



Department of Process Engineering

كلية العلوم والتكنولوجيا

Ref :...../U.M/F.S.T/2025

قسم هندسة الطرائق

رقم:..... / ج. م. ك. ع. ت. / 2025

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés des Matériaux

THÈME

*Etude de rétention des polluants organiques par un
matériau carboné*

Présenté par

- 1- TALBI Meriem Manal
- 2- HAMAIZI Abdallah

Soutenu le 10 /06 / 2025 devant le jury composé de :

Président :	MAHREZ Nouria	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	BENZEKRI BENALLOU Mokhtar	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	DOUARA Nadia	MCA	Université de Mostaganem
Co-Encadreur	ALLAL Mohamed	Doctorant	Université de Mostaganem

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ ۗ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ

Dédicace

Du profond de mon cœur je dédie ce travail :

Avant tout, je remercie **ALLAH** le Très-Haut de m'avoir donné la force, la volonté et la patience pour surmonter mes études, réaliser et achever ce modeste travail.

J'ai traversé des moments difficiles, et plus d'une fois j'ai pensé que je ne verrais jamais le bout du tunnel. Je ne pourrai jamais assez remercier ceux qui m'ont soutenu, réconforté et aidé à trouver des solutions. À chaque instant, j'étais là pour moi-même, j'ai supporté les cris, les échecs, les doutes... « **un grand merci à moi** » car sans moi, rien de cela ne serait arrivé, pour un étudiant en sciences.

À une femme exceptionnelle, celle qui m'a inculqué les valeurs de la vie, celle qui a fait de moi l'homme que je suis aujourd'hui.

Particulièrement : **À ma chère maman « Barroche fatima »**

La lumière de ma vie, la source d'amour, la chandelle qui a allumé mon chemin et m'a toujours éclairé. Tu m'as guidé avec tes précieux conseils, ta force, ton amour, ton courage. Merci pour tout ce que tu m'as donné depuis mon enfance. Que ta bénédiction m'accompagne toujours

À mon très cher père «Hamaizi miloud»

L'homme de sagesse, de respect et d'honneur. Tu as été là pour me protéger, me conseiller, me guider, et m'encourager à chaque étape de ma vie. Je te dois tout. Merci du fond du cœur.

À mes chères sœurs, sources de joie et de bonheur et **à mes chers frères**, vous avez toujours cherché à voir mon sourire. Que Dieu vous protège et vous accorde un avenir radieux.

À mon binôme TALBI Manel, que j'apprécie énormément, merci pour tout le soutien, la patience et le partage durant notre parcours commun

À toutes les personnes qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours, enseignants, encadrants, techniciens, et tous ceux qui ont cru en moi, je vous dis merci infiniment.

À toute la promotion 2020/2025

À toute personne qui m'a offert amour, respect, ou encouragement

ABDALLAH

Dédicace

Avant toute chose, je rends grâce à Dieu pour Ses innombrables bienfaits, et je Lui témoigne ma gratitude infinie. Que Sa lumière éclaire éternellement notre chemin.

À mes parents

Mes fondations, mes repères, mon père Mohamed et ma mère. Aucun mot ne saurait décrire la profondeur de mon amour et de ma reconnaissance envers vous. Vos sacrifices, votre soutien inconditionnel et votre bienveillance ont façonné la personne que je suis aujourd'hui. Que Dieu veille sur vous et vous comble de Ses bénédictions.

À mon frère et mes sœurs

Vous êtes bien plus que ma famille ; vous êtes mes compagnons de vie, mes confidentes et mes soutiens dans chaque épreuve. À travers nos joies, nos rires et même nos défis, nous avons construit des liens indestructibles.

À mes grands-parents

Vos paroles rassurantes et votre présence constante ont été une source de réconfort et de force. Chaque échange, chaque sourire partagé est un trésor précieux que je garde au fond de mon cœur.

À mon binôme Hamaizi Abdallah.

Merci pour ses efforts lors de la préparation du mémoire. Ton soutien a joué un rôle essentiel dans la facilitation des choses. Je te souhaite réussite et succès dans ce qui vient

À mes amis et collègues,

Ceux qui ont partagé avec moi des instants mémorables et qui ont été présents dans les moments de doute et de réussite. Votre amitié est une force, une richesse que je chéris profondément. Que nos chemins continuent de se croiser et que nos liens se renforcent au fil du temps

Manel

Remercîment

Avant de commencer la présentation de ce mémoire, je tiens à remercier à nos très chers parents qui ont consentis d'énormes sacrifices et à nos frères et sœurs pour la réalisation de ce travail.

Ce n'est pas parce que la tradition exige que cette page se trouve dans ce travail, mais par ce que les gens à qui s'adressent nos remerciements les méritent vraiment

*Tout d'abord nous souhaitons avant tout remercier notre professeur **Mme DOUARA Nadia** de nous avoir donné le privilège d'encadré nos travaux, il nous a fait des suggestions et des critiques pendant cette période.*

*On remercie vivement notre Co-encadrante Monsieur **Mohammed ALLALL** pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail et pour avoir accepté de nous aider.*

Nos remerciements vont également aux membres du jury :

Mme MAHREZ Nouria, maître de conférences A et Mr BENZEKRI BENALLOU Mokhtar, maître de conférences à pour avoir accepté de juger ce travail.

Aussi, nous tenons à présenter nos remerciements munis d'expression de reconnaissance et de considération à tous les professeurs et au cadre administratif de la faculté des sciences et de la technologie de l'Université Abd El Hamid Ibn Badis.

Enfin, je tiens à témoigner toute ma gratitude à tous ceux qui soutiennent ou aident dans ce travail.

Merci à vous tous.

