

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic republic of Algeria

وزارة التعليم العالي و البحث 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 DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du vert de malachite sur le charbon actif préparé

Présenté par

MENAD OMAR

Soutenu le 06/07/ 2023 devant le jury composé de :

Président : MEKIBES Zohra MCB Université de Mostaganem

Examineur : DOUARA Nadia MCB Université de Mostaganem

Rapporteur : BENZEKRI BENALLOU Mokhtar MCA Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

J'exprime ma gratitude envers mon encadreur Mr. BENZEKRI BENALLOU Mokhtar, pour son encadrement et ses conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.

Je remercie Mme MEKIBES Zohra d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie Mme DOUARA Nadia qui a pris la peine d'examiner ce modeste travail.

J'adresse mes vifs remerciements à ma famille et mes chers amis pour leur soutien important.

ملخص

يعد تلوث المياه من المصانع مشكلة خطيرة تهدد العديد من الدول. للحد من الآثار الضارة لمصادر التلوث البيئي هذه ، نقوم بتنفيذ عدد من عمليات معالجة مياه الصرف الصحي ، بما في ذلك تقنية الامتزاز. ينصب تركيز عملنا على الدراسة الحركية والديناميكية الحرارية لامتصاص أخضر الملكيت على الكربون المنشط من حبات اللوز ، والتي تم تحضيرها في مختبر **SEA2M**. تم استخدام دراسات طريقة الدفعات لتحديد وقت الاتصال. من أجل تحديد المعلمات الحركية للامتصاص ، تم اختبار العديد من النماذج الحركية ، ومعلومات إضافية ، فإن الامتصاص الذي يحققه هذا الكربون هو امتزاز تلقائي بالإضافة إلى مادة ماصة.

الكلمات المفتاحية: الحركية ، الديناميكا الحرارية ، اخضر الملكيت ، التلوث ، الامتزاز

Abstract

Water pollution from factories is a serious problem that threatens many countries. To reduce the harmful effects of these sources of environmental pollution, we are implementing a number of wastewater treatment processes, including adsorption technology. The focus of our work is on the kinetic and thermodynamic study of the adsorption of malachite green on activated carbon from almond kernels, prepared in the SEA2M laboratory. Batch-method studies were used to determine the contact time. In order to determine the kinetic parameters of adsorption, several kinetic models were tested, and as additional information, the adsorption achieved by this carbon is a spontaneous adsorption as well as an adsorbent.

Keywords: Kinetics, thermodynamics, malachite green, pollution, adsorption

Résumé

La pollution de l'eau émise par les usines est un problème grave qui menace de nombreux pays. Pour réduire ces effets néfastes de ces sources qui polluent notre environnement, nous réalisons de nombreux procédés de traitement des eaux usées, notamment parmi les technologies que sont la technologie d'adsorption. Notre travail est spécialisé dans l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de la malachite verte sur le charbon actif à partir de grains d'amandes qui a été préparé en laboratoire SEA2M. Les études menées en batch méthodes ont permis de déterminer le temps de contact. Afin de connaître les paramètres cinétiques de l'adsorption, plusieurs modèles cinétiques ont été testés, et comme information complémentaire, l'adsorption réalisée par ce charbon est une adsorption spontanée ainsi qu'un adsorbant.

Mots clés : cinétique, thermodynamique, vert de malachite pollution, adsorption

Liste des figures

Figure I- 1 : Le mécanisme d'adsorption	3
Figure II- 1 :Le charbon actif extrudé.....	9
Figure II- 2 : Charbon actif en poudre.	10
Figure II- 3 : Charbon actif granulé.	11
Figure III- 1 : Structure moléculaire du vert de malachite.....	13
Figure III- 2 : Propriétésacido-basiques du vert de malachite.....	13
Figure III- 3 : la courbe d'étalonnage du vert de malachite	15
Figure III- 4 : Cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre.....	16
Figure III- 5 : Cinétique d'adsorption du pseudo-deuxième ordre.....	16
Figure III- 6 : Cinétique d'adsorption du Diffusion intra-particules.....	17
Figure III- 7 : Cinétique d'adsorption du Elovich.....	17
Figure III- 8 : Evolution de Taux d'élimination (%) en fonction de Température (K) pour l'adsorption de vert malachite par le charbon actif.	19
Figure III- 9 : Evolution de Ln (<i>Kd</i>) en fonction de (1/T) pour l'adsorption de vert malachite par le charbon actif.	20

Liste des tableaux

Tableau III- 1 : Propriétés physico – chimiques du vert de malachite.	12
Tableau III- 2 : Résultats de l'absorbance du vert de malachite	14
Tableau III- 3 : LesParamètres cinétiques de l'adsorption du vert de malachite	18
Tableau III- 4 : thermodynamique d'adsorption.....	20

Sommaire

Introduction générale	1
I.1 Définition de l'adsorption.....	2
I.2 Les différents types d'adsorption	2
I.4 Le mécanisme d'adsorption	3
I.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	4
I.5.1 L'influence de la température.....	4
I.5.2 Cinétique d'adsorption.....	4
I.5.3 Les propriétés physico-chimiques	4
I.5.4 L'influence de pH.....	4
I.5.5 La cinétique d'adsorption.....	5
I.6. Modèles basés sur la réaction.....	5
I.6.1 Modèle du pseudo- premier ordre.....	5
I.6.2 Modèle du pseudo-second ordre	6
I.6.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire	6
II.1 -Définition.....	8
II.2 Les types de charbon actif.....	9
II.2.1 Le charbon actif extrudé	9
II.2.2 Charbon actif en poudre (CAP).....	9
II.2.3 Charbon actif granulé (CAG).....	10
III.3. La spectrophotométrie UV-Visible	14
Conclusion générale.....	21
Références	22

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur terre pour les humains, les animaux, les plantes et les micro-organismes. Pratiquement tous les phénomènes importants dans la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

En effet, les eaux usées provenant de sources industrielles, agricoles et domestiques sont souvent contaminées par des contaminants difficiles à biodégrader.[1] Leurs effets sur la faune et la flore sont extrêmement nocifs. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du grand public, couplée à une réglementation stricte des émissions, permettra de lutter contre ce ruissellement, garantissant ainsi ce qui est encore valorisable.

