



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

The Date

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

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Etude de l'adsorption de Rhodamine B par un charbon actif à base
d'un déchet organique**

Présenté par :

1-BETTAHAR Oussama

2-BERREZOUG Laid

Soutenu le 19/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	Mme BENHOURIA Assia	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Mme DOUARA Nadia	MCA	Université de Mostaganem
Encadrante :	Mme DRIOUCH Aouatef	MCA	Université de Mostaganem
Co-encadrante :	Mme BENMERZOUKA Yamina	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu pour tout le courage et la force qu'il nous donné pour faire ce travail.

Nous tenons à remercier également le directeur de laboratoire « Valorisation des matériaux » de l'Université de Mostaganem de nous avoir accueilli dans son laboratoire.

Nos remerciements Mme BENHOURIA Assia d'avoir accepté de présider le jury.

Nos remerciements Mme DOUARA Nadia qui a pris la peine d'examiner ce modeste travail.

Nous remercions spéciaux vont à notre encadrante Dr. DRIOUCH Aouatef pour sa gentillesse, pour ses conseils et de nous avoir guidé pas à pas dans mon travail.

Nous adressons nos remerciements à toutes les personnes qui nous ont aidé dans la réalisation de ce mémoire. Nous tenons, à exprimer notre gratitude et nos remerciements à notre Co-encadrante Mme BENMERZOUKA Yamina pour tous ces précieux conseils, pour son écoute active, et sa disponibilité. Et nous remercions beaucoup monsieur ZIAT Sid Ahmed pour toutes les idées et les conseils pour réaliser ce travail.

Enfin nous présentons nos remerciements à tous les ingénieurs, les techniciens et les doctorants des laboratoires de l'université de Mostaganem en particulier laboratoire de la valorisation des matériaux.

Dédicaces

Je dédie ce modeste mémoire à ceux qui ont beaucoup sacrifié de leur temps pour mon bonheur et ma réussite.

A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

A mon très cher père, pour ses encouragements, son soutien, surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

A Mes chers frères Mohamed Islam et sa femme Nessoumer et leur petit fils Taha Abdallahet

A mon frère Yacine

A Ma sœur, mon âme et sa petite fille Douâa Maria

A ma compagne de mon chemin Maroua

A mon binôme Laid et sa famille.

A tous mes amis.

Dédicaces

Je dédie ce modeste mémoire à ceux qui ont beaucoup sacrifié de leur temps pour mon bonheur et ma réussite.

A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

A mon très cher père, pour ses encouragements, son soutien, surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

Mon cher frère Mostafa

Mes adorables sœurs

A mon binôme Oussama et sa famille.

A tous mes amis

Surtout tous ceux qui m'ont aidé au moment de la maladie.

Résumé

Le potentiel d'un déchet de bois en tant qu'adsorbants à faible coût pour le traitement des eaux colorées a été étudié. Le MH300, un charbon obtenu à partir de ce déchet de bois par imprégnation à H_3PO_4 et calcination à $300^\circ C$, a été testé pour l'adsorption de la Rhodamine B (RhB). Le charbon utilisé dans cette étude est riche en matière organique et présente un pH_{pzc} (point de charge zéro) de 2,7. Les essais d'adsorption sur ce matériau ont montré que le temps d'équilibre est fonction de la concentration initiale du colorant. Le temps d'équilibre est de 4 heures pour la concentration de 10 mg/L, 7 heures pour 25 mg/L et de 24 heures pour une concentration de 50 mg/L. L'adsorption de la rhodamine B sur le MH300 est décrite parfaitement par une cinétique du pseudo-second-ordre. La capacité maximale d'adsorption déterminée par le modèle mathématique de Langmuir II est de 416,66 mg/g. Les paramètres thermodynamiques relatifs au système adsorbant/adsorbât étudié indiquent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique.

Mot-clé : Adsorption, charbon actif, Rhodamine B, déchet de bois, Langmuir

Abstract

The potential of wood waste as low-cost adsorbents for the treatment of colored water has been investigated. MH300, a charcoal derived from this wood waste through impregnation with H_3PO_4 and calcination at $300^\circ C$, was tested for the adsorption of Rhodamine B (RhB).

The charcoal used in this study is rich in organic matter and has a pH_{pzc} (zero point of charge) of 2.7. Adsorption tests on this material showed that the equilibrium time depends on the initial concentration of the dye. The equilibrium time is 4 hours for a concentration of 10 mg/L, 7 hours for 25 mg/L, and 24 hours for a concentration of 50 mg/L. The adsorption of Rhodamine B on MH300 is perfectly described by pseudo-second-order kinetics. The maximum adsorption capacity determined by the Langmuir II mathematical model is 416.66 mg/g. The thermodynamic parameters related to the adsorbent/adsorbate system studied indicate that the adsorption process is spontaneous and endothermic.

Keywords : Adsorption, charcoal, wood waste, Rhodamine B, Langmuir

ملخص

تمت دراسة إمكانات استخدام نفايات الخشب كمادة ماصة بتكلفة منخفضة لمعالجة المياه الملونة. تم اختبار المادة المعروفة باسم MH300، وهي فحم محضر من نفايات الخشب عن طريق الامتصاص بواسطة H_3PO_4 والكالسنة عند درجة حرارة 300 درجة مئوية، لامتصاص Rhodamine B (RhB). يحتوي الفحم المستخدم في هذه الدراسة على نسبة عالية من المواد العضوية وله قيمة pH_{pzc} (نقطة الشحنة الصفرية) تبلغ 2.7. أظهرت التجارب على امتصاص المادة على هذه المادة أن وقت التوازن يعتمد على التركيز الأولي للصبغة. يستغرق وقت التوازن 4 ساعات لتركيز 10 ملغ/لتر، و 7 ساعات لتركيز 25 ملغ/لتر، و 24 ساعة لتركيز 50 ملغ/لتر. يتم وصف امتصاص Rhodamine B على MH300 بشكل مثالي بواسطة حركية الزائفة من الرتبة الثانية. تم تحديد السعة القصوى للامتصاص بواسطة النموذج الرياضي لانجمير II بمقدار 416.66 ملغ/جم. تشير المعلمات الحرارية المتعلقة بالنظام الماص/الماصة المدروس إلى أن عملية الامتصاص هي عملية قائمة بذاتها وممتصة للحرارة.

كلمات مفتاحية: امتزاز فحم منشط بقايا الخشب ردامين ب

Table des matières

Introduction.....	1
I. La pollution des eaux :	3
II. Généralités sur les colorants :.....	3
II.1. Définition :	3
II.2. CLASSIFICATION DES COLORANT :.....	4
II.2.1. Classification chimique :	4
II.2.2. Colorants azoïques :	4
II.2.3. Colorants anthraquinoniques :	4
II.2.4. Colorants phthalocyanines :.....	5
II.2.5. Colorants triarylméthane :	5
II.2.6. Classification tinctoriale :.....	6
II.2.7. Les colorants acides ou anioniques	6
II.2.8. Les colorants basiques ou cationiques	6
II.2.9. Les colorants réactifs.....	6
II.3. Utilisation des colorants :.....	6
II.4. Colorant Rhodamine B	6
II.4.1. Les effets néfastes et la toxicité du Rhodamine B	7
II.4.1.a. Effets sur l'environnement :.....	7
II.4.1.b. Effets sur la santé humaine :	7
III. Généralités sur l'adsorption :	8
III.1. Définition.....	8
III.2. Types d'adsorption.....	9
III.2.1. L'adsorption chimique (chimisorption) :	9
III.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)	9
III.3. LE MECANISME D'ADSORPTION :.....	9
III.4.LES FACTEURS INFLUENTS SUR L'ADSORPTION :.....	10
III.5. Modèles d'adsorption :.....	10
III.6. Classification des types d'isothermes d'adsorption :	10
III.6.1. Modèle de Langmuir :.....	12
III.6.2. Modèle de Freundlich :	12

III.7. Cinétique d'adsorption :	13
III.7.1. Modèle cinétique du premier ordre :	13
III.7.2. Modèle cinétique du deuxième ordre :	13
IV. Généralité de charbon active :	14
IV.1. Le charbon active :	14
IV.2. Les types de charbon active :	15
IV.2.1. Charbon active en poudre (cap) :	15
IV.2.2. Charbon active en grains (CAG) :	15
IV.3. Applications de charbon active :	16
IV.3.1. Traitement des eaux potables :	16
IV.3.2. Purification industrielle :	16
IV.3.3. Traitement des eaux résiduaires :	16
IV.3.4. Catalyse :	17
IV.4. Fabrication de charbon active :	17
IV.4.1. Carbonisation :	17
IV.4.2. Activation :	17
IV.5. Propriétés physiques de charbon active :	18
II.1. Introduction :	20
II.2. Détermination de la longueur maximum (λ_{max}) du Rhodamine B :	20
II.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage :	21
II.3. Préparation du matériau :	22
II.3.1. Détermination du pH point zéro charge (pH _{pzc}) :	22
II.4. Etude d'adsorption du colorant Rhodamine B :	23
II.4.1. Effet du pH de la solution :	24
II.4.2. Effet du rapport Solide / Solution :	25
II.4.3. Effet de concentration :	25
II.4.4. Isothermes d'adsorption :	26
II.4.5. Cinétiques d'adsorption :	30
II.4.6. Paramètres thermodynamiques :	34
Conclusion générale :	37

La liste des figures

Figure I.1 : structure de colorant azoïque	4
Figure I.2 : Exemple de colorant anthraquinonique.....	5
Figure I. 3 : phtalocyanine de cuivre.....	5
Figure I.4 : Structure chimique de la Rhodamine B (RhB)	7
Figure I.5 : Phénomène et étape des transferts des solutés vers les charbons actifs.	10
Figure I.6 :Classification des types d'isothermes d'adsorption selon (Giles et al. 1960).	11
Figure I.7 :Charbon active en poudre.....	15
Figure I.8 : Charbon active en grains (CAG).....	28
Figure II.1 : Spectre UV-Visible du colorant RhB étudié (Concentration en colorant 25 mg/L).....	32
FigureII.2 : Etalonnage des solutions du colorant RhB par spectrophotométrie	33
Figure II.3 : pH _{pzc} du matériau brut.....	35
Figure II.4 :Effet du pH sur l'adsorption du RhB par MH300 (10mg/l , 25mg/l , 50mg/l)..	36
Figure II.5 : Effet de rapport (solide/solution) sur l'adsorption du RhB sur MH300.....	37
FigureII.6 : Isotherme d'adsorption de RHB par MH300.....	38
Figure II.7 : Modélisation selon Langmuir I du RhB sur MH300.....	40
Figure II.8 : Modélisation selon Langmuir II du RhB sur MH300.....	40
Figure II.9 : Modélisation selon Freundlich du RhB sur MH300.....	42
Figure II.10 : Cinétique d'adsorption de RhB par MH300.....	43
Figure II.11 : Model cinétique de pseudo premier ordre pour l'adsorption de RhB sur MH300.....	44
Figure II.12 : Model cinétique de pseudo second ordre pour l'adsorption de RhB sur MH300.....	45
Figure II.13 : Effet de Température de RhB sur MH300.....	47

La liste des tableaux

Tableau II.1: Variation de la densité optique en fonction de la concentration.....	33
Tableau II.2 : Paramètres des isothermes de Langmuir I, Langmuir II et Freundlich.....	42
Tableau II.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du RhB.....	45
Tableau II.4 : Paramètres thermodynamiques de RhB.....	47

Introduction générale

Introduction

Les grandes industries de transformation du caoutchouc, du papier, du plastique, du cuir et du textile génèrent des effluents qui contiennent différents types de colorants synthétiques, tels que le vert malachite, le violet de méthyle, le colorant azur, l'indigo carmin et la rhodamine B (RhB) [1]. Le rejet de ces colorants dans les eaux produit des effets biologiques et écologiques négatifs, en effet, leur présence à la surface de l'eau empêche la pénétration de la lumière de soleil qui diminue les activités photosynthétiques et la respiration aquatique.