Sommaire

Introduction générale	1
I.1.1 Généralité sur l'adsorption	2
I.1.2 Définition	2
I.1.3 Classification des phénomènes d'adsorption	2
I.1.4 Facteurs influençant l'adsorption	3
I.1.5 Modèles d'isothermes d'adsorption	4
I.1.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption	5
II.2.1 Les adsorbants.....	7
II.3.1 Charbon actif.....	7
II.3.2 Définition	7
II.3.3 Origine des charbons actifs	7
II.3.4 Différentes formes du charbon actif	8
II.3.5 Les propriétés charbon actifs	9
II.3.7 Utilisation du charbon actif.....	10
II.1 Introduction	11
III.2 Choix du colorant étudié	11
III.2 .1. Vert de malachite.....	11
III.2.2 Le colorant Azorubine	12
III .3 Détermination de la courbe d'étalonnage de deux colorants	13
III .4 Effet de la dose de l'adsorbant	15
III .5 L'effet de pH sur l'adsorption des deux colorants	16
III .6 Détermination du temps d'équilibre.....	18
III .7 Isotherme d'adsorption de Vert de Malachite et d'Azorubine	19
III .7.1 Les modèles d'isothermes d'adsorption	22

III .8 Etude Thermodynamique	26
III.8.1 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Rouge Acide 14 et VM	26
III .9 Cinétique d'adsorption de Vert de Malachite et Azorubine.....	29
III.9.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre.....	29
III.9.2 Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre.....	30
III.9.3 Modèle cinétique diffusion intra-particulaire	32
Conclusion générale.....	34
Références.....	35

Liste des figures

Figure I.1	Schéma simplifié représentant le processus d'adsorption.....	2
Figure II.1	Le charbon actif extrudé.....	8
Figure II.2	Charbon actif en poudre	9
Figure II.3	charbon actif en grain	9
Figure II.4	la Structure d'un charbon actif	9
Figure II.5	structure des pores du charbon actif.....	10
Figure III.1	Structure chimique d'vert de malachite	12
Figure III.2	Structure chimique d'Azorubine.....	13
Figure III.3	La courbe d'étalonnage de VM.....	14
Figure III.3	La courbe d'étalonnage de Acide Rouge 14	14
Figure III.5	Taux d'élimination de VM en fonction de la dose d'adsorbant.....	15
Figure III.6	Taux d'élimination d'Azorubine en fonction de la dose d'adsorbant.....	16
Figure III.7	Taux d'élimination vert de malachite en fonction de pH.....	17
Figure III.8	Taux d'élimination d'Azorubine en fonction de pH.....	17
Figure III.9	Effet du temps d'équilibre de Vert de Malachite	18
Figure III.10	Effet du temps d'équilibre d'Azorubine	19
Figure III.11	Isothermes d'adsorption Vert de Malachite	20
Figure III.12	Isothermes d'adsorption Acide Rouge 14	20
Figure III.13	Isothermes d'adsorption de vert de malachite pour le modèle Langmuir.....	22
Figure III.14	Isothermes d'adsorption d'Azorubine pour le modèle Langmuir.....	22
Figure III.15	Isothermes d'adsorption de VM pour le modèle Freundlich	23
Figure III.16	Isothermes d'adsorption d'Azorubine pour le modèle Freundlich	23
Figure III.17	Isothermes d'adsorption de vert de malachite pour le modèle Temkin	24
Figure III.18	Isothermes d'adsorption d'Azorubine pour le modèle Temkin	24
Figure III.19	Taux d'élimination de VM à différentes températures	26
Figure III.20	Taux d'élimination de Rouge Acide 14 à différentes températures.....	27

Figure III.21 Évolution de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de VM par l'adsorbant.....	27
Figure III.22 Évolution de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de Acide Rouge 14 par l'adsorbant	28
Figure III.23 Modèle cinétique pseudo-premier ordre de Vert de Malachite	29
Figure III.24 Modèle cinétique pseudo-premier ordre de Acide Rouge 14	29
Figure III.25 Modèle cinétique pseudo- deuxième ordre de Vert de Malachite	30
Figure III.26 Modèle cinétique pseudo- deuxième ordre de Acide Rouge 14	30
Figure III.27 Modèle cinétique diffusion intra-particulaire de Vert de Malachite	32
Figure III.28 Modèle cinétique diffusion intra-particulaire de Acide Rouge 14	32

Liste des tableaux

Tableau III.1 Résultats obtenue d'isotherme d'adsorption de Rouge Acide 14 et Vert de Malachite pour les trois modèles	25
Tableau III.2 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Rouge Acide 14	28
Tableau III.3 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de VM	28
Tableau III.4 Résultats obtenue de la cinétique d'adsorption de VM de pseudo 1 ^{er} ordre et 2 ^{ème} ordre.....	31
Tableau III.5 Résultats obtenue de la cinétique d'adsorption de Rouge Acide 14 de pseudo 1 ^{er} ordre et 2 ^{ème} ordre	31
Tableau III.6 Résultats obtenue de la cinétique d'adsorption de Rouge Acide 14 et de VM de diffusion intra-particulaire	33

Résumé

Dans cette étude, le charbon actif a été préparé à partir d'un déchet végétal dans le but d'évaluer sa capacité à adsorber des colorants organiques tels que l'azorubine et le vert de malachite, afin de développer des solutions efficaces pour le traitement des eaux polluées. Pour atteindre cet objectif, une série d'expériences en laboratoire a été réalisée pour étudier l'effet d'un ensemble de facteurs principaux sur le processus d'adsorption, y compris la masse du matériau adsorbant, la température, le pH, ainsi que l'analyse des modèles d'adsorption isothermes et cinétiques. Les résultats ont montré que le charbon actif préparé possède une grande capacité à éliminer ces colorants de la solution aqueuse, ce qui en fait une option prometteuse pour son utilisation dans les techniques de traitement des eaux et l'amélioration de leur qualité.

Mots-clés : charbon actif, vert de malachite, azorubine, adsorption

ملخص

في هذه الدراسة، تم تحضير الكربون المنشط باستخدام النفايات النباتية بهدف تقييم قدرته على امتزاز الصبغات العضوية مثل لأزوروبين وأخضر الملكيت، وذلك بغرض تطوير حلول فعالة لمعالجة المياه الملوثة. ولتحقيق هذا الهدف، تم إجراء سلسلة من التجارب المخبرية لدراسة تأثير مجموعة من العوامل الرئيسية على عملية الامتزاز، بما في ذلك كتلة المادة الممتزة، درجة الحرارة، درجة الحموضة، بالإضافة إلى تحليل نماذج الامتزاز متساوية الحرارة والحركية الكيميائية. وقد أظهرت النتائج أن الكربون المنشط المحضر يتمتع بقدرة عالية على إزالة هذه الصبغات من المحلول المائي، مما يجعله خيارًا واعدًا للاستخدام في تقنيات معالجة المياه وتحسين جودتها.

