé d'un thermostat permettant de régler la température à 25, 30 et 40 °C respectivement. Pendant une période de 3 heures, les échantillons ont été agités, puis centrifugés et analysés par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont répertoriés dans le tableau II.5 et sont représentés graphiquement sur la figure II.8.

Tableau II.5. Effet de la température sur l'adsorption du safranine O par le charbon ($C_0=100$ mg/L).

Température (K)	298	303	313
$1/T$ (K^{-1})	0,0034	0,0033	0,0032
X/m (mg/g)	29,81	35,08	42,15
$\ln k_a$	-0,30	0,16	0,99

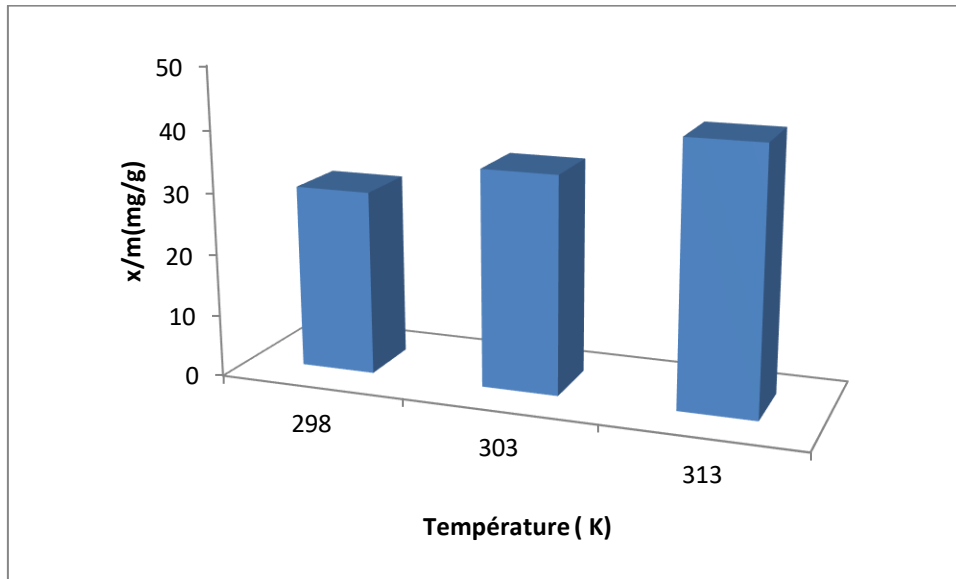


Figure II.8. Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température.

D'après cet histogramme, il est possible de conclure que la capacité d'adsorption du charbon actif est améliorée avec l'augmentation de la température. En effet, une augmentation de la température entraîne une augmentation de la quantité de polluant éliminée. Cette augmentation peut être attribuée au fait que l'élévation de la température augmente la mobilité des molécules d'adsorbat ainsi que leur vitesse de diffusion à travers la couche limite externe et les pores internes des particules adsorbantes. Cela est dû à la diminution de la viscosité de la solution, ce qui favorise l'exposition du colorant à l'adsorption sur les sites difficiles d'accès [10].

Afin de confirmer ces résultats, les paramètres thermodynamiques (ΔG , ΔH et ΔS) liés au processus d'adsorption ainsi que le coefficient de distribution K_d ont été calculés. Le tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ est présenté dans la figure II.9.