Des réglementations strictes ont été mis au point afin de protéger la faune et la flore. Des recommandations comprenant de nombreuses méthodes de traitement des eaux pollués avant le rejet ont été données pour réduire les incidences des rejets de colorant sur les masses d'eau et l'environnement. Cependant les colorant sont non biodégradables en raison de leur nature complexe et de leurs structures aromatiques, qui leur confèrent une stabilité optique, thermique et physico-chimique [2, 3]. Les méthodes biologiques de traitement ont été moins efficaces [4,5]. Ces dernières années, plusieurs méthodes physico-chimiques ont été signalées pour le traitement des eaux usées contenant des colorants, notamment l'osmose directe et inverse [6, 7], la coagulation [8], la coagulation-floculation [9], les réactions de Fenton, photo-Fenton et Fenton solaire [10, 11], l'électrocoagulation [12], l'oxydation chimique [13], l'extraction par solvant [14], l'échange d'ions [15] et l'adsorption [16]. Beaucoup de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit

Parmi les méthodes conventionnelles, l'adsorption est une technique largement applicable et supérieure en raison du faible coût du traitement et de la facilité de conception et d'exploitation.

L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif. Toutefois son coût très onéreux a incité de nombreux chercheurs à se retourner vers les matériaux biosourcés, notamment les sous-produits agricoles [17], les déchets agroalimentaires [18] et les déchets industriels [19] pour élaborer des biosorbants et des charbons actifs à base de déchet organique.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant rhodamine B sur un charbon actif issue d'un déchet organique. L'effet de plusieurs paramètres sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en particulier, le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration du colorant et le pH ont été étudié. Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été appliqués aux résultats expérimentaux pour définir l'ordre de la réaction d'adsorption dans le cas du système

adsorbant/adsorbât étudié. Les isothermes d'adsorption ont été ensuite étudiées en utilisant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. L'effet de la température sur l'adsorption du colorant RhB a été également étudié et les paramètres thermodynamiques ont été déterminés.

Le mémoire est élaboré en deux chapitres, le premier consiste à une description exhaustive du phénomène de l'adsorption (mode d'adsorption, les adsorbants,...) suivi de quelques descriptions des colorants existants (définition, classe,...). Le deuxième chapitre relate la préparation du charbon actif, sa caractérisation et les résultats relatifs aux essais d'adsorptions du bleu de Rhodamine B sur le déchet organique activé.

I. La pollution des eaux

La pollution des eaux par des matières organiques toxiques est un problème mondial qui a des impacts significatifs sur les écosystèmes aquatiques, la santé humaine et l'économie. Les contaminants tels que les colorants, les métaux lourds et les substances toxiques telles que les pesticides et les herbicides sont souvent utilisés dans des processus industriels et agricoles.

La présence de ces contaminants dans l'eau peut avoir des effets dévastateurs sur la faune et la flore aquatique, ainsi que sur la qualité de l'eau potable. Les métaux lourds, par exemple, peuvent s'accumuler dans les organismes vivants et provoquer des dommages à long terme sur leur santé. De même, les substances toxiques telles que les pesticides et les herbicides peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes et la santé humaine. En absence de réglementation strictes dans nombreux pays en développement ou l'industrie textiles et de teinture est en plein essor, Les rejets des colorants altèrent la qualité de l'eau en la rendant toxique pour les plantes et les animaux, ce qui peut avoir des conséquences désastreuses sur les écosystèmes aquatiques. En outre, certains colorants peuvent persister dans l'environnement pendant des années, entraînant une accumulation de substances toxiques dans les sédiments, les sols et les organismes.

II. Généralités sur les colorants

Depuis la découverte des premiers colorants en 1856, l'industrie des colorants synthétiques s'est considérablement développée, comptant aujourd'hui plus de 10 000 colorants différents. Pour faciliter la classification de ces colorants, un système d'indexation a été mis en place. Dans ce système, chaque colorant disponible sur le marché est classé en fonction de son nom, de sa formule chimique, de sa couleur et de sa nuance, ainsi que de sa résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à différents agents chimiques. Les principaux domaines d'utilisation de chaque colorant y sont également décrits. Les substances colorantes ont la propriété d'absorber les rayons lumineux dans la plage de longueurs d'onde visibles pour l'œil humain, qui est comprise entre 380 et 750 nanomètres.

II.1. Définition

Les colorants sont des composés chimiques qui peuvent absorber des photons lumineux dans certaines plages de longueurs d'onde et ainsi donner une couleur à la matière sur laquelle

ils sont appliqués. Les propriétés colorantes de ces substances sont liées à leur structure et leur composition chimique, qui peuvent varier considérablement.

II.2. CLASSIFICATION DES COLORANT

II.2.1. Classification chimique

Les colorants chimiques peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leur structure chimique et de leur utilisation. Voici quelques-unes des classifications les plus courantes :

II.2.2. Colorants azoïques

Ces colorants contiennent un groupe azo ($-N=N-$) qui est responsable de leur couleur. Ils sont utilisés pour teindre les textiles et les produits alimentaires tels que les bonbons et les boissons. Les exemples incluent le tartrazine et le rouge allura [20]

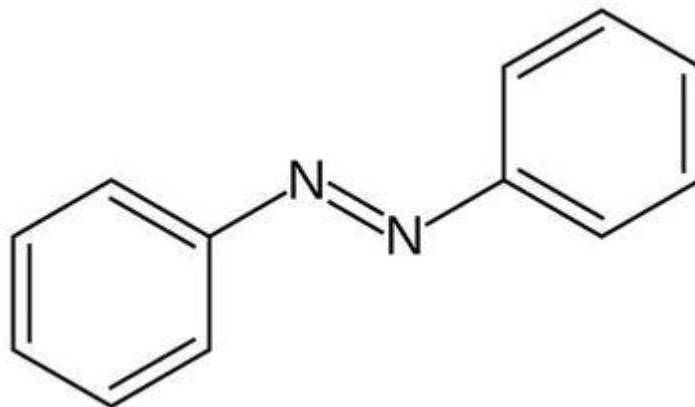
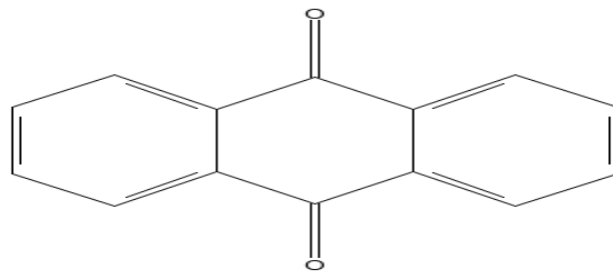


Figure I.1 : structure de colorant azoïque

II.2.3. Colorants anthraquinoniques

Ces colorants contiennent un noyau anthraquinone qui est responsable de leur couleur. Ils sont utilisés pour teindre les textiles et les produits cosmétiques. Les exemples incluent l'anthraquinone et l'indanthrène [21].

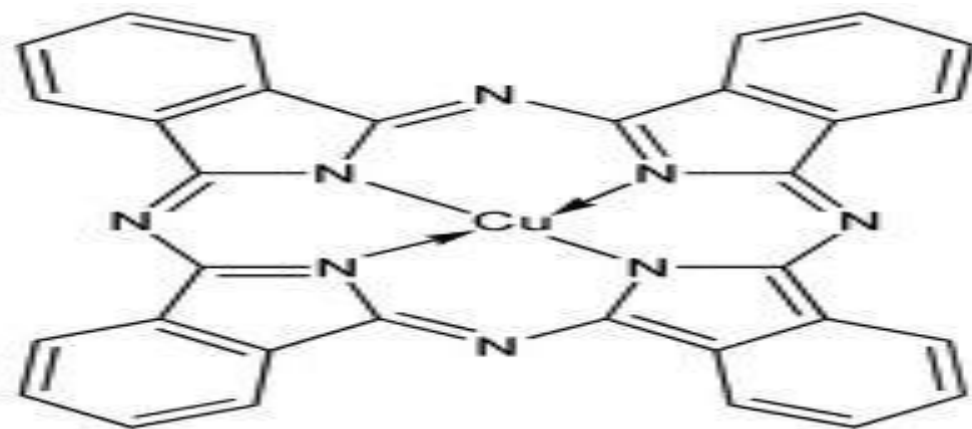


biocrick.com

Figure I.2 : Exemple de colorant anthraquinonique

II.2.4. Colorants phthalocyanines

Ces colorants contiennent un noyau phthalocyanine qui est responsable de leur couleur. Ils sont utilisés pour teindre les textiles et les produits cosmétiques. Les exemples incluent le bleu de phthalocyanine et le vert de phthalocyanine[22].

**Figure I.3 :** phthalocyanine de cuivre

II.2.5. Colorants triarylméthane

Ces colorants contiennent un groupe triarylméthane qui est responsable de leur couleur. Ils sont utilisés pour teindre les textiles et les produits cosmétiques. Les exemples incluent le bleu de méthylène et le vert de malachite.

Il est important de noter que certains colorants chimiques peuvent être toxiques ou causer des réactions allergiques chez certaines personnes. Par conséquent, les réglementations gouvernementales et les normes de sécurité sont en place pour réglementer leur utilisation dans les produits alimentaires et les textiles [22].

II.2.6. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale est une classification des colorants basée sur leur affinité pour les différentes fibres textiles. Cette classification est utilisée pour choisir les colorants appropriés pour teindre différents types de tissus. Voici les principales catégories de la classification tinctoriale :

II.2.7. Les colorants acides ou anioniques

Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [23].

II.2.8. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [24].

II.2.9. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [23].

II.3. Utilisation des colorants

Les matières colorantes jouent un rôle crucial dans l'industrie manufacturière, car elles sont utilisées pour colorer une large gamme de produits. Les principaux secteurs d'application des colorants comprennent l'industrie textile, le papier, les matières plastiques et élastomères, ainsi que le cuir et la fourrure. D'autres utilisations incluent la coloration des produits alimentaires, du bois et même de la photographie.

II.4. Colorant Rhodamine B

La Rhodamine B, « RhB » le composé modèle de cette étude, est un colorant basique de la classe des xanthènes. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre. Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur

fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines. Sa formule chimique est $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ de masse moléculaire égale 479,02 g/mole, le pKa est 3,7[25].

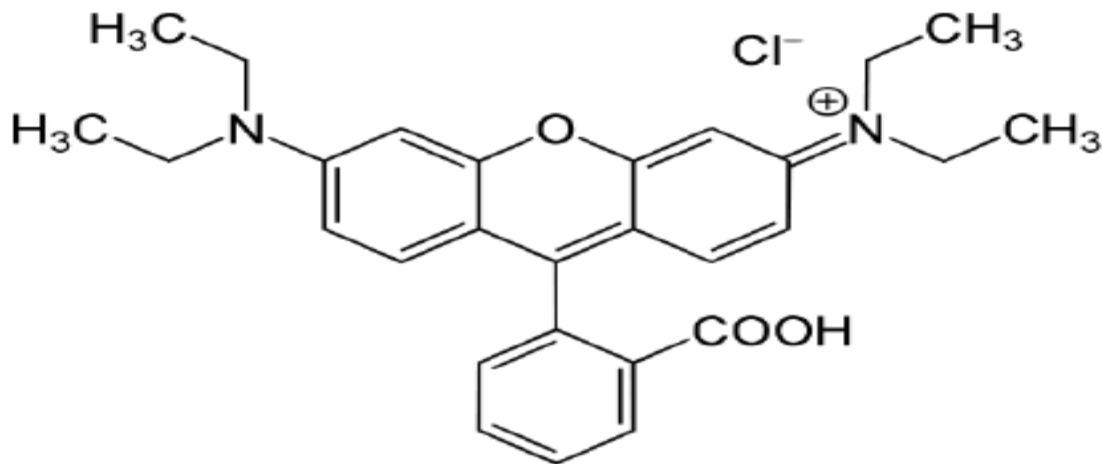


Figure I.4 : Structure chimique de la Rhodamine B (RhB)

II.4.1. Les effets néfastes et la toxicité du Rhodamine B

II.4.1.a. Effets sur l'environnement

- Il peut contaminer les sols, les eaux souterraines, les rivières et les lacs.
- Il est toxique pour les organismes aquatiques tels que les poissons, les algues, les crustacés et les mollusques, ainsi que pour les organismes terrestres tels que les plantes.
- Il peut provoquer une diminution de la biodiversité et de la qualité des écosystèmes.