Parmi les industries gourmandes en eau figure le secteur textile, avec le tannage en tête et la teinture, l'impression et le finissage des textiles occupant une place prépondérante. Ces activités provoquent une importante pollution de l'eau. Ces eaux usées sont fortement contaminées par des colorants acides ou basiques, des sels et des additifs [2].

Les recherches actuelles visent des méthodes de traitement rentables utilisant des matériaux tels que le charbon actif alternatives et autres matériaux adsorbants adaptés pour la résorption des colorants et des adjuvants organiques

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contenant un colorant, et de valoriser un charbon actif très abondant. Dans ce contexte, nous avons étudié la cinétique et la thermodynamique du vert de malachite choisi comme une molécule organique polluante par un charbon actif.

Ce manuscrit sera présenté de deux parties la première partie comportera deux chapitres. Dans

Le premier chapitre présentera un aperçu sur la méthode d'élimination utilisée dans ce travail, l'Adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude minéralogique et morphologique plus approfondie sur le charbon actif, les types, propriétés.

Pour la deuxième partie elle sera consacrée à la Discussion des résultats. Comportera une étude détaillée de l'adsorption du Vert de Malachite sur le charbon utilisé, les protocoles opératoires seront précisés avec les cinétiques, et la détermination des grandeurs thermodynamiques.

I.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui conduit notamment à changement de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface dans lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent à la surface solide de l'adsorbant selon divers processus plus ou moins intenses [3]. Le processus inverse est appelé désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes, ionisées ou non, et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite cinétique et quantitative à l'adsorption.

La description de l'adsorption est basée sur trois ensembles de données expérimentales :

- ✓ La quantité d'adsorption à l'équilibre, formalisée par une isotherme d'adsorption.
- ✓ Vitesse d'adsorption obtenue par des études cinétiques.
- ✓ La nature de la molécule adsorbée et sa structure chimique et La capacité à repasser en solution

I.2 Les différents types d'adsorption

Selon le type et la nature de l'interaction adsorbat-adsorbant ou de la force de maintien de l'adsorbat sur la surface solide, on peut distinguer deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

❖ *La physisorption*

La physisorption implique des interactions faibles telles que l'attraction de van der Waals et les forces résultant des interactions de polarisation électrostatique. Les molécules sont adsorbées sur plusieurs couches (multicouches), et la chaleur d'adsorption est généralement inférieure à 40 Kcal/mol; ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles, et la désorption peut être complète. La physisorption est rapide et généralement limitée par des phénomènes de diffusion et n'entraîne aucune modification des molécules adsorbées.

En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles

❖ *La chimisorption*

La chimisorption est généralement irréversible et produit des changements dans les molécules adsorbées. Ceux-ci ne peuvent pas être accumulés sur plus d'une seule couche. Seules, sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [4]. La chaleur d'adsorption relativement élevée est comprise entre 40 et 200 Kcal/mol [5] ; la distance entre

la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de l'adsorption physique.

I.3 Les étapes d'adsorption

Le phénomène peut être décomposé en quatre étapes :

- **Etape 1** : Transfert de la particule.
- **Etape 2** : Déplacement de l'adsorbat liée jusqu'à être en contact du solide.
- **Etape 3** : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de Concentration.
- **Etape 4** : Adsorption dans un micropore.

I.4 Le mécanisme d'adsorption

- Diffusion au centre de la solution (block diffusion) : C'est la diffusion de L'adsorbat dans la phase liquide externe vers la surface située à proximité de l'adsorbant. Cette étape est relativement rapide et dépend des conditions hydrodynamiques.

- Diffusion Externe (Diffusion Membranaire ou Diffusion Extra particulaire) : Elle comprend la diffusion de l'adsorbat à travers la membrane de la particule recouvrant directement la surface de l'adsorbant.

- Diffusion interne (diffusion intra particulaire, diffusion intra granulaire ou diffusion poreuse) : Il s'agit de la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule (dans son réseau poreux) vers les sites actifs.

- Adsorption de solutés à l'intérieur des particules d'adsorbant : il s'agit D'interactions Propriétés physiques et/ou chimiques des molécules adsorbées avec des sites actifs adsorbants [6].

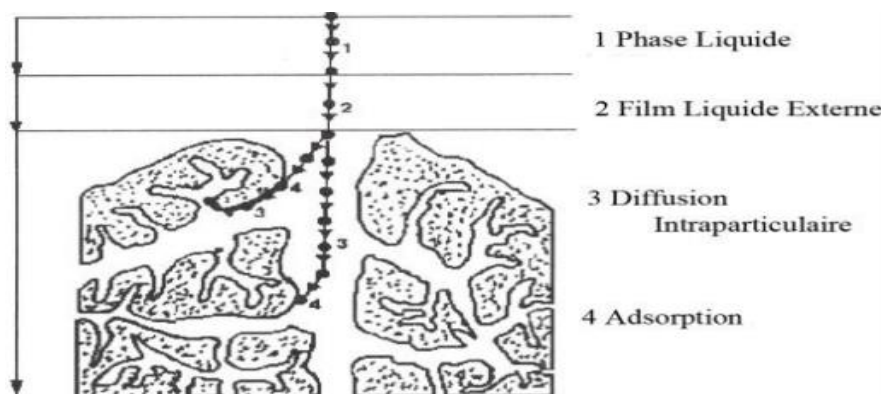


Figure I- 1 : Le mécanisme d'adsorption

I.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Pour une concentration faible, on observe généralement que lorsque la concentration dissoute est faible, la vitesse d'adsorption en fonction de la concentration en espèces dissoutes suit la loi de Freundlich. On s'est alors aperçu que l'adsorption passe souvent par une valeur maximale puis décroît pour devenir négative.

I.5.1 L'influence de la température

L'adsorption est un processus global causé par plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Par conséquent, l'augmentation de la température favorise le processus de chimisorption, tandis que la diminution de la température favorise la physisorption [7].