Chapitre II : Partie expérimentale

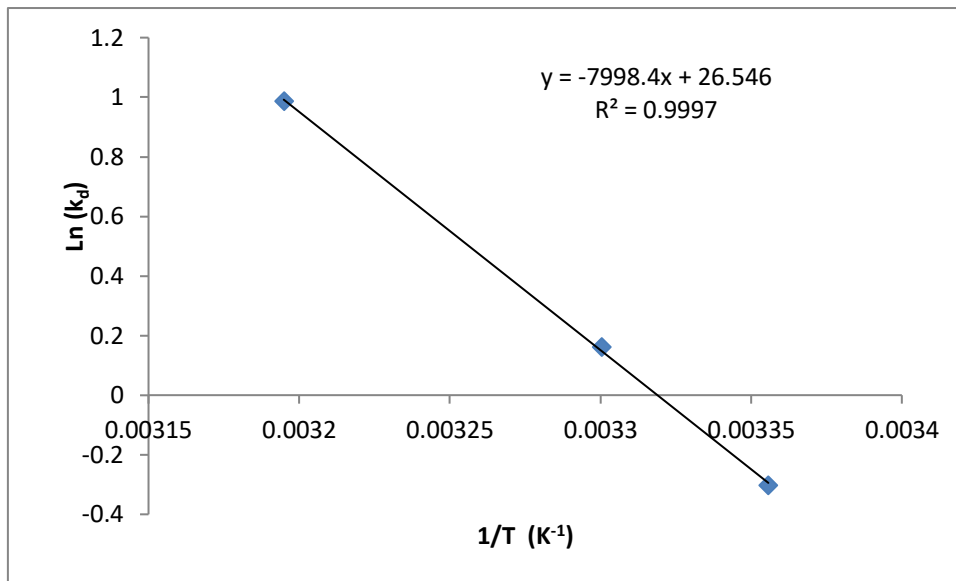


Figure II.9. Evolution de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $1/T$.

À partir de la représentation graphique de la figure II.9, les valeurs de ΔH et ΔS sont déduites respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Le tableau II.6 regroupe les valeurs des grandeurs thermodynamiques obtenues.

Tableau II.6. Paramètres thermodynamiques d'adsorption ($C_0=100\text{mg/L}$).

Equation	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
	298 K	303 K	313 K		
$Y = -7998,4x + 26,546$	0,73	-0,37	-2,58	66,50	0,22

La valeur positive de l'énergie libre ΔG à 25°C indique que le processus d'élimination du colorant safranine O n'est pas spontané. Cependant, les valeurs de ΔG diminuent avec l'augmentation de la température et deviennent négatives, ce qui témoigne de la spontanéité du processus et démontre que la meilleure adsorption est obtenue à haute température.

Les valeurs positives de ΔS suggèrent que les molécules de safranine adsorbées à l'interface solide-liquide sont moins ordonnées.

Chapitre II : Partie expérimentale

La valeur positive de ΔH indique que l'adsorption du safranine O est endothermique, ce qui signifie que l'adsorption est favorisée par une augmentation de la température.

II.11. Isothermes d'adsorption

Dans une série de béchers, nous avons successivement ajouté la quantité optimisée de charbon actif et 25 mL de solutions filles de concentrations variant de 50 à 500 mg/L. Le mélange a été agité pendant une durée prédéterminée, puis filtré et analysé. Par la suite, nous avons calculé la quantité adsorbée (x/m) en utilisant l'équation suivante :

$$x/m = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (\text{II.2})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

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

V : Volume d'adsorbant (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

L'isotherme est représentée sur la figure II.10.