Une étude publiée dans la revue "Environmental Science and Pollution Research" a montré que le RhB est toxique pour les organismes aquatiques, tels que les algues, les crustacés, les poissons et les mollusques, ainsi que pour les plantes terrestres. L'étude a également conclu que le colorant peut provoquer des dommages cellulaires et augmenter le stress oxydatif chez les organismes exposés [26].

II.4.1.b. Effets sur la santé humaine

Le RhB est un cancérigène potentiel et peut augmenter le risque de développer des cancers, en particulier le cancer de la vessie et du rein.

- Il peut causer des troubles du système nerveux, tels que des maux de tête, des vertiges, des convulsions et des pertes de mémoire.

- Il peut provoquer des irritations de la peau, des yeux et des voies respiratoires, ainsi que des allergies cutanées.

Une autre étude publiée dans la revue "Journal of Hazardous Materials" a révélé que l'exposition au RhB peut causer des effets toxiques sur les reins, le foie et le système nerveux central chez les rats de laboratoire. L'étude a également suggéré que le colorant peut causer des dommages génétiques chez les cellules du foie [27].

En outre, selon une étude publiée dans le "Journal of Food and Drug Analysis", le RhB peut être cancérigène chez l'homme et est donc interdit dans les aliments. L'étude a révélé que le colorant peut provoquer des dommages à l'ADN des cellules, augmenter le risque de mutations génétiques et augmenter le risque de cancer.[28]

III. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène par lequel des molécules ou des ions d'une substance sont retenus à la surface d'un solide ou d'un liquide. Cette rétention peut être due à des forces électrostatiques, des liaisons de van der Waals ou des interactions hydrophobes.

En termes plus simples, l'adsorption est le processus par lequel les molécules d'une substance adhèrent à la surface d'un autre matériau. Ce phénomène peut être observé dans de nombreux contextes, tels que la purification de l'eau, la filtration de l'air, la catalyse, la chromatographie et la séparation de mélanges.

Les matériaux qui ont la propriété d'adsorber des substances sont appelés adsorbants. Les adsorbants les plus couramment utilisés sont le charbon actif, la silice, l'alumine, le zeolite, la résine échangeuse d'ions, et les membranes sélectives.

L'adsorption peut être utilisée pour éliminer les impuretés d'une solution ou d'un gaz, pour séparer des mélanges de substances et pour stocker des gaz dans des matériaux poreux. En fonction des conditions, l'adsorption peut être réversible ou irréversible.

Enfin, il est important de noter que l'adsorption doit être distinguée de l'absorption, qui est le processus par lequel une substance pénètre à l'intérieur d'un autre matériau et y est dispersée de manière homogène.

III.1. Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans

lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [29]. Tous les processus d'adsorption peuvent être classés en physisorption ou chimisorption.

III.2. Types d'adsorption

Selon les énergies de liaison impliquées, l'adsorption est généralement divisée en deux types distincts : la physisorption et la chimisorption

III.2.1. L'adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est un phénomène irréversible, due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/ mol [30].

III.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [31]. 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 liaison physique est plus faible) [32].

III.3. LE MECANISME D'ADSORPTION

Le processus d'adsorption est l'un des transferts de matière qui s'effectue entre le fluide dite adsorbat et la surface solide dite l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes :[33]

Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

Interaction d'adsorption du colorant au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

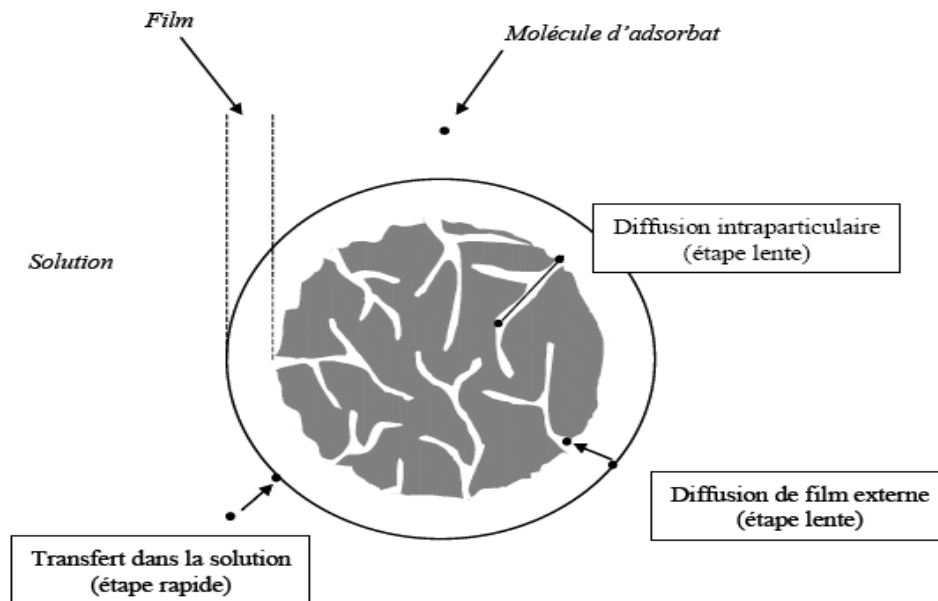


Figure I.5: Phénomène et étape des transferts des solutés vers les charbons actifs.[34]

III.4.LES FACTEURS INFLUENTS SUR L'ADSORPTION

Il existe de nombreux facteurs qui peuvent influencer le phénomène d'adsorption, ce qui rend leur étude complexe et difficile à interpréter. Parmi ces paramètres, on peut citer :

La concentration du soluté.

La vitesse d'adsorption.

La nature de l'adsorbant, et de l'adsorbat.

La température.

III.5. Modèles d'adsorption

Une courbe d'isotherme d'adsorption montre la quantité de polluant adsorbé par unité de masse de solide q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg/l) dans la solution, à température constante.

III.6. Classification des types d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions ont été classés selon Giles [35] : en quatre groupes (S,L,H et C) et chaque groupe en plusieurs sous-groupes présentés sur la figure I.6.

Le type S correspondant à l'adsorption d'un composé qui s'adsorbe plus facilement lorsque sa concentration augmente.

La courbe de type L (type de Langmuir) correspond à une adsorption qui devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration et la diminution de sites d'adsorption disponibles.

Le type H correspond à une isotherme d'adsorption pour laquelle les molécules ont une grande affinité avec l'adsorbant.

Le type C est caractérisé par une constante de partition de substrat entre le solvant et l'adsorbant, jusqu'à saturation, ce qui est comparable à un échange de soluté entre deux liquides immiscibles. Ainsi, pour observer ce type d'isotherme, un adsorbant poreux qui a une texture flexible et des régions avec différentes cristallinités et un soluté qui a une affinité pour le substrat poreux sont nécessaires.

Les sous-groupes 1 et 2 correspondent à une adsorption monocouche, 3 et 4, une adsorption multicouche. Le groupe mx présente un maximum d'adsorption dont les interactions soluté-soluté deviennent plus fortes que les interactions substrat soluté à partir d'une certaine concentration [36].

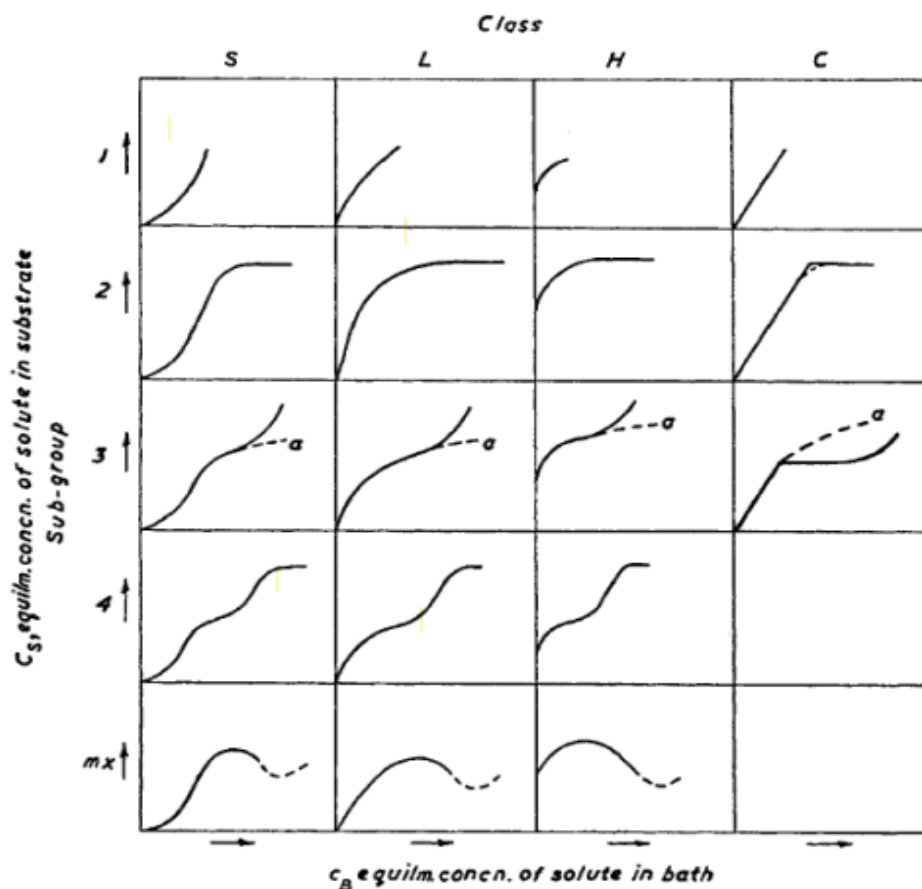


Figure I.6:Classification des types d'isothermes d'adsorption selon (Giles et al. 1960).[37]

III.6.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un modèle d'adsorption utilisé pour décrire l'adsorption de molécules sur une surface solide. Ce modèle a été proposé par Irving Langmuir et est basé sur plusieurs hypothèses, notamment :

Les sites d'adsorption sont homogènes et équivalents en termes d'interaction avec les molécules adsorbées.

L'adsorption de chaque molécule est indépendante de l'adsorption des autres molécules. La surface d'adsorption est saturable, c'est-à-dire qu'il y a une limite à la quantité de molécules pouvant être adsorbées sur une surface donnée.

Le modèle de Langmuir peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \dots \dots \dots I.1$$

Où

Q_e : est la quantité de molécules adsorbées par unité de surface. (mg/g)

C_e : est la concentration de la solution en phase liquide. (mg/L)

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

K_L : est une constante d'adsorption qui représente l'affinité de la surface pour les molécules adsorbées. (L/mg)

Cette équation peut être utilisée pour estimer la quantité de molécules adsorbées sur une surface donnée pour une concentration de solution donnée, en supposant que les hypothèses du modèle de Langmuir sont respectées.

Le modèle de Langmuir est largement utilisé pour l'étude de l'adsorption de molécules sur des surfaces solides dans de nombreux domaines, y compris la purification de l'eau, la séparation de gaz et la catalyse.

III.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une équation empirique qui décrit la sorption d'un soluté par une substance adsorbant. Cette équation a été proposée par le chimiste allemand Herbert Freundlich et est largement utilisée en chimie de l'environnement pour modéliser la sorption de polluants dans les sols et les eaux souterraines. La constante K_F est égale à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [38].

L'équation de Freundlich est généralement exprimée sous la forme :

$$q_e = KF * C^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots I.2$$

Où

q_e : Est la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (g/kg).