I.5.2 Cinétique d'adsorption

Il existe deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- Prédire les facteurs affectant la vitesse : température, pression, concentration, présence de catalyseur...
- Relier la vitesse au « mécanisme » : une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires. Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite. A un niveau encore plus fin, on peut s'intéresser au mécanisme d'une réaction élémentaire.

I.5.3 Les propriétés physico-chimiques

De l'adsorbat jouent un rôle déterminant indispensable lors de son adsorption sur la surface solide de l'adsorbant. Structure moléculaire c'est l'un des principaux paramètres affectant la rétention de l'adsorbat. Plus structuré plus la taille moléculaire est grande, plus il est difficile d'être retenu par certaines phases solides. Traverser Ailleurs, l'adsorption des solutés dépend de la composition de la solution, puisque dans la présence simultanée de plusieurs espèces entraîne une compétition pour le site adsorption, en particulier pour ceux qui ont des structures similaires [7].

I.5.4 L'influence de pH

Le pH est un paramètre majeur qui a un impact significatif sur les propriétés adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son rôle La rétention des polluants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, les meilleurs Les résultats sont obtenus

au pH le plus bas. Cette propriété est particulièrement utile pour l'adsorption de substances acides ou moléculaires [7].

I.5.5 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption nous a permis d'examiner l'effet du temps de contact sur leur rétention. Il détermine le temps d'agitation minimum pendant lequel l'expérience d'adsorption est autorisée à atteindre l'équilibre.

En outre, il nous indique la manière dont un soluté est transféré d'une phase liquide à une phase solide. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre [8].

➤ Calcul de capacité d'adsorption

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

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

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre en mg/g.

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

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

V : volume de la solution du polluant en L.

m : La masse d'adsorbant utilisée en g.

I.6. Modèles basés sur la réaction

I.6.1 Modèle du pseudo- premier ordre

Le pseudo- premier ordre exprimée par l'équation de Lagergren [9] est :

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

Équation premier ordre où :

q_e et q_t : sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t, respectivement (mg. g⁻¹ d'adsorbant).

k_1 : est la constante de vitesse du processus d'adsorption du pseudo premier ordre (unité de temps⁻¹).

Après intégration, la formule (2) devient logarithmique et s'écrit comme suit :

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite représentative de la fonction suivante :

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

Où (représente respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine.

1.6.2 Modèle du pseudo-second ordre

Selon Ho et al. [9], la cinétique du pseudo-second ordre est régie par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (4)$$

Où,

q_e et q_t : Les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t, respectivement (mg.g⁻¹ d'adsorbant).

k₂ : La constante de vitesse du processus d'adsorption du pseudo second ordre (g.mg⁻¹. unité de temps⁻¹).

L'intégration de l'équation (4) donne la formule linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \dots \dots \dots (5)$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse k₂ peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite t/q_t versus t [10, 11].

1.6.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire

C'est un modèle proposé par Weber et Morris [6] portant sur l'adsorption des composés aromatiques simples sur charbon actif. L'expression mathématique de ce modèle est la suivante :

$$q_t = k_{int} \times t^{1/2} + C$$

Où

q_t : est la capacité d'adsorption à l'instant t (mg. g⁻¹ d'adsorbant) ;

k_{int} : est la constante de la diffusion intra-particule (mg. g⁻¹. unité de temps^{1/2}) à un instant t donné.

C : est un paramètre de l'équation de Weber et Morris (mg. g⁻¹).

1.6.3 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [12]. La forme linéaire de cette équation [13],

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \text{Ln}(t)$$

Où:

α: le taux d'adsorption initiale en (mg/g min) .

β: constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

I.7 Paramètres thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [14];

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -R.T.LnK_d$$

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Où

ΔG : L'énergie libre ; ΔH : l'enthalpie ; ΔS : l'entropie

R : La constante des gaz parfaits ($R = 8,341 \text{ J/ mol K}$)

k_d : La constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption.

$$k_d = \frac{c_{ad}}{c_e} = \frac{c_0 - c_e}{c_e}$$

c_{ad} : La masse en mg de l'adsorbant adsorbée par litre de solution à l'équilibre,

c_0 : La concentration initiale de la solution ;

c_e : La concentration de la solution de l'adsorbant à l'équilibre.

II.1. Définition

Le charbon actif est en effet largement utilisé comme adsorbant dans l'industrie. Il possède une surface extrêmement poreuse et non polaire, ce qui lui confère une grande capacité d'adsorption pour les composés organiques et non polaires. Cette caractéristique lui permet d'adsorber sélectivement ces composés par rapport aux composés polaires comme l'eau. L'un des avantages du charbon actif est qu'il peut être utilisé pour des opérations de séparation et de purification de gaz sans nécessiter de déshumidification préalable. Contrairement à de nombreux autres adsorbants, il est capable de retenir les contaminants organiques tout en laissant passer les gaz non polaires, ce qui facilite le processus de séparation.

De plus, l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat (le composé adsorbé) est généralement plus faible pour le charbon actif que pour d'autres adsorbants. Cela signifie que moins d'énergie est nécessaire lors de la régénération, c'est-à-dire lorsque l'adsorbat est éliminé de l'adsorbant pour le réutiliser. Une faible énergie de liaison facilite la libération des composés adsorbés lors de la régénération, ce qui réduit les coûts énergétiques globaux du processus. [15, 16].

Effectivement, le charbon actif présente une distribution de tailles de pores relativement large, ce qui limite sa sélectivité par rapport à certains autres adsorbants qui peuvent avoir des tailles de pores plus spécifiques. Cependant, cette caractéristique lui confère une grande capacité d'adsorption pour de nombreuses espèces chimiques, en particulier les composés organiques volatils (COV)[17].