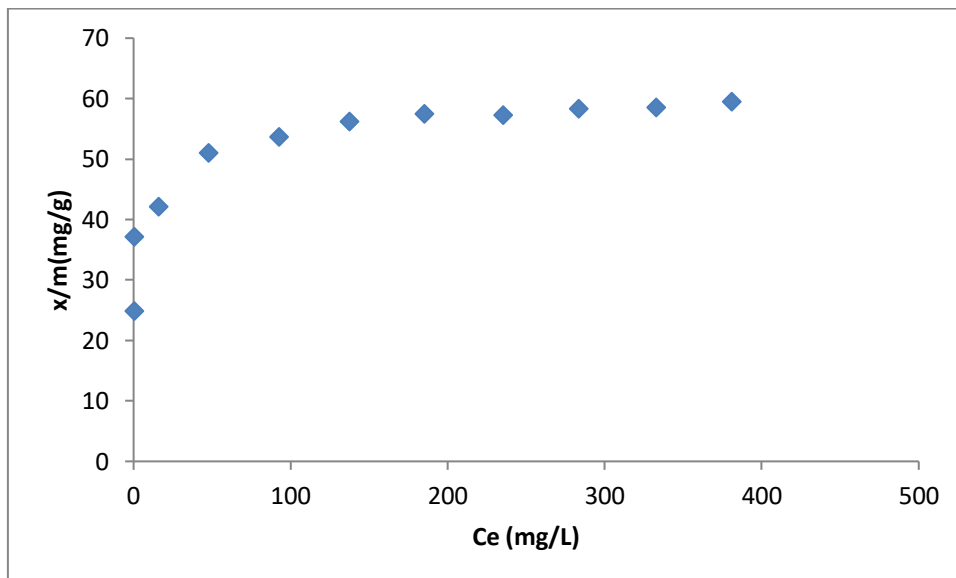


Figure II.10. Isotherme d'adsorption du safranine O par charbon actif.

Chapitre II : Partie expérimentale

D'après la figure II.10 et en se référant à la classification de Giles et Coll, l'isotherme obtenue est de type L. On observe que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du polluant jusqu'à atteindre un palier, ce qui indique la saturation des sites de la surface du charbon actif.

II.11.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats de modélisation de l'isotherme d'adsorption du safranine O à 40°C, selon les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich et Redlich-Peterson, sont présentés dans les figures (II.11 - II.14).

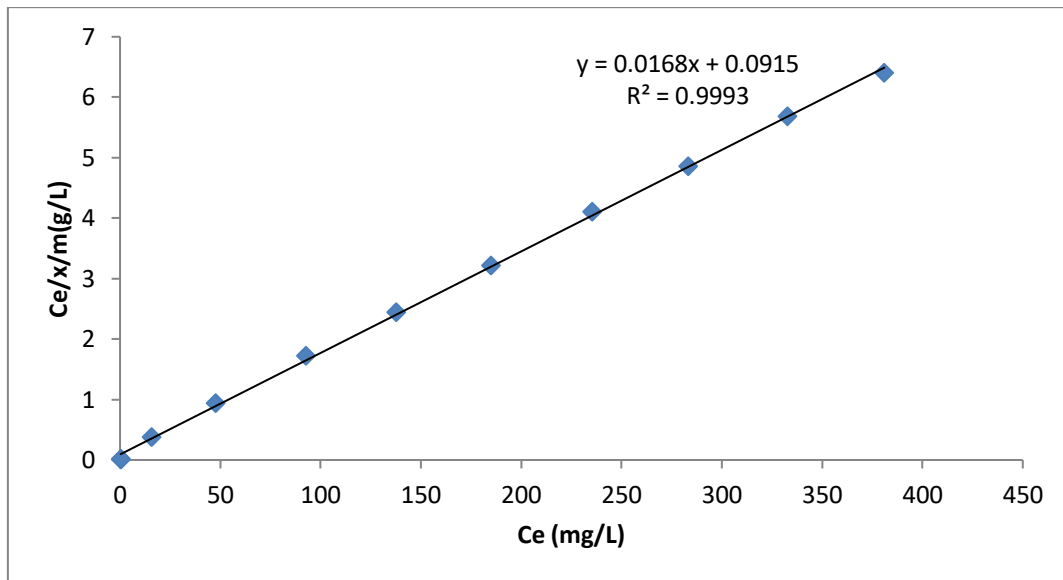


Figure II.11. Le modèle de Langmuir linéarisée.