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط، أخضر الملكيت، الأزوروبين، الامتزاز.

Abstract

In this study, activated carbon was prepared using vegetal waste to evaluate its ability to adsorb organic dyes such as acid red 14 (azorubine) and malachite green, with the aim of developing effective solutions for treating contaminated water. To achieve this goal, a series of laboratory experiments were conducted to examine the effects of a range of key factors on the adsorption process, including adsorbent mass, temperature, and pH, in addition to analyzing isothermal adsorption and chemical kinetic models. The results demonstrated that the prepared activated carbon has a high capacity to remove these dyes from aqueous solution, making it a promising option for use in water treatment and quality improvement technologies.

Keywords: Activated carbon, Malachite green, Azorubine, Adsorption.

Introduction générale

Introduction générale

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

Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [2].

L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'élimination de colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux. L'adsorption de molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité. Pour cette raison, de nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs recherches ces dernières années [2].

Ce mémoire est composé de trois chapitres :

La première partie a été consacrée au point d'aperçu théorique et se compose de deux chapitres. La deuxième partie présente l'étude expérimentale comporte d'un seul chapitre.

- ❖ Le premier chapitre nous présenterons le phénomène d'adsorption (définition, types...)
- ❖ Et dans le deuxième chapitre on va définir le charbon actif, leur origine et procédé de fabrication, leur différente forme et utilisations.
- ❖ Enfin, le troisième et dernier chapitre porte un exemplaire d'une étude expérimentale et des moyens utilisés pour l'ensemble des expériences effectuées, la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.
- ❖ Nous terminerons notre travail par une conclusion générale

I.1.1 Généralité sur l'adsorption

Une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants tels que les colorants textiles. L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants [3].

I.1.2 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [4].

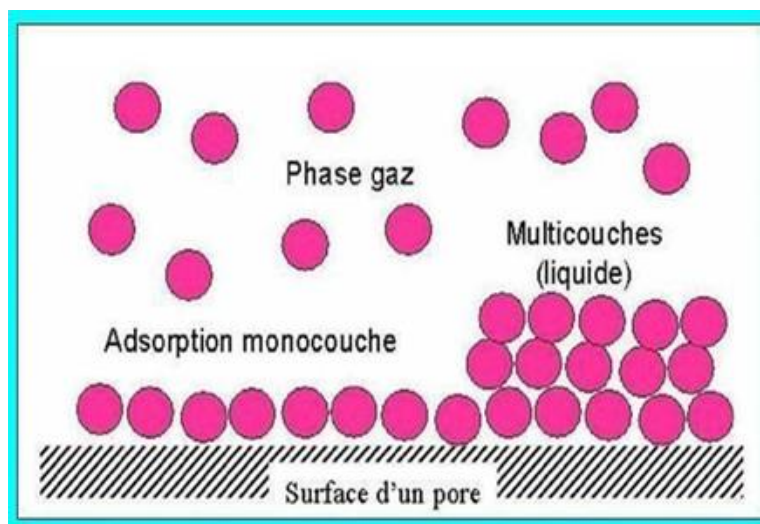


Figure I.1 : Schéma simplifié représentant le processus d'adsorption.

I.1.3 Classification des phénomènes d'adsorption

I.1.3.1 Adsorption physique (physisorption)

C'est le processus résulte des forces d'interactions de nature physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals et les liaisons d'hydrogène. C'est aussi réversible et peu spécifique et elle est rapide et généralement limitée par la diffusion, elle se produit à des basses températures, et est caractérisée par une énergie d'adsorption considérablement faible. Elle peut se faire en monocouche ou multicouches [5,6].

I.1.3.2 Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique ou la chimisorption résulte d'une interaction chimique entre le solide et l'adsorbat (nettement supérieures aux forces de Van der Waals), ces dernières liées entre eux par des liaisons covalentes ou ioniques, les molécules de l'adsorbat sont liées directement à l'adsorbant. ∞ C'est un processus irréversible et lent, elle se produit à des hautes températures et elle met en jeu une énergie d'adsorption considérablement plus élevées de 200 kJ/mol. Elle est aussi uniquement mono- moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et le solide, ne permet pas la formation de couches multimoléculaire [5,6].

I.1.4 Facteurs influençant l'adsorption

I.1.4.1 Température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique) [7].

I.1.4.2 Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [8].

I.1.4.3 Surface spécifique

L'adsorption s'améliore avec l'augmentation de la surface spécifique.

I.1.4.4 Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [9].

I.1.4.5 La concentration initiale d'adsorbat

La concentration initiale de polluant est un facteur essentiel pour déterminer la capacité d'adsorption.

I.1.5 Modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles plus complexes ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat [10].

I.1.5.1 Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir traite l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat comme linéaire, réversible, et réaction chimique monocouche. Développée par I. Langmuir en 1915, cette équation est une équation relativement simple qui suppose que la surface de l'adsorbant est complètement homogène, et que chaque "site" de l'adsorbant peut se lier à un maximum d'une molécule de l'adsorbat, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules de l'adsorbat. Le modèle d'adsorption de Langmuir peut être exprimé sous la forme suivante [11].

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{bK_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.1)$$

Où :

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

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

K_L : constante correspondant à l'énergie d'adsorption.

b : capacité maximale d'adsorption.

I.1.5.2 Isotherme Freundlich

L'équation de Freundlich est un modèle logarithmique dérivé empiriquement qui tente de tenir compte des effets des divers niveaux d'énergie d'adsorption. Le modèle suppose que le nombre de sites associés à une énergie libre d'adsorption particulière diminue de façon exponentielle à mesure que le niveau d'énergie libre augmente. Le modèle d'adsorption de Freundlich peut être exprimé sous la forme suivante [12] :

$$\frac{x}{m} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (I.2)$$

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

K_F : la capacité d'adsorption à la concentration unitaire (mg/g) (L/mg)

$1/n$: intensité d'adsorption généralement déterminée empiriquement, et parfois notée comme (sans dimension). C_e : Concentration d'équilibre dans le flux de déchets (mg/L).