Le charbon actif peut être fabriqué à partir d'une variété de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale. Cela comprend des matériaux tels que les matières bitumineuses, le lignite, la tourbe, le bois et les coques. Le processus de fabrication du charbon actif implique généralement la création d'une structure rigide et poreuse [18]. La structure poreuse du charbon actif lui confère une grande surface spécifique et une capacité d'adsorption élevée. Les pores peuvent être de différentes tailles, allant des micropores (pores de petite taille, inférieure à 2 nanomètres) aux mésopores (pores de taille moyenne, de 2 à 50 nanomètres) et aux macropores (pores de grande taille, supérieure à 50 nanomètres). Cette distribution de tailles de pores permet d'adsorber efficacement une large gamme de composés chimiques, [19].

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif

- Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés par manométrie d'adsorption-désorption (sous azote à 77 K).
- La surface spécifique d'un adsorbant qui est une surface par unité de masse (m^2/g), représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de BRUNAUER-EMMET et TELLER (BET) [20].

II.2. Les types de charbon actif

Il existe plusieurs types parmi les plus utilisés sont extrudé, poudre et granulé [21].

II.2.1. Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est une forme cylindrique de charbon actif largement utilisée pour les applications en phase gazeuse. Ses principaux avantages sont sa faible perte de charge, sa grande résistance mécanique et sa faible teneur en poussières. Sa faible perte de charge permet une circulation fluide du gaz, sa résistance mécanique lui confère une durabilité et une stabilité élevées, et sa faible teneur en poussières réduit les contaminations indésirables dans le flux de gaz traité. Ces caractéristiques en font un choix privilégié dans de nombreux domaines industriels où la purification et la séparation des gaz sont nécessaires. [21].



Figure II- 1 :Le charbon actif extrudé.

II.2.2. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre (CAP) se présente sous forme de grains, et la plupart de ces particules peuvent passer à travers un tamis de taille spécifique. Par exemple, selon la norme ASTM D5158, les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm sont considérées comme du CAP [22].

Le charbon actif en poudre est couramment utilisé en combinaison avec un traitement de clarification de l'eau. Il est ajouté en continu à l'eau à traiter, en association avec des agents flocculant. L'utilisation de clarificateurs est recommandée afin d'augmenter le temps

de contact entre le charbon actif et l'eau. Cette approche permet de réduire la quantité d'ozone nécessaire dans le cadre d'un processus d'oxydation. L'une des principales conséquences de cette réduction est la diminution du nombre de sous-produits de l'ozonation [22].



Figure II- 2 : Charbon actif en poudre.

II.2.3. Charbon actif granulé (CAG)

Le charbon actif granulé (CAG) peut être fabriqué sous forme de granulés ou d'extrudés, et il est disponible dans différentes tailles spécifiées par des dimensions telles que 8x20, 20x40 ou 8x30 pour les applications en phase liquide, et 4x6, 4x8 ou 4x10 pour les applications en phase vapeur.

Par exemple, un charbon actif de taille 20x40 est composé de particules qui peuvent passer à travers un tamis de maille No 20 (0,84 mm), mais qui sont retenues par un tamis de maille No 40 (0,42mm) [23].

Le charbon actif granulé (CAG) est largement utilisé dans les systèmes de traitement de l'eau pour diverses applications. Il est efficace pour réduire les oxydants chlorés résiduels tels que le chlore, ainsi que pour éliminer certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates.

De plus, il est utilisé pour éliminer la turbidité de l'eau et traiter les composés organiques, les odeurs, les taches et les colorants.

Le traitement de l'eau avec du charbon actif granulé est considéré comme le procédé le plus efficace pour éliminer les goûts et les odeurs indésirables. Il permet également de prolonger la durée de vie du système, car il retient les composés de faible poids moléculaire. Le CAG est particulièrement efficace pour éliminer les micropolluants organiques et la matière organique dissoute sous forme de carbone.

Dans les applications de filtration, le charbon actif granulé est utilisé pour des traitements définitifs. Il améliore de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON), tels que la couleur, le goût, l'odeur et la demande en désinfectant. De plus,

lorsqu'il est utilisé en filtration biologique, il permet d'obtenir des rendements élevés dans l'élimination du carbone organique biodégradable (COBD), atteignant jusqu'à 80 % à 18 °C, bien que ce rendement diminue à environ 30 % à 8°C [24].



Figure II- 3 : Charbon actif granulé.

III.1. Vert de malachite

Le vert de Malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique, principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de vert de Malachite provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite.

Il a été employé pour traiter les parasites, les infections fongiques, et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques.

Le Vert Malachite : est utilisé comme colorant industriel dans certaines applications, notamment la pâte à papier, le papier et les textiles [25].

Ses propriétés physico – chimiques sont données dans le tableau III-1.

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

Formule brute	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$
Synonyme	Vert d'aniline, vert de diamant B
Masse moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$)	927,02
État physique	Solide
Couleur	Vert foncé
Solubilité dans l'eau (g/L à 25 °C)	110
Odeur	Caractéristique
Point de fusion (°C)	159
pKa ₁	1,3
pKa ₂	12,5
pH	2,4 à (10 g/L)
Inflammabilité et explosibilité	Peut s'enflammer ou exploser si ses poudres ou poussières sont mélangées à l'air.

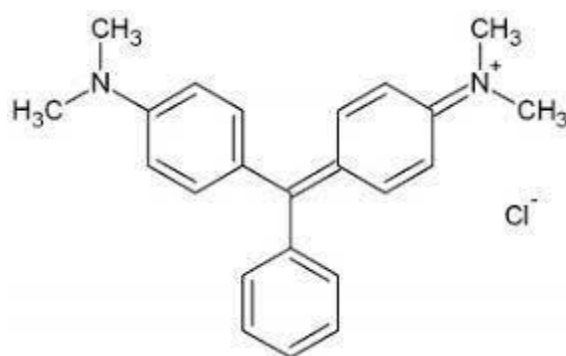
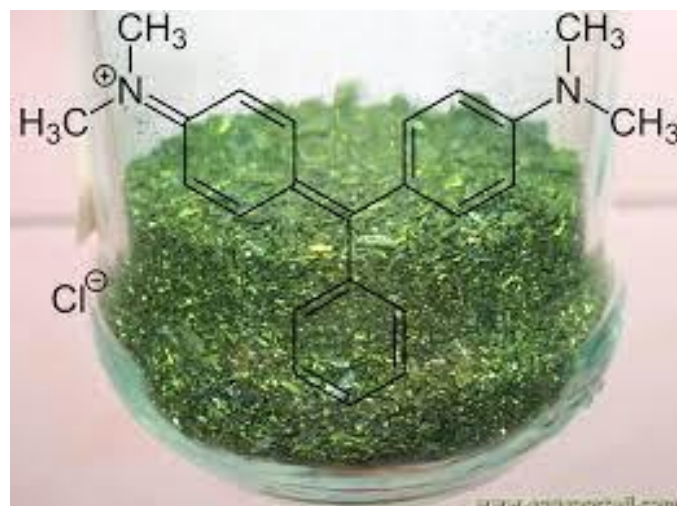