C : Est la concentration de soluté dans la phase liquide (mg/L).

KF : Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption (exprimée en g/kg)

n : Est un coefficient d'adsorption qui représente la non-linéarité de la sorption.

III.7. Cinétique d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques utilisés pour étudier le processus d'adsorption, tels que la cinétique de réaction chimique, la cinétique de diffusion et la cinétique de transfert de masse. Parmi ces modèles, deux modèles cinétiques couramment utilisés pour analyser les résultats expérimentaux sont le modèle cinétique du pseudo-premier ordre et le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.

III.7.1. Modèle cinétique du premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la capacité d'adsorption maximale et la quantité d'adsorbant déjà présent sur la surface d'adsorption [39]. L'équation du modèle cinétique du pseudo-premier ordre est généralement exprimée sous la forme suivante :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \dots \dots \dots I.3$$

Avec :

k_1 : Constante de vitesse du premier ordre (heure⁻¹)

t : Temps de contact (heure).

Q_e : Capacité d'adsorption (mg /g) du matériau en monocouche (équilibre expérimental).

Q_t : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t (mg/g).

III.7.2. Modèle cinétique du deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre suppose que la vitesse d'adsorption dépend de la surface disponible pour l'adsorption et de la concentration de l'adsorbant en solution [35]. L'équation du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre est généralement exprimée sous la forme suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \dots \dots \dots I.4$$

Avec :

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

Q_e : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g).

k_2 : Constante de vitesse apparente du second ordre. (g/mg.min-1)

IV. Généralité de charbon active

Le noir de carbone, le charbon actif et les cokes sont des formes moins bien cristallisées de carbone. Ces matériaux possèdent des propriétés adsorbantes en raison de leur grande surface spécifique. Le charbon actif est un matériau carboné d'origine végétale ou animale qui a subi des traitements spéciaux de carbonisation et d'activation, ce qui augmente sa surface interne jusqu'à 2000-4000 m²/g.

En raison de sa grande surface spécifique et de ses propriétés adsorbantes, le charbon actif est couramment utilisé dans les applications de traitement de l'eau et de l'air pour éliminer les polluants et les contaminants. La production de charbon actif nécessite cependant une consommation importante d'énergie, ce qui a conduit à l'exploration de nouveaux matériaux adsorbants plus durables et plus respectueux de l'environnement [40].

IV.1. Le charbon actif

Le charbon actif est un adsorbant couramment utilisé pour éliminer les contaminants de l'eau et de l'air [41]. Il est fabriqué à partir de matières organiques carbonisées telles que le bois, la tourbe ou la coque de noix de coco, puis activé pour créer des pores et des surfaces spécifiques qui augmentent sa capacité d'adsorption.

Le charbon actif peut être utilisé sous forme de poudre ou de granulés, en fonction de l'application spécifique. Il est capable de fixer et de retenir les fluides qui entrent en contact avec lui, grâce à ses propriétés d'adsorption. Les pores du charbon actif piègent les molécules indésirables, qui sont ensuite éliminées par rinçage ou régénération.

Le charbon actif est largement utilisé dans le traitement de l'eau pour éliminer les contaminants organiques, tels que les pesticides, les herbicides, les produits pharmaceutiques et les solvants industriels. Il peut également être utilisé pour éliminer les métaux lourds, tels que le plomb et le mercure, ainsi que pour réduire les niveaux de chlore et de composés organochlorés dans l'eau potable.

IV.2. Les types de charbon active

Le charbon actif est un matériau poreux à haute capacité d'adsorption, utilisé dans de nombreuses applications telles que la purification de l'eau potable, la filtration de l'air et la désodorisation.

Il peut être utilisé sous forme de poudre ou de granulés, selon l'application et les conditions d'utilisation. Lorsqu'il est utilisé sous forme de poudre, il est finement divisé et maintenu en suspension dans un liquide par agitation. Cette suspension est alors mise en contact avec le milieu à traiter, permettant ainsi aux molécules indésirables de se lier aux sites d'adsorption sur la surface du charbon actif [42].

IV.2.1. Charbon active en poudre (cap)

Le charbon actif en poudre est une forme courante utilisée en traitement de l'eau pour éliminer les matières organiques dissoutes, les composés toxiques, les odeurs et les couleurs.

Cette forme de charbon actif peut être introduite dans l'eau avec les réactifs de floculation, permettant ainsi de former des floccs avec les particules et les molécules indésirables.

Les floccs contenant du charbon actif en poudre sont ensuite séparés de l'eau par décantation ou filtration, permettant ainsi l'élimination des impuretés. Cette technique est couramment utilisée en traitement des eaux usées et en traitement de l'eau potable pour améliorer la qualité de l'eau.



Figure I.7:Charbon active en poudre

IV.2.2. Charbon active en grains (CAG)

La forme granulaire du charbon actif est principalement utilisée pour l'adsorption de gaz et de vapeurs en raison de sa grande surface interne, de sa faible surface externe et de ses pores de faible diamètre. Les grains de charbon actif ont généralement une taille de particule

supérieure à 1 mm, ce qui les rend idéaux pour une utilisation en lit fixe dans les applications de traitement de l'eau et de l'air.

Les grains de charbon actif sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau potable, car ils sont très efficaces pour éliminer les contaminants organiques tels que les pesticides, les herbicides, les solvants et les composés organiques volatils [43]. Ils peuvent également être utilisés pour éliminer les odeurs et les goûts indésirables de l'eau.



Figure I.8 : Charbon active en grains (CAG)

IV.3. Applications de charbon active

Les charbons actifs ont de nombreuses applications dans différents domaines, en raison de leurs propriétés d'adsorption et de purification. Voici quelques exemples d'applications courantes des charbons actifs [44].

IV.3.1. Traitement des eaux potables

Les charbons actifs sont couramment utilisés pour éliminer les contaminants organiques, les odeurs et les goûts de l'eau potable produite à partir d'eaux de surface. Les charbons actifs sont également utilisés dans le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles pour éliminer les contaminants organiques.

IV.3.2. Purification industrielle

Les charbons actifs sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique, chimique et alimentaire pour la purification de produits tels que les sucres et les huiles végétales. Les charbons actifs peuvent éliminer les impuretés organiques et les contaminants toxiques.

IV.3.3. Traitement des eaux résiduaires

Les charbons actifs sont utilisés pour le traitement des eaux résiduaires industrielles pour éliminer les contaminants organiques et les produits chimiques toxiques.

IV.3.4. Catalyse :

Les charbons actifs peuvent être utilisés comme support de catalyseur, permettant ainsi de catalyser des réactions chimiques spécifiques.

IV.4. Fabrication de charbon active

IV.4.1. Carbonisation

La carbonisation est une étape cruciale dans la production de charbons actifs. Elle consiste à chauffer la matière première sous une atmosphère contrôlée à une température comprise entre 400 et 600 °C pendant plusieurs heures. Cette opération permet d'éliminer les matières organiques volatiles emprisonnées dans le squelette carboné, en transformant la matière première en charbon actif.

Cependant, les produits obtenus après carbonisation n'ont pas une forte capacité d'adsorption, car leur structure poreuse est limitée. En effet, la carbonisation ne crée qu'une faible surface spécifique (environ 10 m²/g), ce qui limite la capacité d'adsorption du charbon actif. Pour augmenter la surface spécifique et la capacité d'adsorption, il est nécessaire de procéder à une activation chimique ou physique du charbon actif après la carbonisation [45].

IV.4.2 Activation

L'activation est une étape essentielle dans la production de charbons actifs. Elle permet de développer la structure poreuse des matériaux, ce qui augmente leur surface spécifique et leur capacité d'adsorption [46].

Il existe deux voies d'activation : l'activation physique et l'activation chimique. L'activation physique consiste à soumettre le matériau carbonisé à une atmosphère hautement contrôlée en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau à des températures élevées, généralement autour de 1000 °C. Cette technique est souvent utilisée pour produire des charbons actifs à haute surface spécifique destinés à des applications spécifiques telles que la purification de gaz.

L'activation chimique, quant à elle, utilise un agent chimique pour favoriser la déshydratation et la réorganisation structurale du matériau carbonisé. Les agents chimiques couramment utilisés sont le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou sulfurique. Cette technique est généralement utilisée pour produire des charbons actifs à faible coût et à haute capacité d'adsorption pour des applications telles que le traitement de l'eau.

Dans les deux cas, l'activation est suivie d'une étape de lavage pour éliminer les impuretés et les résidus d'agents chimiques, et d'un séchage pour éliminer l'humidité avant l'utilisation.

IV.5. Propriétés physiques de charbon active

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume poreux (cm^3/g), leur rayon (Å) et leur surface (cm^2). Selon l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), les pores des charbons actifs sont classés dans trois groupes : les micropores (taille de pores $< 2 \text{ nm}$), les méso pores ($2\text{-}50 \text{ nm}$) et les macropores ($> 50 \text{ nm}$) [47].

Chapitre II

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons abordé l'étude de l'adsorption du colorant ; la Rhodamine B en solution sur un charbon actif MH300. Ce dernier a été élaboré à partir d'un déchet organique, par activation chimique à H_3PO_4 . En premier temps, l'efficacité de ce charbon actif synthétisé a été évalué par l'étude de l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption ; notamment, le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, la dose de l'adsorbant, et la température. Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption du colorant. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés.

II.2. Détermination de la longueur maximum (λ_{max}) du Rhodamine B

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible (Jasco V-730) pour effectuer un balayage de solutions contenant le colorant RhB sur un spectre allant de nm 200 à 800 (figure II.1). Ce balayage nous a permis de déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) d'absorption du colorant, qui s'est avérée être de 553,5 nm.

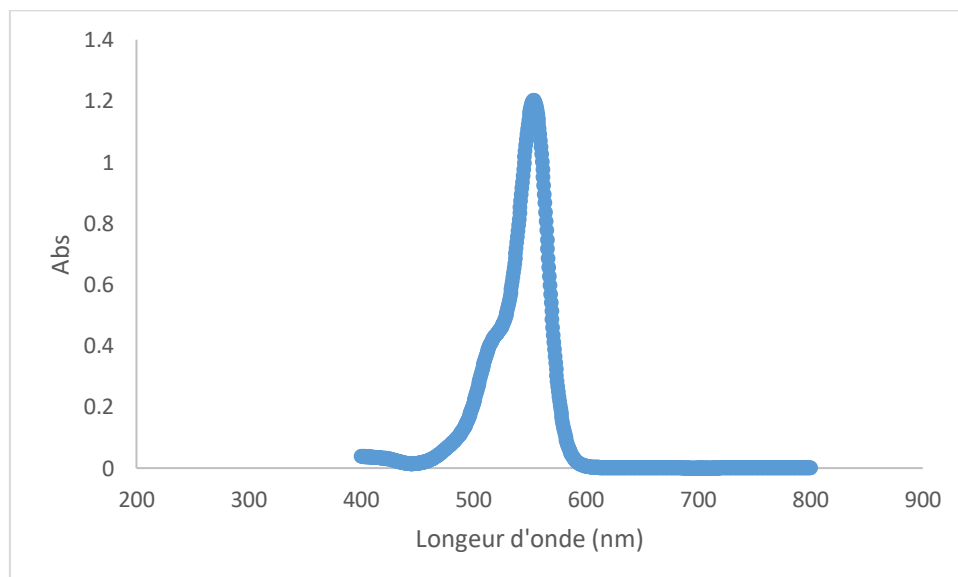


Figure II.1: Spectre UV-Visible du colorant RhB étudié (Concentration en colorant 25 mg/L).