I.1.5.3 Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [13].

L'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (I.3)$$

Ou sous la forme Linéaire : $q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$ (I.4)

q_e : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g).

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

R: constante universelle des gaz parfaits (J/mol. K).

T : température absolue (K).

b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol/g.mg).

$B=RT/b_T$ (J/mol) : constante de Temkin relative à la chaleur de l'adsorption.

K_T : constante d'équilibre (L/mg).

I.1.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La nature du processus d'adsorption dépend des caractéristiques physiques ou chimiques du système adsorbant et également des conditions expérimentales de ce système. Dans le but d'étudier le comportement des molécules contaminantes contenues dans une solution au contact d'une surface adsorbante, le transfert de masse ainsi que la cinétique d'adsorption, des données expérimentales de temps de contact adsorbant/adsorbant ont été appliquées à des modèles cinétiques. Les modèles cinétiques les plus couramment utilisés sont ceux du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre [14].

I.1.6.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant

et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduit à partir du modèle établi par Lagergreen [15]. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I. 5})$$

L'intégration de cette équation nous donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \times t \quad (\text{I. 6})$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées (mg. g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant t ; k_1 est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

I.1.6.2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [16]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I. 7})$$

Après intégration conduit à l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I. 8})$$

Avec K_2 : constante de vitesse de second ordre ($\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

I.1.6.3 Modèle de la diffusion intra- particulaire

Webber et Morris ont montrés expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale [17].

L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par :

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (\text{I. 9})$$

Avec :

K_{int} : constante de la vitesse de diffusion ($\text{mg/g.min}^{1/2}$).

C : constante qui dépend de la capacité d'adsorption selon de modèle de diffusion intra particulaire.

II.2.1 Les adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et jusqu'à plus de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$) afin de maximiser la capacité d'adsorption. Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée. Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. Dans l'industrie, les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées [18].

II.3.1 Charbon actif

Les charbons actifs sont d'origines végétales, minérales et animales. Ils ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle et agricole de l'homme. Les charbons actifs ont un pouvoir adsorbant très élevé et ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération des solvants volatiles, la fixation des colorants et le traitement des gaz [19].

II.3.2 Définition

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de $3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [20].

II.3.3 Origine des charbons actifs

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Cette dernière peut être obtenue à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone soit :

II.3.3.1 Origine végétale

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes : les bois ; coquilles d'arachide ; les noyaux de cerises ; les tiges de coton ; les écorces d'orange ; tige de tabac ; les noyaux d'olives ; coquille de pierres d'abricot ; les quenouilles ; et les noyaux des dattes ; déchet du palmier dattier [21].

II.3.3.2 Origine animale

Le charbon actif d'origine animale est principalement obtenu en carbonisant des os. Ceux-ci sont préalablement dégraissés, puis carbonisés pour fournir un matériau poreux utilisant les propriétés d'adsorption obtenues.

II.3.3.3 Origine minérale

La quasi-totalité des charbons actifs d'origine minérale est produite à partir de combustibles fossiles dont principalement la houille, le coke de pétrole et complément la tourbe. La carbonisation de ces matériels est suivie d'une activation physique ou chimique ou même les deux, qui vise à développer les structures poreuses et leur capacité d'adsorption.

II.3.4 Différentes formes du charbon actif

II.3.4.1 Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé comme présentée dans la figure II.1 est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [22].



Figure II.1. Charbon actif extrudé

II.3.4.2 Charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100 μm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [23].



Figure II.2 : Charbon actif en poudre

II.3.4.3 Charbon actif granulé

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [23].



Figure II. 3 : Charbon actif en grain

II.3.5 Les propriétés charbon actifs

II.3.5.1 Structure du charbon actif

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å (Figure II.4). La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [24,25].

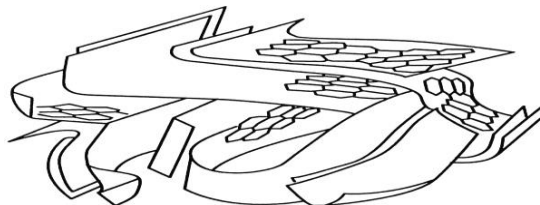


Figure II.4: La Structure d'un charbon actif

II.3.6.2 La surface spécifique (aire massique)

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ [23,24].

II.3.6.3 La porosité

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme la figure ci-dessous [24,25].

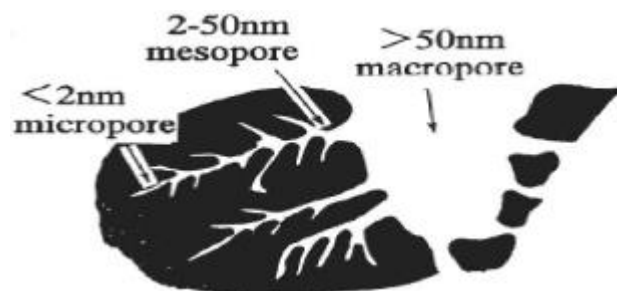


Figure II.5: structure des pores du charbon actif

II.3.7 Utilisation du charbon actif

II.3.7.1 Traitement de l'eau

Aux Etats-Unis et en Europe, où les normes appliquées à l'eau potable sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriées par les cours d'eau [26].

II.3.7.2 Traitement des effluents industriels

Le charbon actif est utilisé comme un traitement tertiaire dans l'épuration des eaux résiduaires industrielles avant leurs évacuations dans le milieu naturel. Les industries concernées sont surtout celle du textile, des détergents et tensioactifs et des pesticides [26].

II.3.7.3 Récupération des solvants organiques

Les installations d'adsorption présentent deux avantages majeurs à savoir la purification de gaz d'émission chargés de solvants et la récupération du Souvent très onéreux [26]

II.1 Introduction

Pour la réalisation de notre travail, nous sommes intéressés à l'adsorption du vert de malachite et le Azorubine sur un charbon actif commercial et de discuter les résultats obtenus. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer la capacité d'adsorption d'un charbon actif. A partir des résultats du spectrophotomètre ultra-violet visible (U-V), on calcule la surface spécifique et les paramètres cinétiques.