Chapitre II : Partie expérimentale

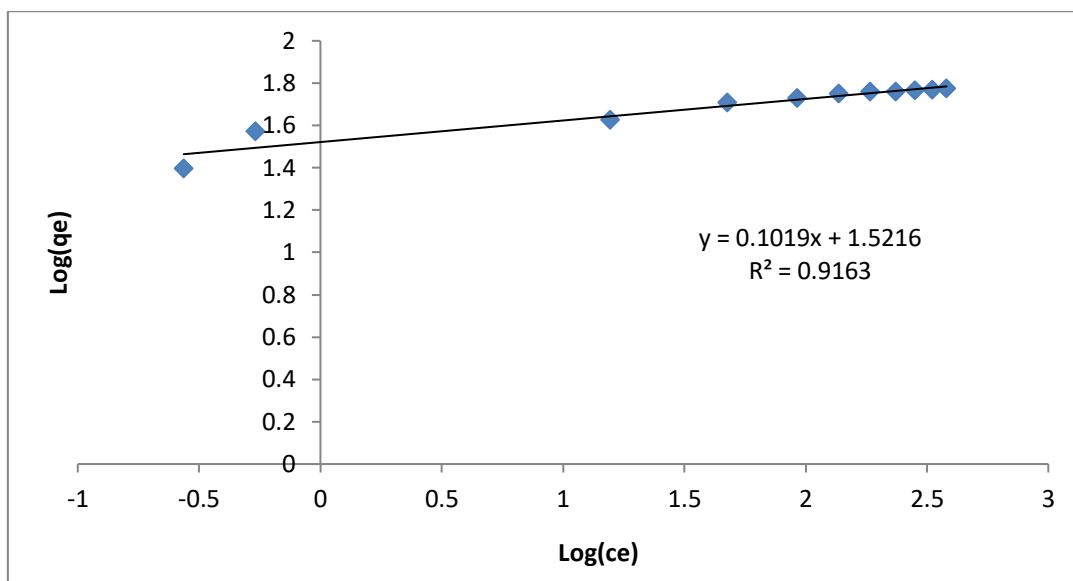


Figure II.12. Le modèle de Freundlich linéarisée.

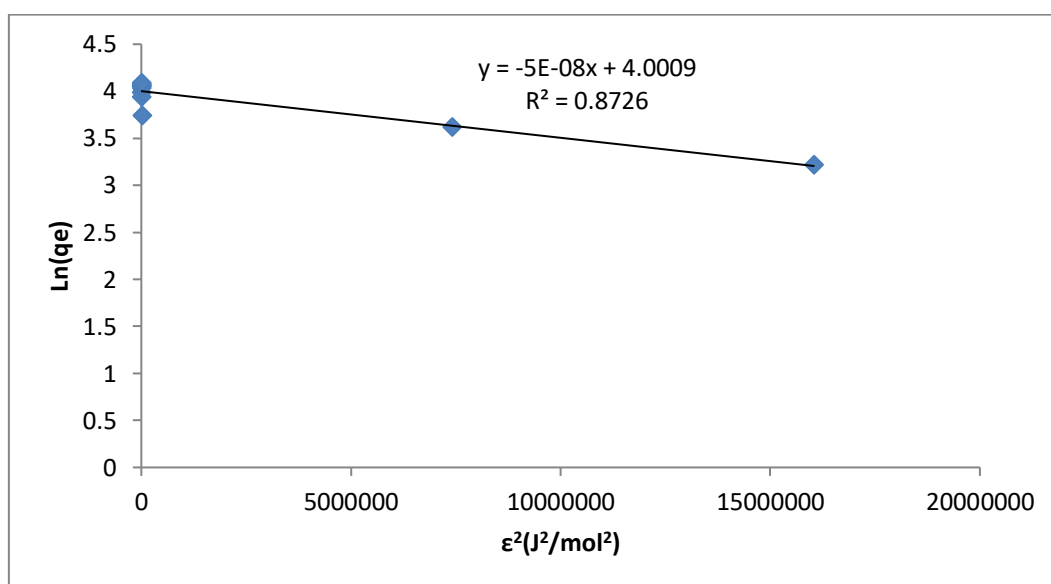


Figure II.13. Le modèle de Dubinin-Radushkevich linéarisée.