Figure III- 1 : Structure moléculaire du vert de malachite.

La molécule de vert de malachite peut exister sous deux formes, soit ionisée et non ionisée selon le pH du milieu [45], son comportement selon le pH est représenté dans le tableau III-2.

Figure III- 2 : Propriétés acido-basiques du vert de malachite.

forme acide jaune	zone de virage 1 pH=0,2 à pH=1,8	Forme classique bleu-vert	zone de virage 2 pH=11,5 à pH=13,2	forme basique incolore

III.2. Préparation de solution mère de vert de malachite

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

III.3. La spectrophotométrie UV-Visible

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

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

A est l'absorbance (sans unité)

ϵ : le coefficient d'extinction molaire (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

l : le trajet optique (en cm)

III.3. 1Etablissement la courbe détalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du vert de malachite par spectrophotométrie, un balayage est fait afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui est 615 nm

La courbe d'étalonnage du vert de malachite a été établie par les absorbances (mesurer par le spectrophotomètre) des solutions ayant des concentrations du vert de malachite bien déterminées.

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

Tableau III-2 :Résultats de l'absorbance du vert de malachite

C_0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ABS	0	0,077	0,28	0,365	0,539	0,745	0,87	0,991	1,181	1,321	1,448

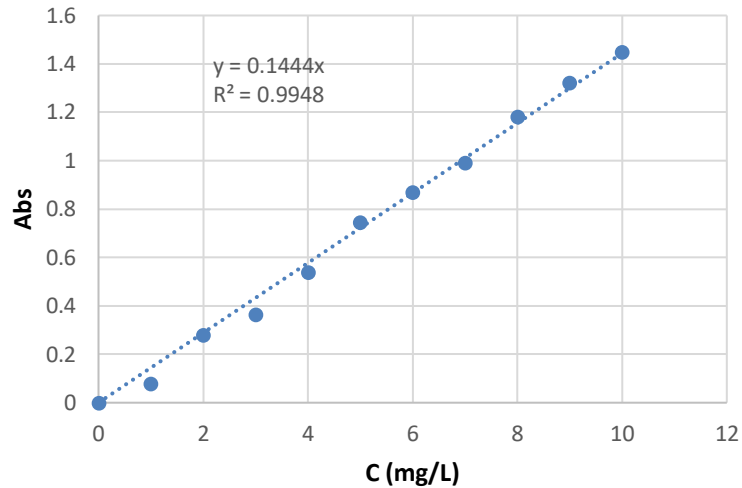


Figure III- 3 :la courbe d'étalonnage du vert de malachite

III.4 Etude cinétique

Afin d'identifier la nature de la cinétique nous avons étudié trois modèles cinétique : modèle de pseudo premier ordre, modèle de pseudo second ordre, la diffusion intra particulaire et le modèle d'Elovich.

Pour cela, dans une série de bécher on introduit une masse bien définie du charbon actif avec un 25 mL solution de vert de malachite de concentration 100 mg/L l'ensemble est agité pendant 5,10,15,20,25 minute puis centrifugé est après analysé par spectrophotomètre.

Les résultats obtenus sont représenté graphiquement sur les Figure III-3, Figure III-4