III.2 Choix du colorant étudié

Le choix des colorants vert de malachite et Azorubine répond aux critères suivants : leurs solubilités dans l'eau ou bien dans l'éthanol est élevée, l'analyse par spectrophotométrie dans le visible est simple et rapide, dans le but de comparaison de leurs adsorptions, les colorants ont été choisis différemment au point de vue de leur structure.

III.2 .1. Vert de malachite

III.2.1.1 Définition

Le Vert de malachite est un colorant basique de la classe de triarylméthane, il apparaît comme un solide vert foncé et cristallin, facilement soluble dans l'eau. Il fait référence au sel de chlorure ($C_{23}H_{25}ClN_2$), la couleur verte se réfère au cation coloré "Cl" [27].

Le vert de malachite semble être typique parmi les colorants, il peut être désigné sous d'autres formes, soit du sel d'oxalate (forme chromatique), du carbinol neutre ou de la forme leuco réduite. Ce colorant peut être identifié sous autres noms communs, tels que l'indice de couleur (CI) vert basique 4, vert acrylique brillant, vert de diamant B, vert de Chine ,...etc. [28].

III. 2.1.2 Caractéristique physique et chimique

- **Formule chimique** : $C_{23}H_{25}ClN_2$
- **Masse molaire** : 364.911 g/mol
- **Aspect** : poudre vert, soluble dans l'eau.
- **La longueur d'onde** : 617 nm.

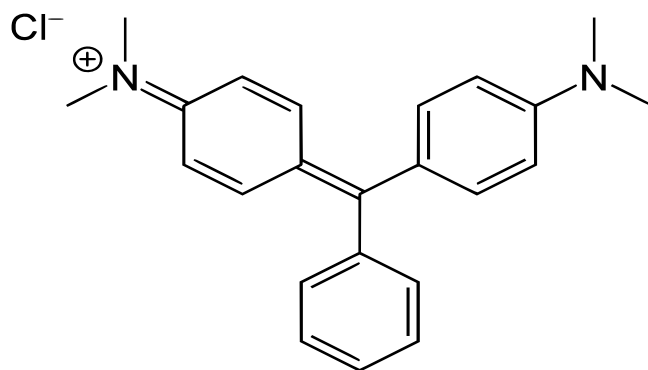


Figure III.1 : Structure chimique d'vert de malachite

III. 2.1.3 Utilisation de Vert de Malachite

La vert malachite est le colorant le plus couramment utilisé pour la teinture du coton, la soie, le papier, le cuir, la laine, le jute et aussi dans la fabrication de peintures, encres d'imprimerie et les distilleries. Il a été largement utilisé partout dans le monde comme fongicide et ectoparasiticide, dans l'aquaculture et la pêche depuis 1936 pour soigner les infections bactériennes dans les poissons et les œufs de poissons [29,30].

Il est aussi utilisé comme :

1. Antiseptique, mais uniquement pour les applications externes sur les plaies et les ulcères [31].
2. Agent de colorants alimentaires, additifs alimentaires [32].
3. Désinfectant médical [32].
4. Indicateur coloré de pH en chimie
5. La solution aqueuse du vert Malachite à un goût légèrement amer. Une bonne manière d'enlever la teinture des dents est de les rincer avec une solution d'éthanol.

III.2.2 Le colorant Azorubine

III.2.2.1 Définition

Azorubine (Rouge Acide 14) est un colorant azoïque synthétique de couleur rouge foncé, utilisé principalement dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Il est hydrosoluble et appartient à la famille des colorants acides. Il est souvent utilisé pour colorer les boissons, les confiseries, les produits de boulangerie et certains médicaments.

III.2.2.2 Caractéristique physique et chimique

- **Formule chimique** : $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$.
- **Masse molaire** : 502,44 g/mol.
- **Aspect** : poudre rouge, soluble dans l'eau.
- **La longueur d'onde** : $\lambda = 515$ nm.

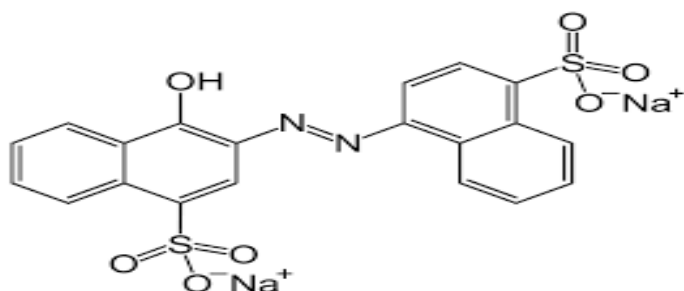


Figure III.2 : Structure chimique d'Azorubine.

III.2.2.3 Utilisation d'Azorubine

Le Red 14, aussi connu sous le nom Acid Red 14 ou Azorubine (E122), est principalement utilisé comme colorant rouge dans divers domaines :

1. **Industrie alimentaire** : Il est ajouté à des confiseries, pâtisseries, boissons et certains produits transformés pour leur donner une couleur rouge vif.
2. **Cosmétiques** : Il est utilisé dans certains produits de maquillage et colorations capillaires.
3. **Médicaments** : Il peut être présent dans des comprimés et sirops pour améliorer leur apparence.
4. **Textile** : Il est employé pour teindre des tissus et des fibres synthétiques.
5. **Encres et peintures** : Il est utilisé dans certaines encres d'impression et peintures industrielles.

III.3 Détermination de la courbe d'étalonnage de deux colorants

La détermination des courbes d'étalonnage de deux colorants VM et azorubine implique une méthode stricte, appliquée pour l'essentiel en spectrophotométrie UV-Vis puisque les colorants sont censés avoir des pics d'absorbance caractéristiques à diverses longueurs d'onde. Les étapes pour déterminer les courbes d'étalonnage du vert de malachite et de l'azorubine sont les

Suivantes : pour commencer, préparer les solutions étalon. Cela comprend la préparation de solutions pour chaque colorant séparément avec des concentrations connues telles que 0, 2, 4, 6, 8, 10 mg/L et l'utilisation d'un solvant. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la Figure III.3 et la figure III.4.