Chapitre II : Partie expérimentale

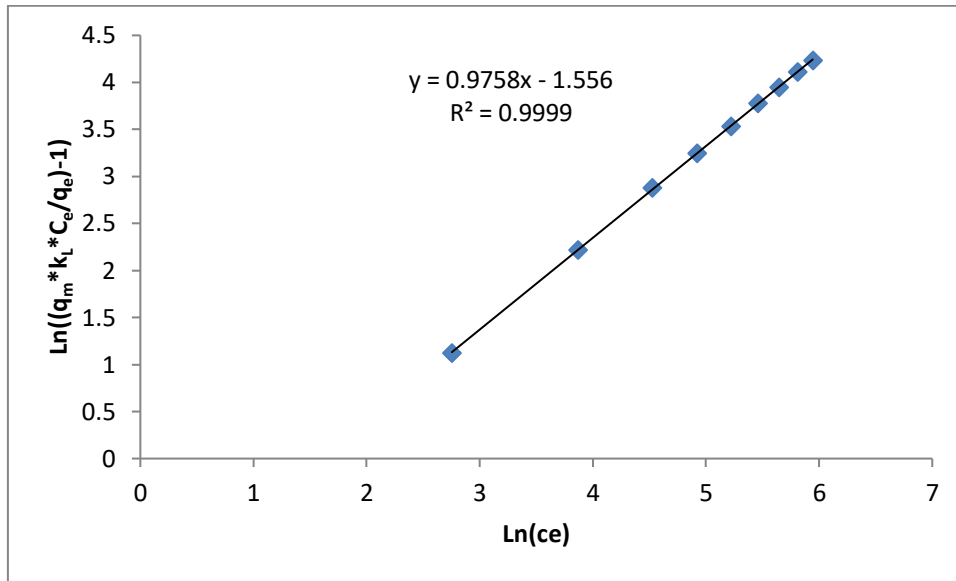


Figure II.14. Le modèle de Redlich-Peterson linéarisée.

À partir des modèles tracés dans les figures (II.11 - II.14), les constantes des modèles ont été calculées. Les valeurs de ces constantes sont regroupées dans le tableau II.7.

Tableau II.7. Les constantes de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich et de Redlich-Peterson.

Isotherme Freundlich				Isotherme de Langmuir		
Y = 0,1019X + 1,5216				Y = 0,0168X + 0,0915		
n	K _f	R ²	b (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	
9,81	33,23	0,91	59,52	0,18	0,99	
Isotherme Dubinin-Radushkevich				Isotherme de Redlich-Peterson		
Y = -5*10 ⁻⁸ X + 4,0009				Y = 0,9758X - 1,556		
q _m (mg/g)	k _{DR} (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R ²	n	K _L (L/mg)	R ²
54,64	5*10 ⁻⁵	100	0,87	0,97	0,21	0,99

D'après les valeurs des coefficients de détermination indiquées dans le tableau ci-dessus, nous pouvons conclure que les modèles de Langmuir et de Redlich-Peterson linéarisés sont les plus adaptés à nos résultats expérimentaux. Concernant l'équation de Langmuir, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite permettent de déterminer la capacité maximale d'adsorption (b) ainsi que la constante K_L. Quant à l'équation de Redlich-Peterson, la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer les valeurs de n et K_L.

II.12. Cinétique d'adsorption

Deux modèles cinétiques sont pris en considération pour étudier le processus d'adsorption. Des tests d'adsorption ont été réalisés en utilisant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec la dose et le pH optimaux déterminés précédemment. La cinétique d'adsorption a été étudiée en appliquant les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures (II.15 - II.18).