,Figure III-5

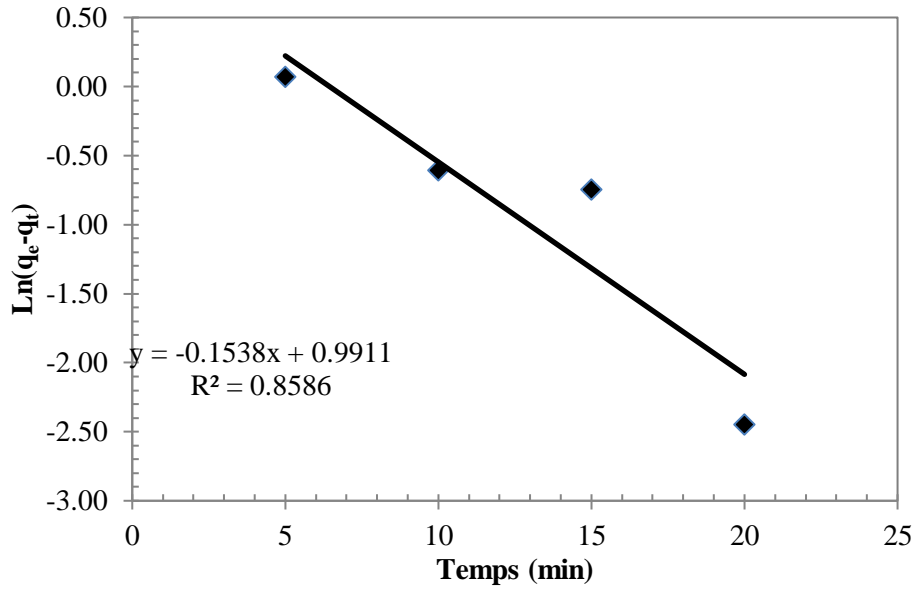


Figure III- 4 : Cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre

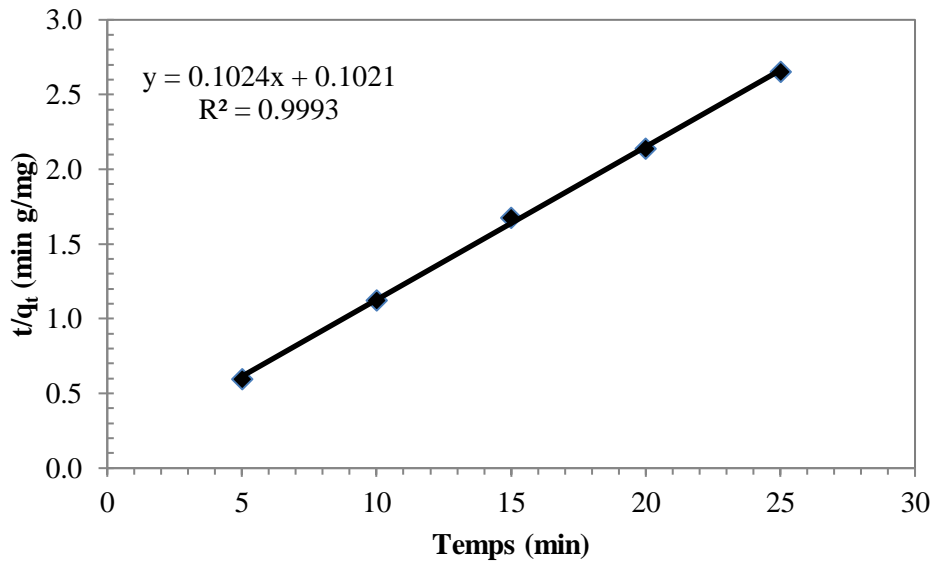


Figure III- 5 : Cinétique d'adsorption du pseudo-deuxième ordre.