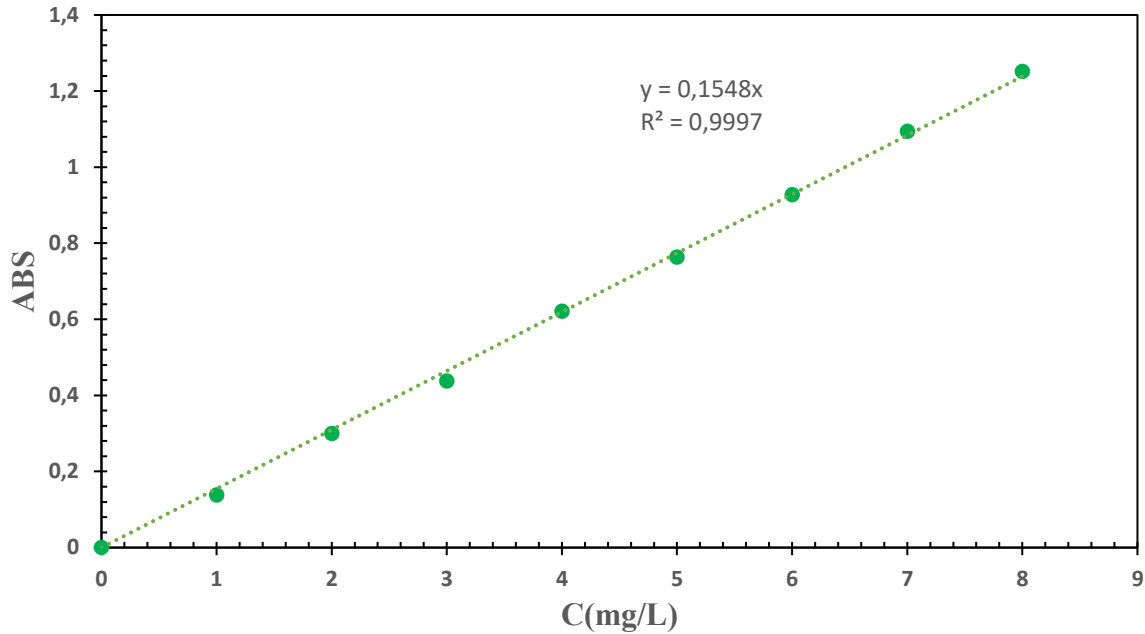


Figure III.3 La courbe d'étalonnage de VM

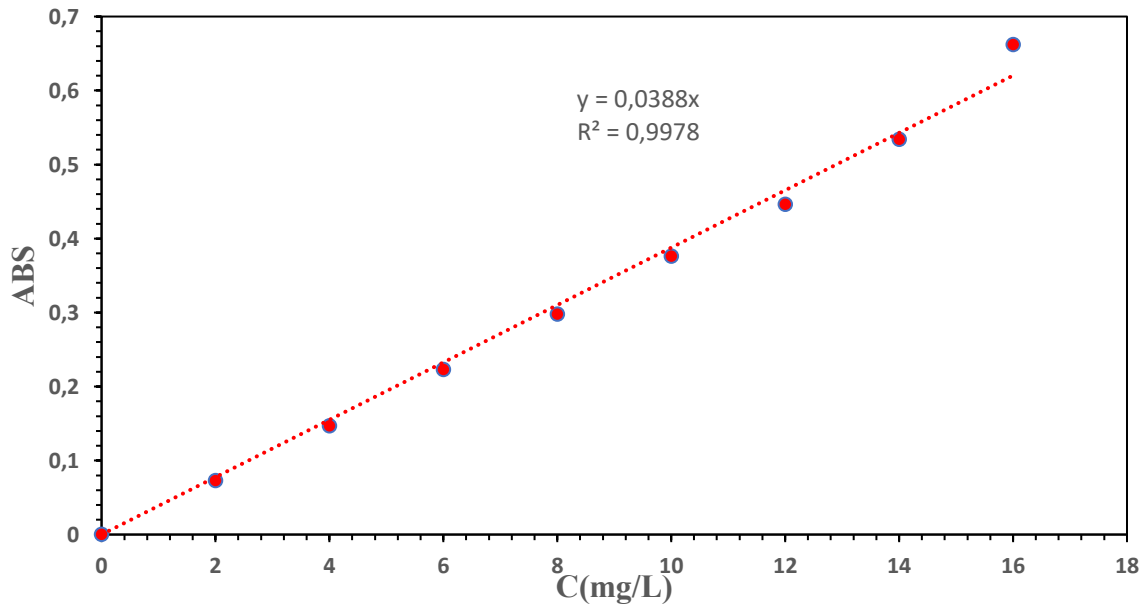


Figure III.4 La courbe d'étalonnage de Rouge Acide 14

On observe que les courbes obtenues sont des droites, avec des coefficients de corrélation de 0,9997 pour vert de malachite et 0,9978 pour l'Acide Rouge 14, indiquant un bon ajustement linéaire. L'équation de cette droite, qui relie l'absorbance à la concentration de Vert de Malachite et Rouge Acide 14 et est : $[A = 0,1548 \times C]$, $[A = 0,0388 \times C]$. Ces équations permettent de déterminer la concentration d'une solution inconnue à partir de l'absorbance mesurée.

III.4 Effet de la dose de l'adsorbant

En augmentant la quantité de l'adsorbant, la surface disponible pour l'interaction avec le soluté augmente, ce qui peut améliorer l'adsorption jusqu'à atteindre un plateau d'équilibre. Dans cette étude, nous avons évalué l'effet de la masse de charbon actif sur l'adsorption de deux colorants synthétiques : l'Azorubine et le Vert Malachite. Pour cela, douze échantillons ont été préparés (six pour VM et dix pour Rouge 14), chacun contenant 25 mL d'une solution aqueuse à 15mg/L, avec des doses croissantes de charbon actif de 0,01 0,015 0,02 0,025 0,03 0,05 0,075 0,1 0,125 0,150 gramme dans Rouge Acide 14 et Vert de Malachite.