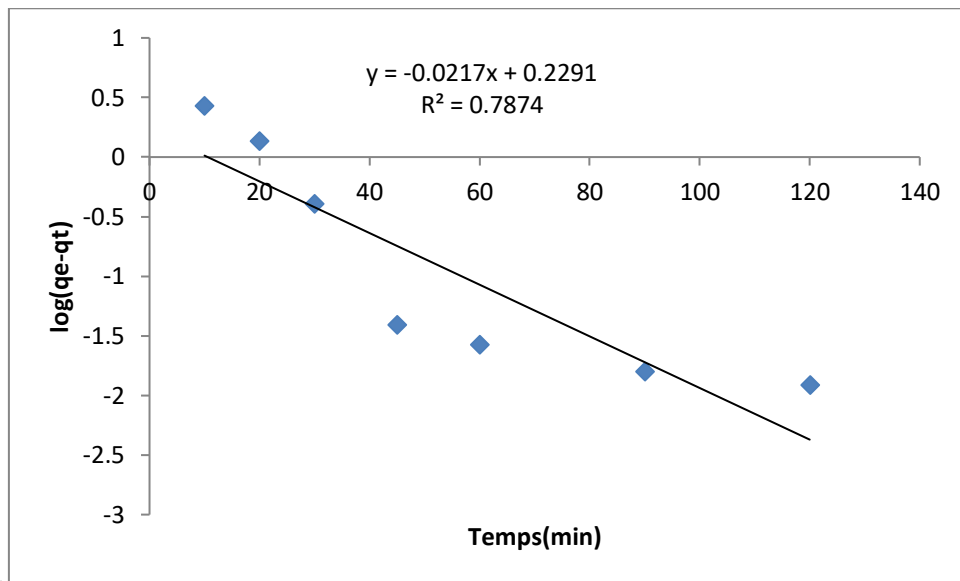


Figure II.15. Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du safranine O ($C_0 = 50\text{mg/L}$) par le charbon actif.

Chapitre II : Partie expérimentale

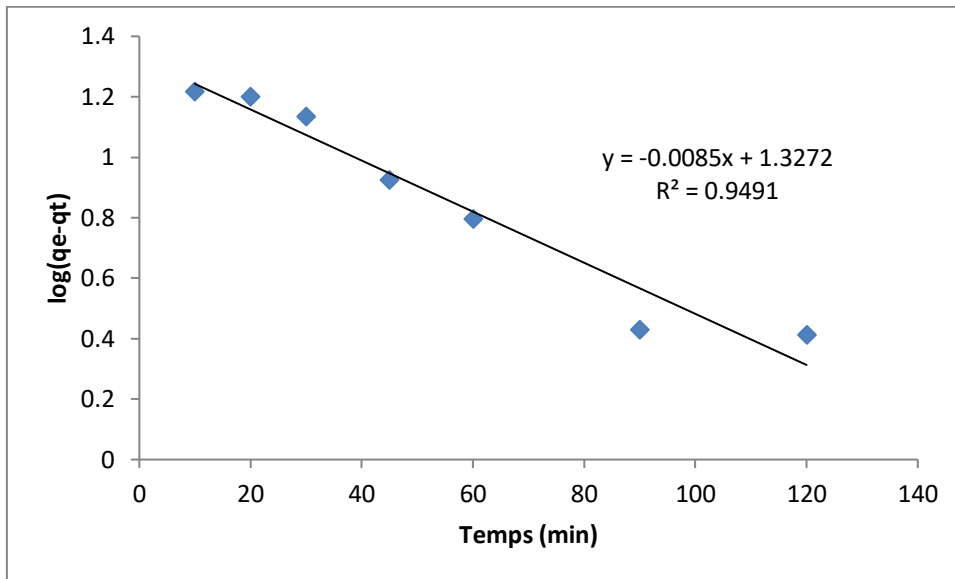


Figure II.16. Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du safranine O ($C_0 = 100\text{mg/L}$) par le charbon actif.