II.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Lors de cette étude, nous avons établi une équation linéaire reliant l'absorbance Abs à la concentration de la RhB dans les solutions testées selon la loi de Beer-Lambert :

$$Abs = \varepsilon l C \dots\dots\dots II.1$$

Abs : Absorbance de la solution ;

ε : Coefficient d'adsorption molaire (L/mol.cm).

l : L'épaisseur de la cuve (cm) ;

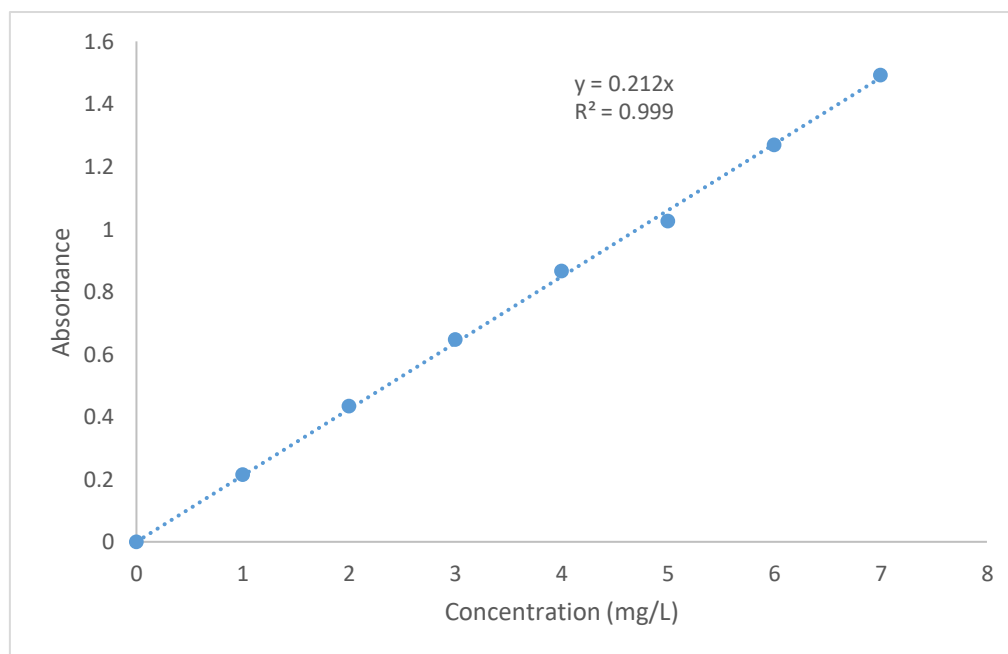
C : Concentration molaire de l'absorbante (mol/L) ;

La lecture de l'absorbance (Abs) avec un spectrophotomètre UV-Visible (Jasco 750V) à la longueur d'onde maximal $\lambda_{max}=553,5$ nm à donner les résultats résumés sur le tableau II.1.

Tableau.II.1 : Variation de la densité optique en fonction de la concentration

C (mg/l)	0	1	2	3	4	5	6	7
Abs (u.a)	0	0,2152	0,4342	0,6464	0,8655	1,0255	1,2686	1,4932

La courbe d'étalonnage de RhB à $\lambda_{max}=553,5$ nm est présentée sur la Figure II.2



FigureII.2 : Etalonnage des solutions du colorant RhB par spectrophotométrie

II.3. Préparation du matériau

Le matériau utilisé dans ce travail est un déchet de bois collecté auprès de menuisiers locaux. Après avoir été lavé, séché, broyé et tamisé, ce matériau est noté M. Il est ensuite mélangé avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4) à 85 % dans un rapport pondéral acide/lignine (P/L) de 1. La suspension obtenue est laissée à température ambiante dans l'air pendant 1 heure pour l'imprégnation, puis elle est transférée dans un four DUM Modèle 10CAF. La carbonisation est réalisée dans ce four sous atmosphère d'air.

Le four est chauffé à une vitesse de $10\text{ }^\circ\text{C}$ par minute jusqu'à atteindre une température de $150\text{ }^\circ\text{C}$, qui est maintenue pendant 1 heure afin de permettre l'évaporation de l'eau présente. Ensuite, la température est augmentée à la même vitesse jusqu'à atteindre la température finale de carbonisation, soit $300\text{ }^\circ\text{C}$, et est maintenue pendant 2 heures.

Après la carbonisation, pour éliminer l'excès d'acide phosphorique, le charbon actif est soigneusement lavé avec de l'eau distillée. Les échantillons obtenus, notés MH300, sont ensuite séchés pendant une nuit dans un four à $105\text{ }^\circ\text{C}$.

II.3.1. Détermination du pH point zéro charge (pHpzc)

Le pH au point de charge nulle (pHPZC) a été déterminé pour le charbon actif en utilisant une série de solutions de chlorure de sodium (NaCl) de concentration 0,01 M. Voici les étapes suivies pour cette détermination :

Préparation d'une série de solutions de NaCl de concentration 0,01 M.

Prise d'une masse de 0,1 g de charbon actif et mise en contact avec un volume de 50 ml de la solution de NaCl préparée.

Ajustement du pH des différentes solutions en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 M ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,1 M. Le pH est ajusté dans une plage allant de 2 à 12.

Laisser les solutions sous agitation pendant 48 heures à une température de $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Mesure du pH final de la phase liquide après les 48 heures.

Cette méthode permet de déterminer le pH au point de charge nulle, qui est le pH à partir duquel la surface du charbon actif a une charge nette nulle.

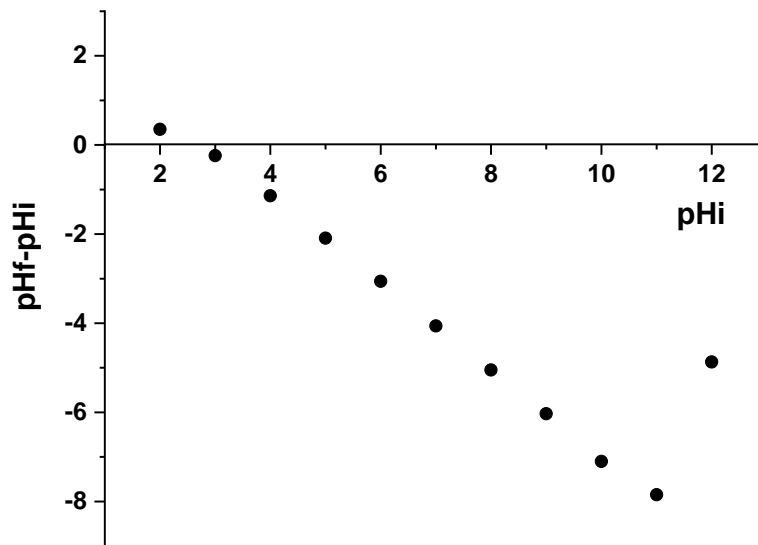


Figure II.3: pHpzc du matériau brut

II.4. Étude d'adsorption du colorant Rhodamine B

Nous avons opté pour une méthode batch pour l'étude de l'adsorption du colorant RhB sur le matériau MH300. Cette méthode consiste à mettre en contact une certaine quantité de l'adsorbant (m) avec un volume donné (V) d'une solution de colorant à concentration initiale connue (C_0). La suspension ainsi obtenue est agitée à 330 rpm pour assurer une bonne interaction entre l'adsorbant et le colorant. Après agitation, la suspension est centrifugée à 4000 tr/min pendant 10 minutes pour séparer l'adsorbant de la solution. Enfin, la concentration résiduelle du colorant dans le surnageant est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde de 553,5 nm. Cette méthode nous permet de quantifier la quantité de colorant adsorbée par l'adsorbant et de mesurer l'efficacité de l'adsorption en fonction des différents paramètres étudiés. Les différents résultats obtenus sont présentés sous forme de quantités adsorbées.

$$q_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \dots\dots\dots \text{II.2}$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g).

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

C_0 : Concentration initiale en adsorbant en phase liquide (mg/L).

C_e : Concentration à l'équilibre en adsorbant en phase liquide (mg/L).

Les rendements d'élimination R (%) :

$$R \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots \text{II.3}$$

II.4.1. Effet du pH de la solution

L'effet du pH sur l'adsorption du colorant RhB sur MH300 a été étudié. Des masses égales de 10 mg du matériau ont été mélangé avec des volumes de 10 mL de solutions de RhB à 10 mg/L, 25 mg/l et 50 mg/L dans des béchers de 50 mL. Le pH de chaque solution a été ajusté à des valeurs allant de 2 à 12 en ajoutant des solutions concentrées de HCl ou NaOH 0,1 M. Les mélanges ont ensuite été agités pendant 24 heures à la température ambiante. Les résultats sont présentés sur la figure II.4.

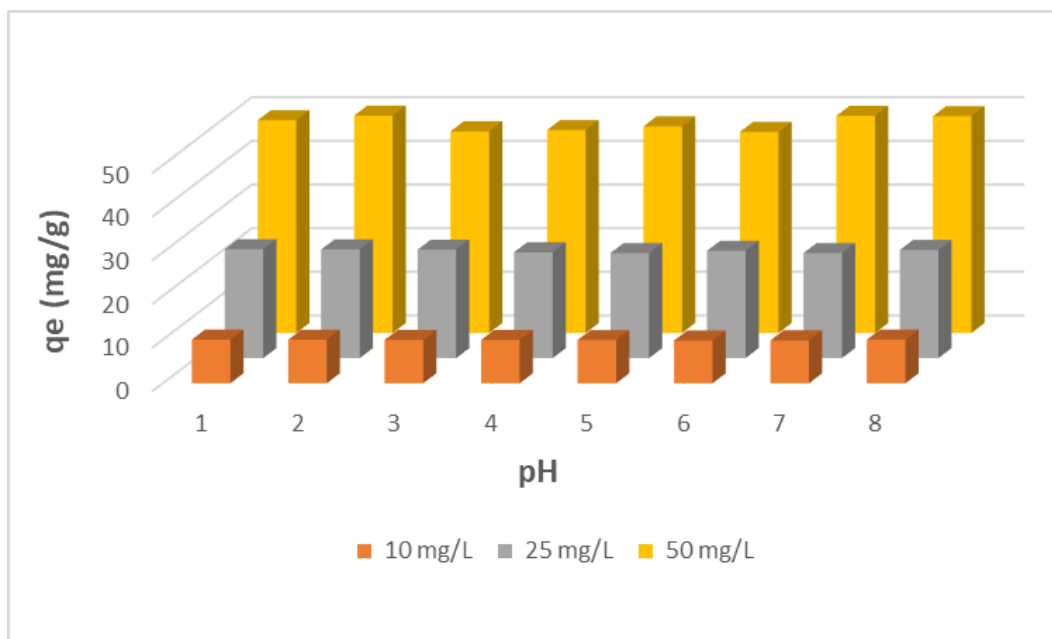


Figure II.4 : Effet du pH sur l'adsorption du RhB par MH300 (10mg/l , 25mg/l , 50mg/l)

Les résultats obtenus sont indépendants de pH. Pour la suite du travail, nous avons choisi de travailler avec le pH naturel de la solution qui est de 4,40.

II.4.2. Effet du rapport Solide / Solution

Pour optimiser la masse de charbon actif utilisée, différents rapports solide/liquide (1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 g/L) ont été testés, tout en maintenant la valeur des autres paramètres à valeurs optimales (pH=4,40 ; C₀= 25 mg/L ; Temps= 24 h, température ambiante).