Après agitation magnétique pendant 02 heures et séparation par centrifugation, l'absorbance des solutions a été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible afin de déterminer la concentration résiduelle de colorant et d'en déduire la quantité adsorbée

Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement sur la Figure III.2

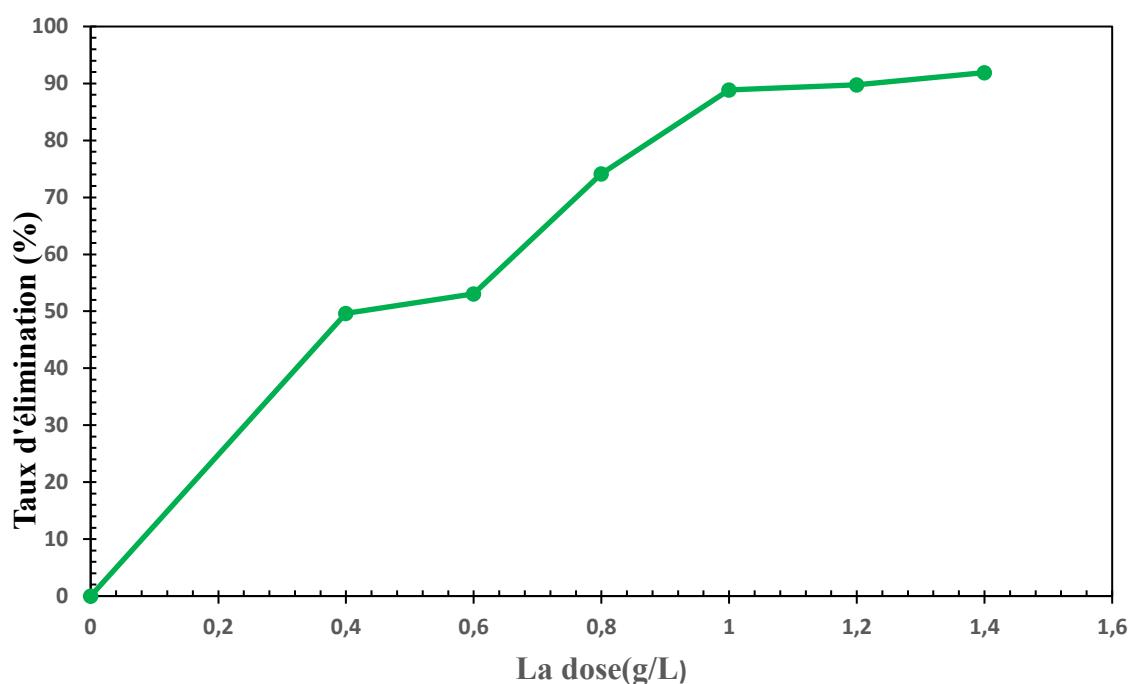


Figure III.5 Taux d'élimination de VM en fonction de la dose d'ad

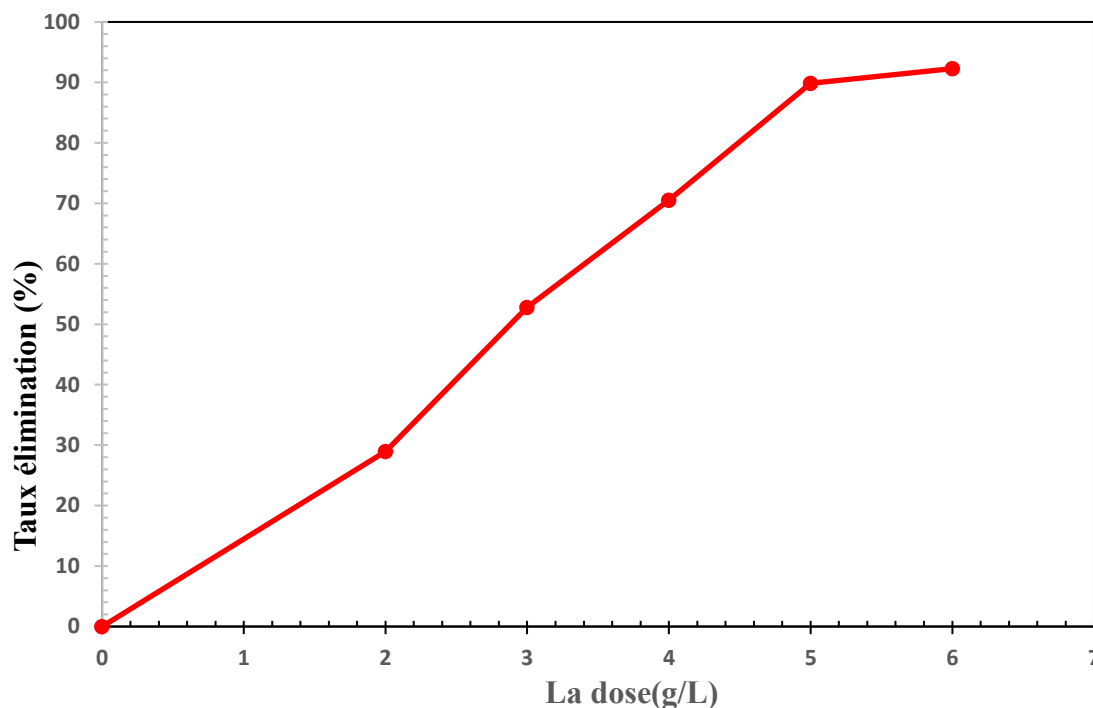


Figure III.6 Taux d'élimination d'Azorubine en fonction de la dose d'adsorbant

Ces figures indiquent qu'une augmentation de la quantité du vert de malachite et Azorubine adsorbée à l'équilibre en fonction du taux d'élimination de l'adsorbant.

D'après ces figures, nous avons remarqué que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, avec une adsorption maximale atteinte à une dose d'adsorbant de 1 g/L de VM et 5 g/L de Rouge Acide 14.