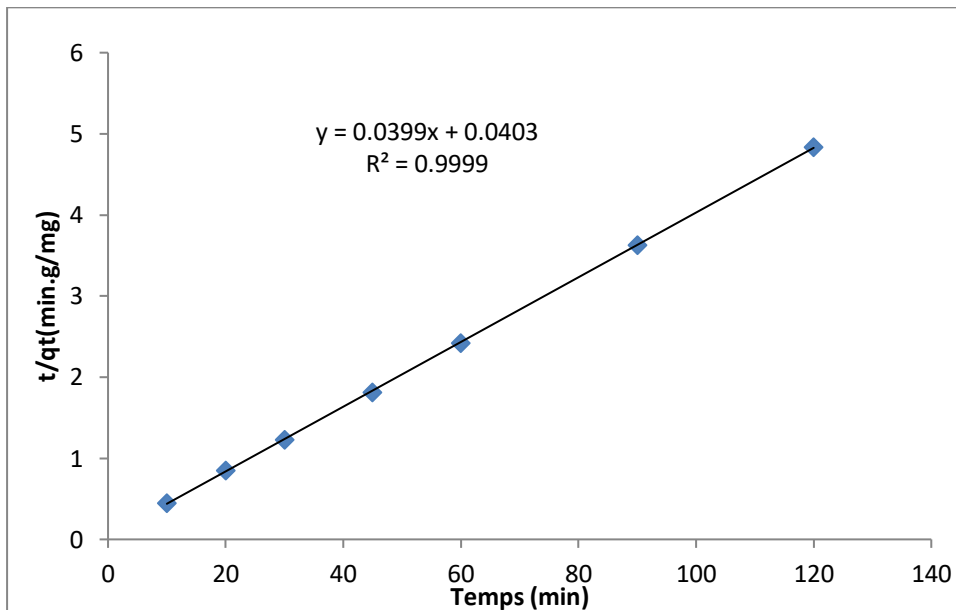


Figure II.17. Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du safranine O ($C_0 = 50\text{mg/L}$) par le charbon actif.

Chapitre II : Partie expérimentale

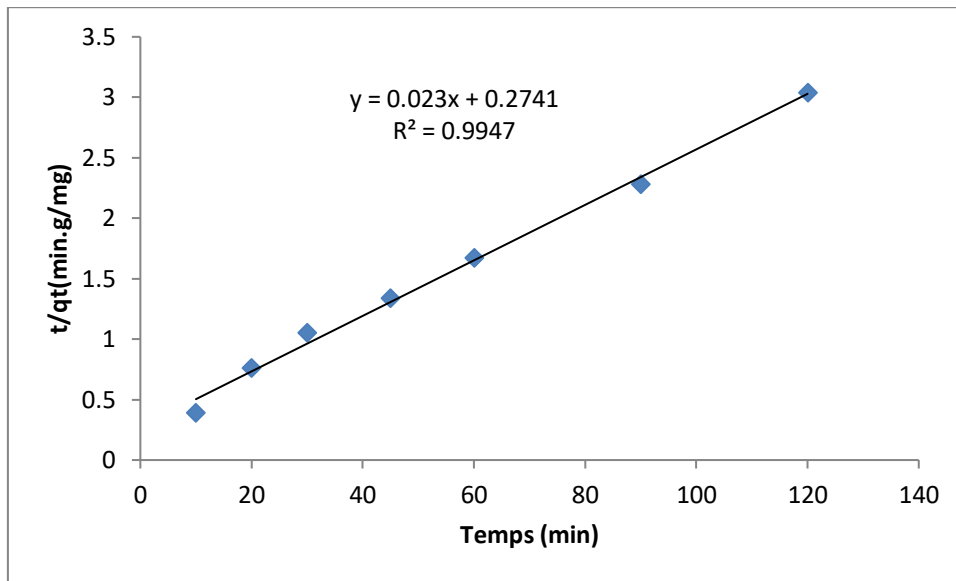


Figure II.18. Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du safranine O ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$) par le charbon actif.

À partir des modèles tracés dans les figures (II.15 - II.18), nous avons calculé les paramètres cinétiques des modèles étudiés. Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le tableau II.8.

Tableau II.8. Tableau récapitulatif des constantes des modèles cinétiques.