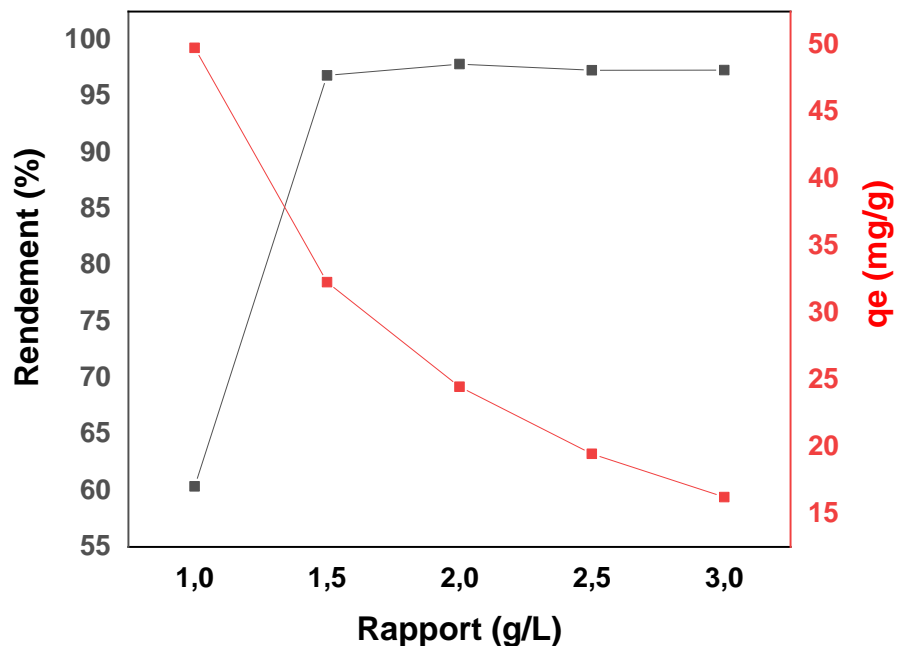


Figure II.5: Effet de rapport (solide/solution) sur l'adsorption du RhB sur MH300

Les résultats présentés sur la figure II.4; montre que le pourcentage d'élimination de la RhB est passé de 60,37 % à 97,29 % avec l'augmentation le rapport de 1 g/L à 3 g/L. Par contre, La quantité adsorbé est maximale pour le rapport 1 g/L et égale à 49,78 mg/g et diminue en augmentant le rapport. Ceci peut être expliquer que l'ajout de la quantité de l'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont de plus en plus des difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. En effet, la grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant

II.4.3. Effet de concentration

Pour étudier l'effet de la concentration initiale de RhB, une masse de 10 mg de charbon actif a été mélangée avec des solutions de différentes concentrations de 25 mg/L à 700 mg/L.

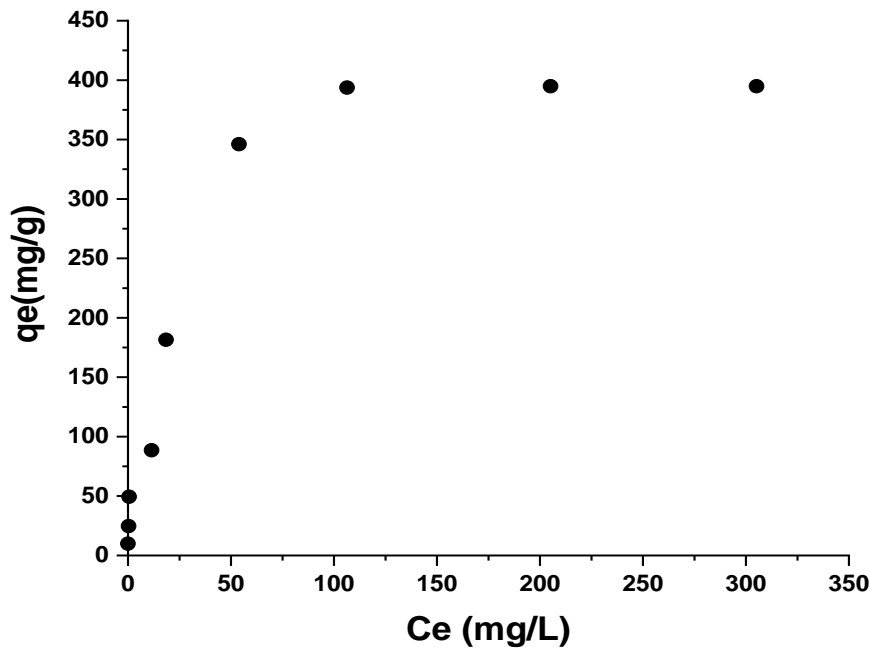


Figure II.6 : Isotherme d'adsorption de RhB par MH300

L'effet de concentration de RhB est représenté dans la figure II.6. On constate que plus la concentration augmente plus la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre un palier de saturation. L'isotherme obtenue est de type L, qui correspond aux isothermes dites de « Langmuir » selon la classification de Giles et al. [36]. Cette isotherme présente, aux faibles concentrations, une concavité tournée vers le bas indiquant une saturation progressive des sites d'adsorption. Les plateaux observés aux concentrations plus élevées indiquent la saturation des sites d'adsorption à la surface de ces mêmes matériaux. Ces résultats sont bien en accord avec ceux d'autres auteurs qui ont étudié l'adsorption du RhB sur d'autres adsorbants [48,49].

II.4.4. Isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir I et II et de Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

II.4.4.a .Equation linéaire de Langmuir I

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m} \dots \dots \dots \text{II.4}$$

II.4.4.b. Equation linéaire de Langmuir II

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \times q_m} \dots \dots \dots \text{II.5}$$

Avec :

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

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

q_m : la quantité maximale adsorbée (mg/g)

K_L : la constante de Langmuir (L/mg)

Certains auteurs ont défini le rapport R_L [50] par l'équation :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \dots \dots \dots \text{II.6}$$

R_L est une grandeur sans unité qui indique que l'adsorption est d'autant plus favorable quand R_L tend vers zéro et d'autant plus défavorable quand R_L tend vers un.

Le tracé de $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ (figure II.6) nous donne une droite dont la pente est $\frac{1}{K_L \times q_m}$ et l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{q_m}$ qui nous a permis de calculer q_m et K_L dont les valeurs sont représentées dans le tableau II.2

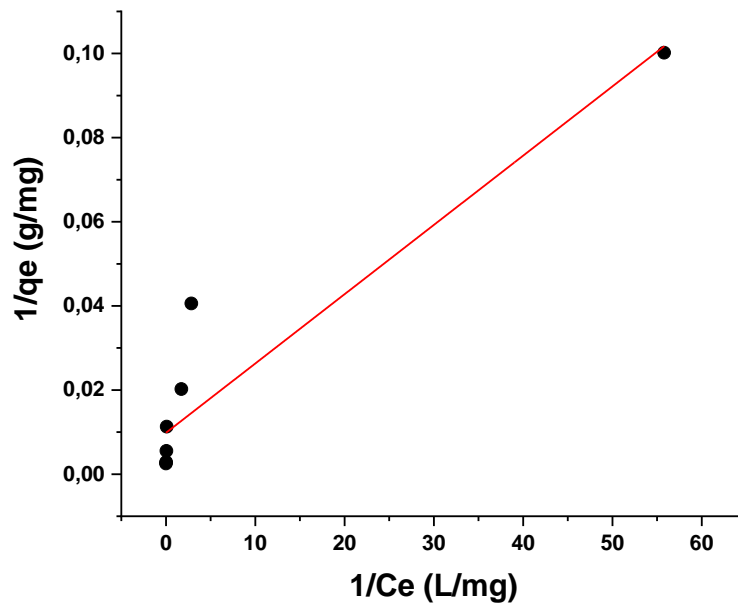


Figure II.7: Modélisation selon Langmuir I du RhB sur MH300

Le tracé de $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e (figure II.7), nous donne une droite dont la pente est $\frac{1}{q_m}$ et l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{K_L \times q_m}$ qui nous a permis de calculer q_m et K_L dont les valeurs sont représentées dans le tableau II.2

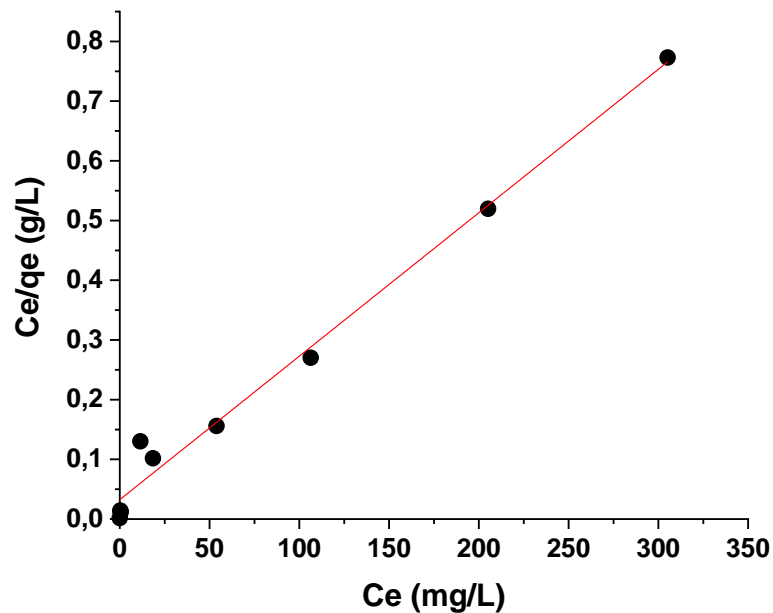


Figure II.8: Modélisation selon Langmuir II du RhB sur MH300

D'après la figure II.7, la figure II.8 et le tableau II.3, il en ressort que les résultats expérimentaux sont corrélés avec le modèle de Langmuir II ($R^2 = 0,98$). La valeur de la capacité d'adsorption maximal est égale à 416,66 mg/g. la valeur de RL (tableau II.3) appartient au domaine de validité ($0 < RL < 1$), ce qui indique que l'adsorption est favorable. La constante K_L , très faible, nous informe d'une faible affinité du RhB par rapport au charbon actif. Ces résultats confirmés par certains travaux sur l'élimination de RhB sur différents adsorbants comme Cheng et al (2016) [51,52].

II.4.4.c. Equation linéaire de Freundlich

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots \text{II.6}$$

Avec :

K_f et n sont des constantes de Freundlich liées respectivement à la capacité d'adsorption d'un adsorbant et à l'intensité d'adsorption. La magnitude de n donne une indication de la favorabilité du processus, les valeurs de $n > 1$ représentant une adsorption favorable [53].

Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, nous donne une droite dont la pente est $\frac{1}{n}$ et l'ordonnée à l'origine est $\ln K_f$ qui nous a permis de calculer n et K_f dont les valeurs sont représentées dans le tableau II.2

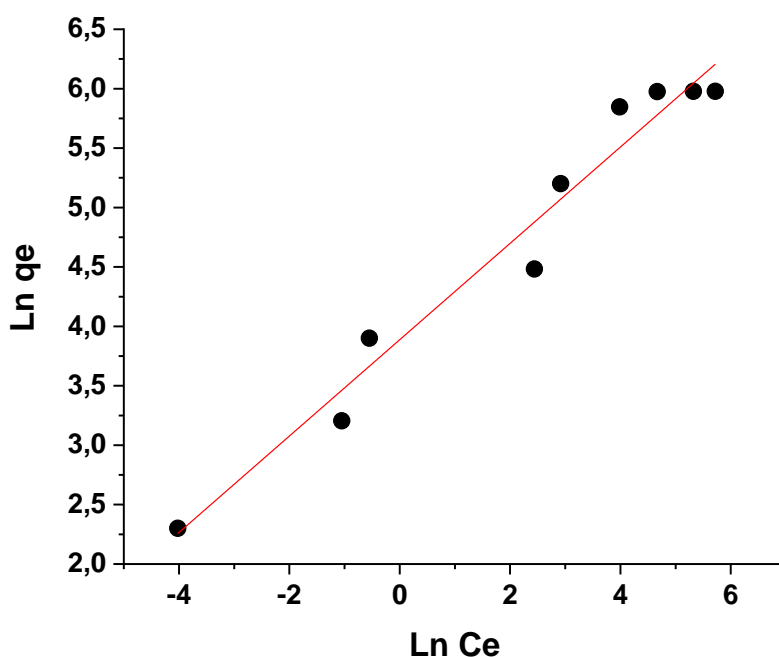


Figure II.9: Modélisation selon Freundlich du RhB sur MH300

Tableau II.2 : Paramètres des isothermes de Langmuir I, Langmuir II et Freundlich