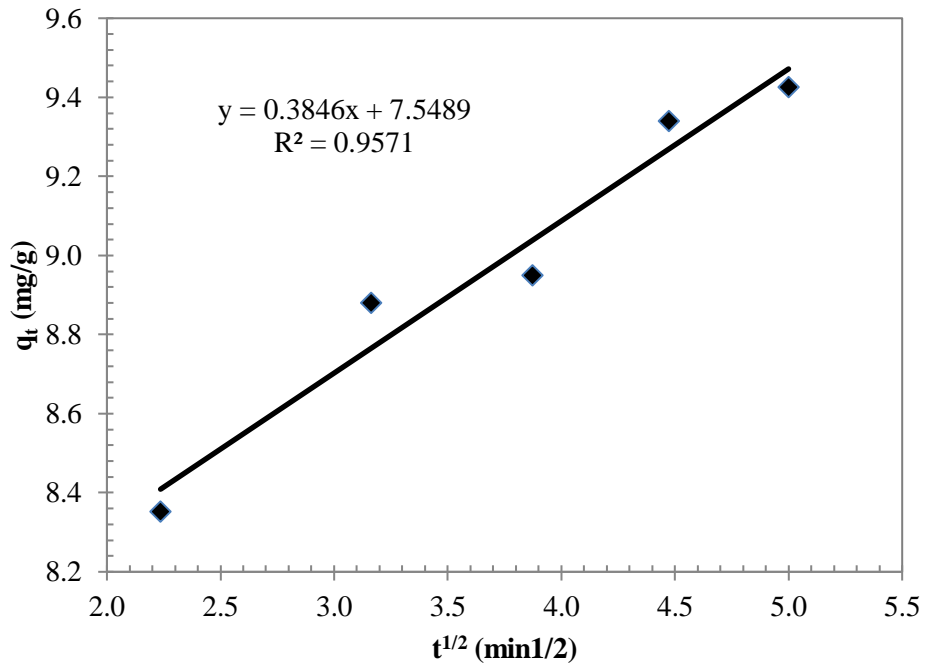


Figure III- 6 : Cinétique d'adsorption du Diffusion intra-particules

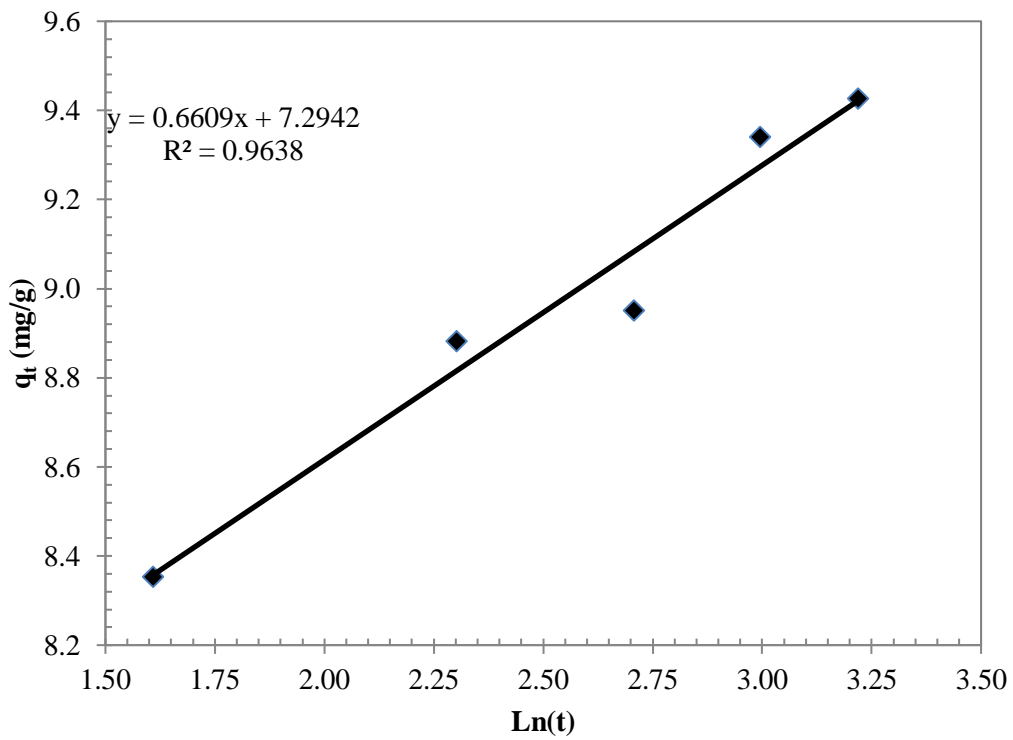


Figure III- 7 : Cinétique d'adsorption du Elovich

Tableau III- 3 : Les Paramètres cinétiques de l'adsorption du vert de malachite

<i>Pseudo Premier ordre</i>				<i>Pseudo second ordre</i>			
q_{exp} (mg/g)	q_{cal} (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_{cal} (mg/g)	q_{exp} (mg/g)	k_2 ($g/mg \cdot min^{-1}$)	R^2
9,427	2,694	0,153	0,858	9,775	9,427	0,102	0,999
<i>Diffusion intraparticulaire</i>				<i>Elovich</i>			
K ($mg/g \cdot min^{1/2}$)	C (mg/g)	R^2	α ($mg/g \cdot min$)	β (g/mg)	R^2		
0,3846	7,549	0,9571	1,2910 ⁸	0,385	0,9571		

De ces résultats, on remarque que l'application du modèle de pseudo-premier ordre donne une faible coefficient de détermination (R^2) pour l'adsorption de vert de malachite et la quantité adsorbé par gramme de l'adsorbant calculé ne correspond pas à ce qui a été trouvé expérimentalement. Par conséquent, l'adsorption du vert de malachite par le charbon actif étudié n'est pas un processus de pseudo-premier ordre ; par contre, le coefficient de détermination (R^2) de pseudo-second ordre est très élevé (0.99), et les quantités adsorbées calculées sont presque égales à celles trouvées expérimentalement. On peut conclure que l'adsorption du vert de malachite suit bien le modèle Pseudo-second ordre.

- L'étape de diffusion intra-particulaire ce modèle donne une valeur très différente à celle démontrée expérimentalement donc on constate que l'étape de la diffusion intra particulaire n'est pas déterminante
- Pour l'adsorption le $R^2 > 0,95$ du modèle de la cinétique d'Elovitch on peut considérer que le système adsorbat-adsorbant est hautement hétérogène.

III-5 Etude thermodynamique

Pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption du Vert de malachite par charbon actif, des flacons contenant 25 ml de solution de Vert de malachite de concentration et de pH connus auxquelles nous avons ajouté une masse bien définie du charbon actif, sont placés dans un bain marie muni d'un thermo plongeur permettant de régler la température (25 ,30 et 35 °C).

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau III.3 sont représentés graphiquement sur la figure III.7 et figure III.8.

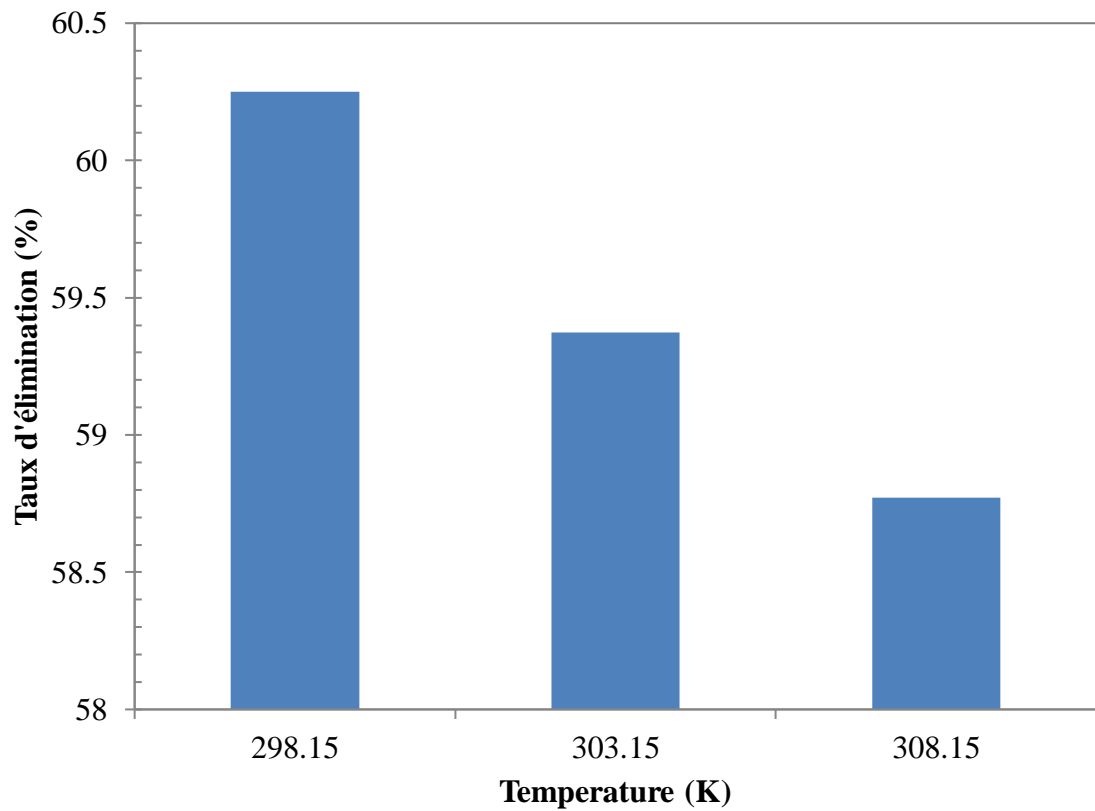


Figure III- 8 : Evolution de Taux d'élimination (%) en fonction de Température (K) pour l'adsorption de vert malachite par le chapon actif.

D'après ces résultats on remarque que le Taux d'élimination diminue avec l'augmentation de température.