		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			
C_0 (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	$q_e(\text{calc})$ (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	$q_e(\text{calc})$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	h (mg/g.min)	R^2
50	24,81	1,69	0,05	0,78	25,06	0,04	24,81	0,99
100	42,14	21,24	0,02	0,94	43,48	0,002	3,65	0,99

Selon ces résultats, nous remarquons que l'application du modèle du pseudo-premier ordre conduit à des coefficients de détermination (R^2) de 0,78 pour une concentration de colorant de 50 mg/L et de 0,94 pour une concentration de 100 mg/L. Toutefois, les quantités adsorbées calculées par ce modèle ne correspondent pas aux valeurs expérimentales. En



Chapitre II : Partie expérimentale

revanche, le modèle du pseudo-second ordre présente un coefficient de détermination élevé, atteignant 0,99 pour les deux concentrations de colorant, et les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont pratiquement identiques aux valeurs expérimentales. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'adsorption suit effectivement le modèle du pseudo-second ordre.

Conclusion

Conclusion

Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité d'un charbon actif dans le processus d'adsorption du colorant safranine O.

Nous avons d'abord entrepris de caractériser sa surface en réalisant une analyse infrarouge par transformée de Fourier. Cette analyse a révélé la présence de groupements oxygénés à la surface du charbon.

L'étude des facteurs (temps, dose, pH et température), qui ont une influence sur le phénomène d'adsorption, a démontré que les capacités d'adsorption maximales ont été obtenues avec un temps de contact adsorbat/adsorbant de 3 heures, une dose de charbon actif de 2 g/L, une solution de safranine O à un pH acide de 2 et une température de 40 °C.

Le comportement thermodynamique a révélé que l'adsorption du safranine par le charbon actif est spontanée à 30 et 40 °C

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le modèle qui décrit le mieux la cinétique d'adsorption du safranine O par le charbon actif.

D'après la classification de Giles et Coll., l'adsorption étudiée est de type L. Les isothermes de Langmuir et de Redlich Peterson ont fourni les meilleures correspondances, avec des coefficients de détermination R^2 supérieurs à 0,99. La capacité maximale d'adsorption du charbon actif pour le safranine O est de 59,52 mg/g.

D'après les résultats obtenus, on peut dire que notre charbon actif a un bon, pouvoir adsorbant et on suggère de faire des études similaires avec d'autres polluants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. ATTOUTI, Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants, Thèse de Doctorat, université de Mostaganem, (2013).
- [2] G. MAGAMON, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre-post décharges et précurseurs organosilicés cas du 2-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), Thèse de Doctorat en énergie mécanique matériaux, option : sciences des matériaux, université de Lorraine, (2016).
- [3] K. MOKEDEMI, Etude spectroscopique d'un charbon actif par H_3PO_4 activation, (2017).
- [4] F. BENAOUN, Caractérisation structurale et potentiel biologique des polysaccharides issus de *Plantago Notata Lagasca (Plantaginaceae)* et *Urginea Noctiflora Batt et Trab, (Liliaceae)*, Thèse de Doctorat en biologie et santé, université d'Ouargla, (2017).
- [5] M. K. BECHKI, Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix, Thèse de Doctorat, université d'Ouargla, (2018).
- [6] H. ZEGHACHE, Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau « charbon actif », Thèse de Doctorant en chimie, option : matériaux et environnement, université de Oum-El-Bouaghi, (2019).
- [7] F. DENAT, Spectroscopie UV-visible, ICMUB UMR 5260.
- [8] F. BOUHAMED, Z. ELOUEAR, J. BOUZID, Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: equilibrium, kinetics and thermodynamics, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 43, (2012) 741–749.
- [9] Y. B. ONUNDI, A. A. MAMUN, M. F. AL KHATIB, Y. M. AHMED , Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon, Int. J. Environ. Sci. Tech., 7 (4), 751-758, (2010).



Références bibliographiques

[10] S. BEN-ALI, I. JAOUALI, S. SOUISSI-NAJAR, A. OUEDERNI, Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal, Journal of Cleaner Production 142 (2017) 3809-3821.