Isotherme de Langmuir I				Isotherme de Langmuir II				Isotherme de Freundlich		
qm (mg/g)	KL (L/mg)	RL	R2	qm (mg/g)	KL (L/mg)	RL	R2	KF (L/mg)	N	R2
101,62	61591,52	2,31943E-08	0,86	416,66	0,073	0,0018	0,98	48,79	2,466	0,96

II.4.5. Cinétiques d'adsorption

Pour déterminer les temps d'équilibre d'adsorption du RhB les charbons actifs MH300, des volumes de 10 mL du colorant de concentrations 10, 25 et 50 mg/L ont été préparés. Les manipulations ont été réalisées à température ambiante et à pH normale de la solution 4,40. Les résultats obtenus de la quantité adsorbée en fonction du temps sont tracés graphiquement dans les figures II.10

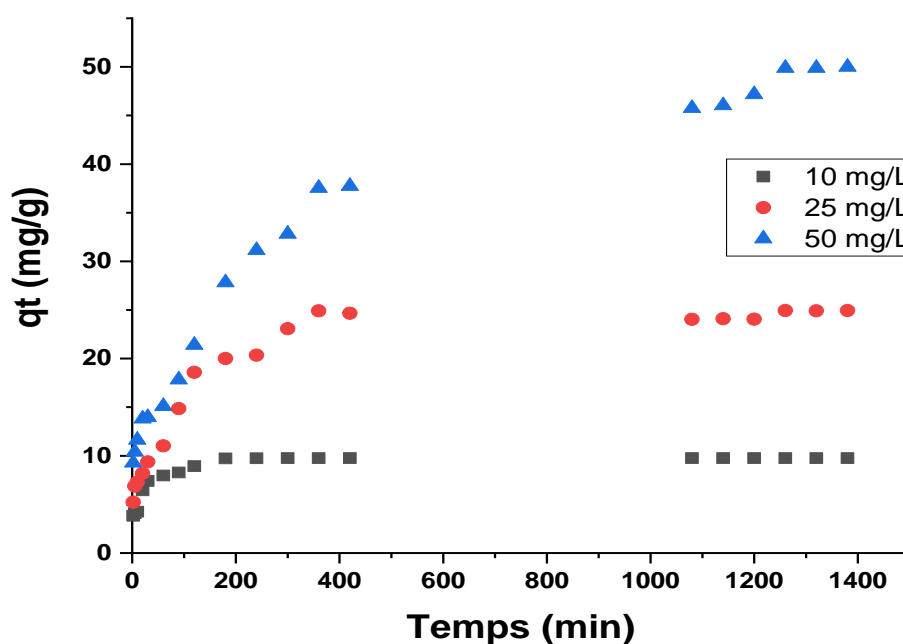


Figure II.10: Cinétique d'adsorption de RhB par MH300

La capacité d'adsorption de la rhodamine B en solution par MH300 a augmenté au cours du temps de réaction, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Nous avons noté que le temps d'équilibre dépend de la concentration du colorant utilisé, il est de 240 min (4 heures) pour la concentration de 10 mg/L, de 420 min (7 heures) pour 25 mg/L et de 1440 min (24 heures) pour une concentration de 50 mg/L. Zubieta et al rapportent un temps d'adsorption à l'équilibre de 5 heures pour l'adsorption de la rhodamine B sur un matériau mésoporeux. De même, un temps de contact de seulement 15 minutes a été nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la rhodamine B sur une biomasse séchée de boue activée.

Pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre est proposé par Lagergren (1898), exprimé par la relation suivante :

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_t t \dots \dots \dots \text{II.7}$$

Avec :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_t et q_e : Les capacités d'adsorption à l'instant t (mg/g) et à l'équilibre.

La méthode employée pour déterminer la constante de pseudo-premier ordre implique

l'extrapolation du tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps. Les valeurs de quantité adsorbées

q_e, les constantes de pseudo-premier ordre k₁ et les coefficients de régression R² ont été mesurés pour une concentration donnée les résultats sont résumés sur le tableau II.3.

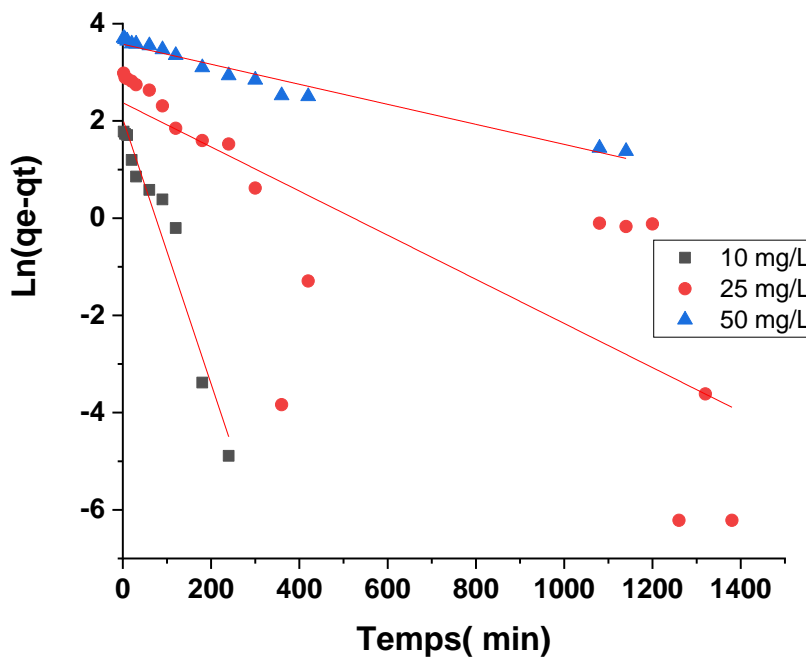


Figure II.11: Model cinétique de pseudo premier ordre pour l’adsorption de RhB sur MH300

Pseudo-deuxième ordre

L'équation du pseudo-deuxième ordre (eq) est une formule couramment utilisée pour modéliser les processus d'adsorption. Elle peut être exprimée sous la forme d'une équation différentielle du premier ordre ou sous la forme d'une équation intégrée, qui prend en compte à la fois les effets de la concentration initiale et de la quantité adsorbée.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots \text{II.8}$$

Avec :

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

q_e : Capacité d’adsorption du matériau à la saturation (mg/g).

k₂ : Constante de vitesse apparente du second ordre.

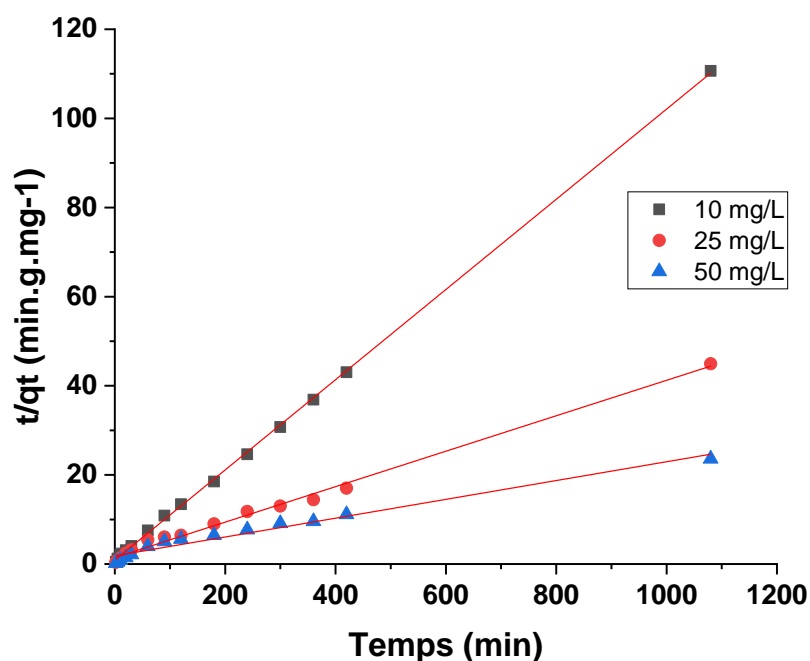


Figure II.12: Model cinétique de pseudo second ordre pour l'adsorption de RhB sur MH300
 Les valeurs de la quantité adsorbée q_e , les coefficients de régression R^2 et les constantes de pseudo-second ordre k_2 sont données sur le tableau suivant :

Tableau II.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du RhB

Matériaux	[RhB] (mg/l)	q_{eexp} (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
			q_e cal (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e cal (mg/g)	k_2 (g/mg.min-1)	R^2
MH300	10	9,98	7,31	0,028	0,97	10,14	0,00922	0,99
	25	24,64	10,74	0,0045	0,61	25,33	0,00103	0,99
	50	49,42	43,27	0,0033	0,80	52,24	0,00017	0,98

Deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le pseudo-premier-ordre et le pseudo-second-ordre. La figure II.10 montre que $\text{Log}(q_e - qt)$ en fonction du temps est non linéaire. On en déduit que la cinétique d'adsorption de la rhodamine sur le MH300 ne peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre. Par contre, la représentation linéaire (Figure II.11) de t/qt en fonction du temps, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre (Tableau II.3),

montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption la rhodamine B sur MH300. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées (q_e cal) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (q_e exp) (Tableau II.3). Des résultats similaires ont été observés (Gürses et al., 2006; Tsai et al., 2007). On remarque aussi que les valeurs des constantes de vitesse k_2 diminuent de 0,00922 à 0,000017 (g/mg.min-1) au fur et à mesure que la concentration augmente.

II.4.6. Paramètres thermodynamiques

Pour évaluer l'influence de la température sur le processus d'adsorption, des solutions contenant 10 mL de RhB ont été préparées. Dans chaque solution, 10 mg de MH300 ont été ajoutés et le mélange a été agité à des températures contrôlées de 298 K, 308 K, 318 K et 328 K.

Les paramètres thermodynamiques, y compris le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°), ont été déterminés à l'aide des équations suivantes et représentés sous forme d'équations de van 't Hoff :

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \dots\dots\dots \text{II.9}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots \text{II.10}$$

$$K_d \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) = \frac{Q_e}{C_e} \dots\dots\dots \text{II.11}$$

Avec:

ΔH° : Enthalpie standard d'adsorption (kJ/mole).

ΔS° : Entropie standard d'adsorption (J/mole.k).

ΔG° : Energie libre standard de Gibbs (kJ/mole).

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

T : Température (K) ;

K_d : constante d'équilibre, Q_e est la quantité de colorant adsorbé (mg/g), C_e est la constante d'équilibre de la solution du colorant dans la solution.

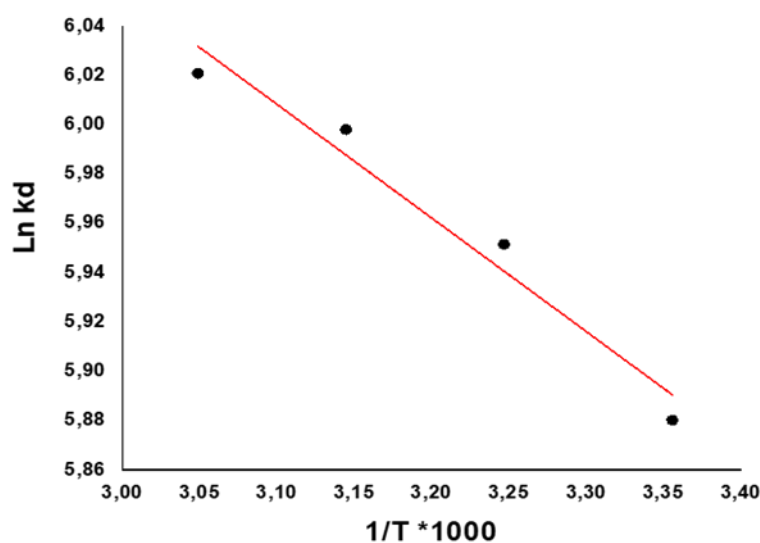


Figure II.13: Effet de Température de RhB sur MH300

D'après un graphique de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$, la figure II.13 présente une pente de $\Delta H^\circ/R$ et des ordonnées à l'origine de $\Delta S^\circ/R$.