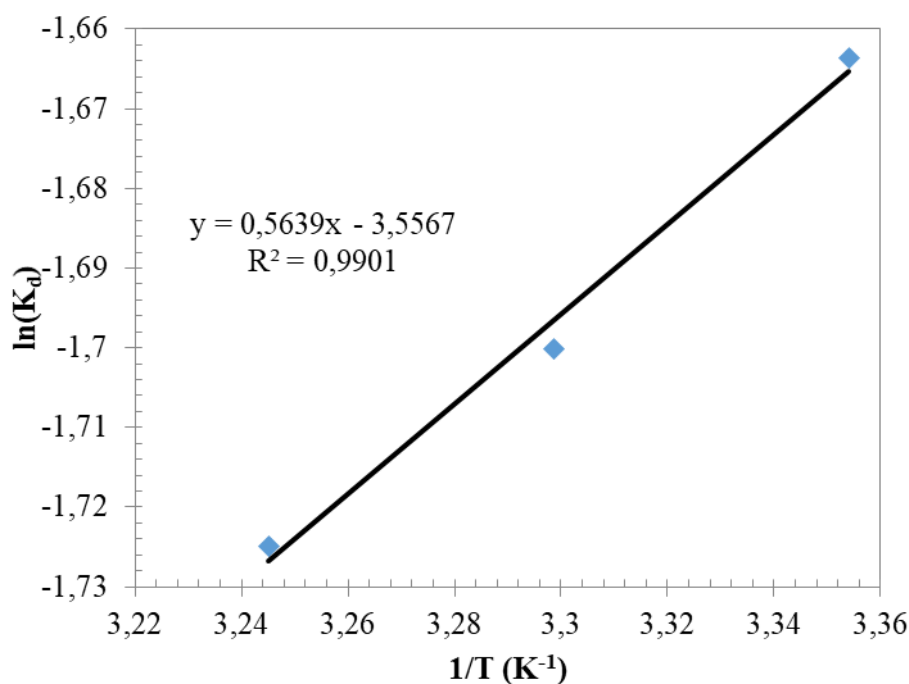


Figure III- 9 : Evolution de Ln (K_d) en fonction de ($1/T$) pour l'adsorption de vert malachite par le charbon actif.

Tableau III- 4 : thermodynamique d'adsorption

Température (°C)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	ΔH (kJ/mol)	Taux d'élimination (%)
25	-4,124	-29,57	-4,688	60,25
30	-4,285			59,37
35	-4,419			58,77

D'après les résultats obtenus des paramètres thermodynamiques de l'adsorption, on peut déduire que

- La valeur négative de l'enthalpie (ΔH) confirme que le processus d'adsorption est exothermique
- Les valeurs négatives l'enthalpielibredusystème (ΔG) suggère que le processus est spontané
- La valeur négative l'entropiedusystème (ΔS) reflète qu'aucun changement significatif ne se produit dans la structure interne de l'adsorbant durant l'adsorption.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'élimination d'un colorant par un charbon actif préparé.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- ❖ L'étude cinétique a révélé que le processus d'adsorption du vert malachite sur le charbon actif suit un modèle de pseudo-second ordre que la vitesse d'adsorption est déterminée par l'étape de liaison chimique entre les sites actifs du charbon et les molécules de colorant.
- ❖ Les résultats de l'étude thermodynamique ont montré que l'adsorption du vert malachite sur le charbon actif est un processus spontané et exothermique.

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

Références

- [1] TAHIRI, S. Traitement et valorisation de déchets solides industriels. Thèse de Doctorat, 2010
- [2] ALMEIDA, C.A.P; DEBACHER, N.A; DOWNSC,A.J; COTTETA, L; MELLO,C.A.D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *J. Colloid. Inter Scien.* 332, 2009, p.46–53.
- [3] 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).
- [4] LUNHONG, A; YOU, Z; JIANG, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite / CoFe_2O_4 composite with magnetic separation performance. *Desal.* 266, 2011, p. 72-77.
- [5] GUIVARCH E, Z. Traitements de polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, 2004.
- [6] Weber W.J., Morris J.C. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division. American Society of Civil Engineers*, 89(2):31–60
- [7] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Tetouan (2016).
- [8] A. Ouakouak, Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, Thèse de Doctorat, Biskra, (2017).
- [9]. Srivastava V.C., Swamy M.M., Malli D., Prasad B. et Mishra I.M. (2006) Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 272:89-104.
- [10] Martins A.E, Pereira M.S, Jorgetto A.O., Martines M.A.U., Silva R.I.V., Saeki M.J. & Castro G.R. (2013) The reactive surface of Castor leaf (*Ricinus communis* L.) powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water. *Applied Surface Science*, 276:24–30. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.096.
- [11] Li W., Zhang L., Peng J., Li N., Zhang S., and Guo S. (2008) Tobacco Stems as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Pb(II) from Wastewater: Equilibrium and Kinetic Studies. *Industrial Crops and Products*, 28:294-302.

- [12] Rudzinski, W., Panczyk, T, The Langmuirian adsorption kinetics revised : a farewell to the XXth century theories, *Adsorption*, , 8, (2002) pp 23-34.
- [13] Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G, Adsorption of Ni (II) on clays, *J, Colloid, Int, Sci*, , 295, (2006) pp 21-32.
- [14]. Belmouden M. (2000) Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir. 765. DOI: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.
- [15] S. Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse, (2007).
- [16]M.Clausse. Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat (2008).
- [17] D. Tadjia. Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, Thèse de magister (2011), pp 3-10
- [18] S. M. Monacha et al. *Porouscarbon*, vol 28, 2003, pp 335- 348.
- [19] N .Yahiaoui. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magistère (2012).
- [20].Bagreev A, Bandosz T.J., On the Mechanism of Hydrogen Sulfide Removal from Moist Air On Catalytic Carbonaceous Adsorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44, p.530-538.
- [21] J.Á. Menéndez Díaz, I. Martín-Gullón, Types of carbon adsorbents and their production,(2006).
- [22] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, Tailored porous materials, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 2633-2656.
- [23].Byrne C, Nagle D.C., Carbonized wood monoliths-characterization, *Carbon*, 1997, 35, p.267–273.
- [24] M.L. Sekirifa, Etude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, Thèse de Doctorat, Annaba, (2012).
- [25] http://fr.wikipedia.org/wiki/Vert_malachite