Tableau II.4: Paramètres thermodynamiques de RhB

Matériaux	Concentrations colorants (mg/l)	ΔS° (J/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)			
				298 K	308 K	318 K	328 K
MH300	100	61,824	3,8294	-14,56	-15,24	-15,85	-16,41

Les valeurs négatives de ΔG° pour l'adsorption du Rhodamine B par MH300, présentées dans le tableau II.4, montrent que l'adsorption du colorant est spontanée et que le système ne gagne pas d'énergie à partir d'une source externe. En outre, le ΔG° de la rhodamine B diminue quand la température augmente, ce qui suggère que l'adsorption de la rhodamine B est plus favorable et spontanée quand la température augmente. La valeur positive de ΔH° pour l'adsorption de la rhodamine B montre que l'adsorption est endothermique. La valeur positive de ΔS° indique un désordre du processus d'adsorption.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude de l'adsorption en batch de la rhodamine à partir de solutions aqueuses a été réalisée à l'aide d'un biomatériau préparé à partir d'un déchet organique. Les résultats ont montré l'efficacité de l'élimination de la rhodamine B par adsorption sur le MH300.

Dans des conditions optimales, les essais d'adsorption sur ce matériau ont montré que le temps d'équilibre est fonction de la concentration initiale du colorant. Le temps d'équilibre est de 4 heures pour la concentration de 10 mg/L, 7 heures pour 25 mg/L et de 24 heures pour une concentration de 50 mg/L. Les résultats ont montré la meilleure adéquation à la cinétique de pseudo-deuxième ordre avec R^2 de l'ordre de 0,99. Les données de l'isotherme d'équilibre étaient en bon accord avec le modèle de Langmuir II, ce qui indique que l'adsorption est un processus monocouche. La capacité maximale d'adsorption monocouche de RhB s'est avérée être de 416,66 mg-g⁻¹ et la valeur de la constante de Langmuir ($K_L=0,073$ L/mg) indique la faisabilité du processus d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques relatifs au système adsorbant/adsorbât étudié indiquent que le processus d'adsorption est spontané ($\Delta G^\circ < 0$). De plus, le ΔG° diminue quand la température augmente, ce qui suggère que l'adsorption de la rhodamine B est plus favorable et spontanée quand la température augmente. Les résultats montrent également que l'adsorption est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et le processus d'adsorption est aléatoire ($\Delta S^\circ > 0$).

Sur la base des résultats obtenus, on peut conclure que les déchets organiques peuvent être utilisés comme biosorbant à faible coût pour l'élimination des colorants dans le traitement de l'eau.

Références bibliographiques :

- [1]. V.K. Gupta, Suhas. (2009). « Application Of Low-Cost Adsorbents For Dye Removal – A Review ». *Journal Of Environmental Management*. 90
- [2]. Al-Ghouti MA, Khraisheh MAM, Allen SJ, Ahmad MN (2003) The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *J Environ Manage* 69: 229–238.
- [3]. Ahmad A, Mohd-Setapar SH, Chuong CS, Khatoon A, Wani WA, Kumar R, et. al. (2015) Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Adv* 5: 30801–818.
- [4]. Li, Z. J., Zhang, X. W., Lin, J., Han, S., & Lei, L. H. (2010). Azo dye treatment with simultaneous electricity production in an anaerobic-aerobic sequential reactor and microbial fuel cell coupled system. *Bioresource Technology*, 101(12), 4440-4445.
- [5]. Ahmad T, Danish M, Rafatullah M, Ghazali A, Sulaiman O, Hashim R, et. al. (2012) The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review. *Environ Sci Pollut Res* 19: 1464–84.
- [6]. Huang J, Long Q, Xiong S, Shen L, Wang Y (2017) Application of poly (4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt as novel draw solute in forward osmosis for dye-containing wastewater treatment. *Desalination* 421: 40–46.
- [7]. Sahinkaya E, Sahin A, Yurtsever A, Kitis M (2018) Concentrate minimization and water recovery enhancement using pellet precipitator in a reverse osmosis process treating textile wastewater. *J Environ Manage* 222: 420–427.
- [8]. Lam SM, Low XZD, Wong KA, Sin JC (2018) Sequencing coagulation–photodegradation treatment of Malachite Green dye and textile wastewater through ZnO micro/nanoflowers. *Chem Eng Commun* 205: 1143–1156.
- [9]. Liang CZ, Sun SP, Li FY, Ong YK, Chung TS (2014) Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *J Membr Sci* 469: 306–315.
- [10]. Torrades F, García-Montaña J (2014) Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes Pigm* 100: 184–189.
- [11]. Doumic LI, Soares PA, Ayude MA, Cassanello M, Boaventura RA, Vilar VJ (2015) Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. *Chem Eng J* 277: 86–96.

- [12]. Kobya M, Gengec E, Demirbas E (2016) Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chem Eng Process: Process Intensification* 101: 87–100. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.11.012>
- [13]. Aravind P, Selvaraj H, Ferro S, Neelavannan GM, Sundaram M (2018) A one-pot approach: Oxychloride radicals enhanced electrochemical oxidation for the treatment of textile dye wastewater treated by mixed salts recycling. *J Clean Prod* 182: 246–258.
- [14]. Bukman L, Fernandes-Machado NR, Caetano W, Tessaro AL, Hioka N (2017) Treatment of wastewater contaminated with ionic dyes: Liquid-liquid extraction induced by reversed micelle followed by photo degradation. *Sep Purif Technol* 189: 162–169.
- [15]. Yang C, Li L, Shi J, Long C, Li A (2015) Advanced treatment of textile dyeing secondary effluent using magnetic anion exchange resin and its effect on organic fouling in subsequent RO membrane. *J Hazard Mater* 284: 50–5. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.011> PMID: 25463217
- [16]. Berber-Villamar NK, Netzahuatl-Muñoz AR, Morales-Barrera L, Chávez-Camarillo GM, Flores-Ortiz CM, Cristiani-Urbina E (2018) Corn cob as an effective, eco-friendly, and economic biosorbent for removing the azo dye Direct Yellow 27 from aqueous solutions. *PLoS ONE* 13(4): e0196428.
- [17]. Aljeboreea AM, Alshirifib AN, Alkaima AF (2017) Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian J Chem* 10: S3381–S3393.
- [18]. E.-K. Guechi and O. Hamdaoui, "Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by potato (*Solanum tuberosum*) peel: equilibrium modeling, kinetic and thermodynamic studies," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57(22), pp. 10270-10285, 2016
- [19]. Soliman, N.K.; Moustafa, A.F. (2020). *Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10235–10253.
- [20]. Ben Mansour.H, Boughzala .O, Dridi .D, Barillier .D, Chekir-Ghedira. L., Mosrati.R. 2011. « Les Colorants Textiles Sources De Contamination De L'eau : Criblage De La Toxicite Et Des Methodes De Traitement ». *Revue Des Sciences De L'eau / Journal Of Water Science* 24 : 209–238.
- [21]. Hammami.S. 2008. « Etude De Degradation Des Colorants De Textile Par Les Procèdes D'oxydation Avancee. Application A La Depollution Des Rejets Industriels ». Thèse De Doctorat. Université Paris-Est/Université Tunis El Manar.
- [22]. Amalric, L., Guillard, C., Blanc-Brude, E., & Pichat, P. 1996. « Correlation Between The Photocatalytic Degradability Over TiO₂ In Water Of Meta And Para Substituted

Methoxybenzenes And Their Electron Density, Hydrophobicity And Polarizability Properties ». *Water Research* 30 : 1137-1342.

[23]. Laoubi. C. La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (tio₂/ultraviolet). Mémoire de master. Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi. 2017.

[24]. Benmansour. H, Chekir-Ghedira . Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau* -november 2011

[25]. T. Tanaka, K. Tsuzuki,2001, Chemical Organic Matter in Secondary Treated Municipal Wastewater By Using Methods Involving Ozone, Ultraviolet Radiation And Tio₂ Catalyst, *Water Science And Technology* 43, 259-302

[26]. (<https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-021-12720-4>).

[27]. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389420315865>).

[28]. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1021949817302208>).

[29]. N. El Hannafi, M.A. Boumakhla , T. Berrama, Z. B.endjama. Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores : modeling and optimization. *Desalination* 223 (2008) 264-268.

[30]. Dorra.L. (2016). « Élimination Du Cuivre En Solution Par La Sciure De Bois », Université Du Québec

[31]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.

[32]. N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, springerVerlag, Berlin, (1989) p. 37-90.marshland upwelling system, *Ground Water* 42 (2004) 678-688.

[33].Haneche.A. (2016). « Evaluation Et Optimisation Des Parametres Affectant L'adsorption D'un Colorant Sur Une Argile Locale ». These De Master, Universite Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi.

[34]. De Flora S., Wetterhahn K.E.–Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life Chemi Reports*, 1989.7, 169- 244,

[35]. Nouzhabouziane « élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » université mentouri de constantine,2007.

[36]. Giles, C.H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids. *Journal of the Chemical Society*, 14, 3973-3993 (1960).

- [37]. Charles H Giles ; David Smith ; Alan Huitson. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm (1974).
- [38]. Rodke, C. J. and Prausnitz J. M. « Adsorption of organic Solutes from Dilute Aqueous solution on Activated Carbon». *Industrial Engineering and chemistry Research*; 11, 4455.
- [39]. Ho, Y.S. and McKay, G., « Pseudo-second order model for sorption processes », *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [40]. T. Otawa, R. Tibata, M. Itoh, « Production and adsorption characteristics of maxsorb High.
- [41]. De Laat.J.(1988) Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules Organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption Et de biodégradation, Université de Poitiers , Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle
- [42]. C. GOMELLA et H. GUERRÉE, « Les eaux usées dans les agglomérations Urbaines ou rurales » .2^{ème} Edition Eryrolles, Paris, 1983
- [43]. Yahiaoui N, 2012.Mémoire de Magister. Etude de l'adsorption des composés Phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon Actif.
- [44].N, BOUZIANE. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par Adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister : Université De Constantine, 2007.
- [45]. Mouhamad L, 2008.Adsorption de métaux lourd dans des eaux usée par des charbons Actifs prépare a partir de biomasse locales. Mémoire pour l'obtention du diplôme d'ingénieur De l'équipement rurale. Institue internationale d'ingénierie de l'eau et de l'environnement.
- [46]. Bamba D, Donogui B, Trokourey A, ElogneZoro G, Athéba G P, Didier R, Wéber J V, 2009.Etude compares des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de Dépollution d'une eau contaminée au diuron.*J. Soc.Ouest-afr. Chim.*028.
- [47]. M. W. Jung, K. H. Ahn, Y. Lee, K. P. Kim, J. S. Rhee, J. T. Park, K. J. Paeng, « Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbon (GAC) », *Microch. J.* V.70,2001, pp.123-131.
- [48].D.L. Postai et al., Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria Eng. J.* (2016)
- [49]. Zghal, S. ;Jedidi, I. ; Cretin, M. ; Cerneaux, S. ; Abdelmouleh, M. Adsorptive Removal of Rhodamine B Dye Using Carbon Graphite/CNT Composites as Adsorbents : Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Study. *Materials* 2023, 16, 1015
- [50]. F. Rouquerol, J Rouquerol, K.S.W. Sing, P. LLewllyn, G. Maurin. (2014). «Adsorption by powders and porous solids, principles, Methodology and Applications». Éd. Academic pressEselvier.

[51]. Cheng et al (2016). Par Zéolite modifié et Sureshkumar et al (2008).

[52]. Cheng et al (2016). .par Modified coir pite

[53]. Basu, Sankhadeep ; Ghosh, Gourab ; Saha, Sudeshna. Adsorption characteristics of phosphoric acid induced activation of bio-carbon : Equilibrium, kinetics, thermodynamics and batch adsorber design (2018).