III .5 L'effet de pH sur l'adsorption des deux colorants

Après avoir déterminé l'effet de la masse de l'adsorbant, nous avons étudié l'influence du pH sur l'adsorption des deux colorants. Pour cela, deux séries de béchers ont été préparées : l'une remplie avec 25 mL de solution d'Acide Rouge 14 à une concentration de 50 mg/L, et l'autre avec 25 mL de solution de vert de malachite à une concentration de 15 mg/L. Le pH de chaque solution a été ajusté à l'aide de solutions de NaOH et de HCl pour obtenir les valeurs suivantes : 2, 4, 6, 8 et 10.

Ensuite, une masse de 0,025 g de charbon actif a été ajoutée à chaque bécher contenant le Vert de Malachite, et une masse de 0,125 g a été ajoutée à chaque bécher contenant Acide Rouge 14. Les béchers ont été placés sur un agitateur magnétique pendant deux heures.

Après agitation, les échantillons ont été centrifugés, puis les surnageants ont été analysés par spectrophotométrie afin de déterminer la valeur de pH à partir de laquelle l'adsorption devient stable.

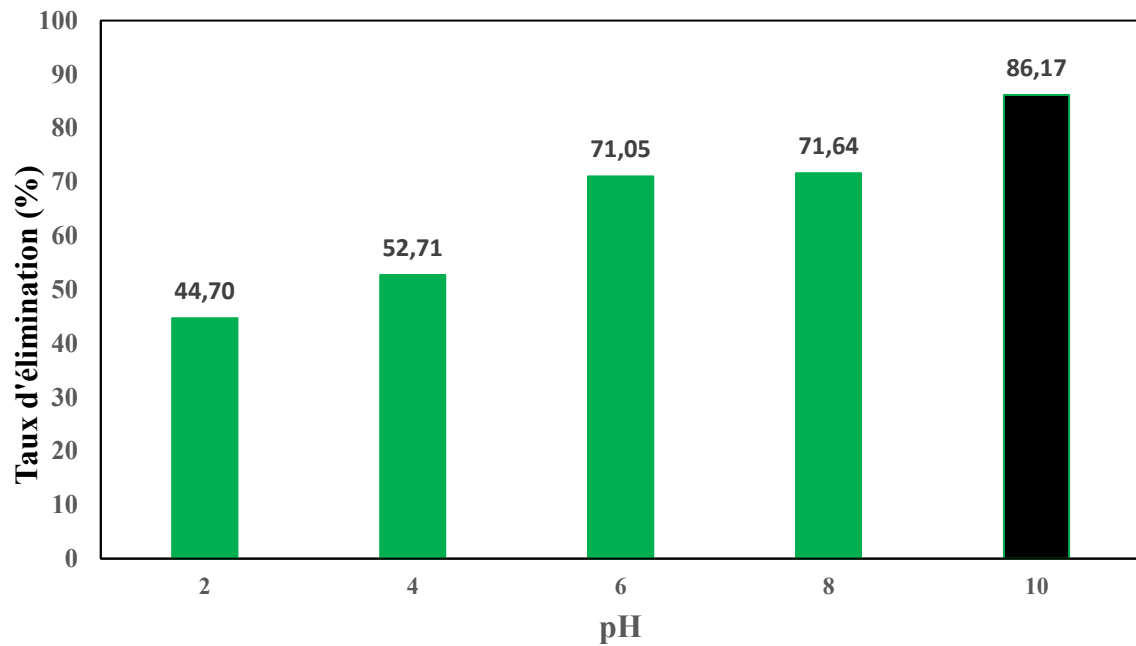


Figure III.7 Taux d'élimination vert de malachite en fonction de pH

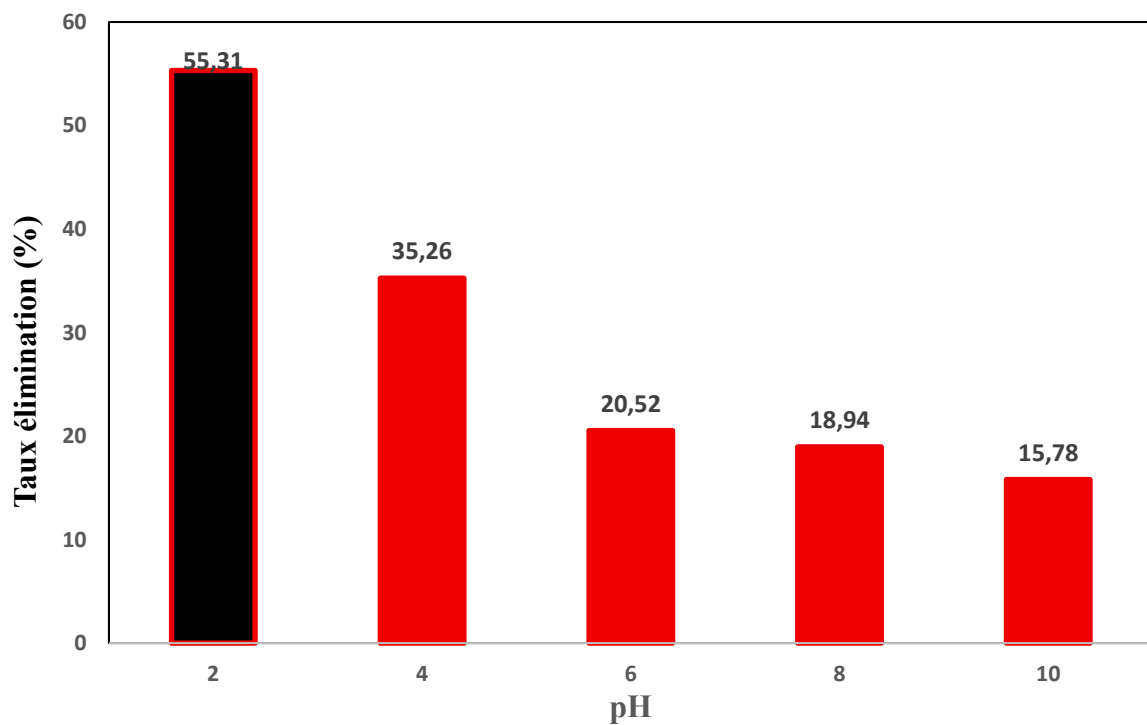


Figure III.8 Taux d'élimination d'Azorubine en fonction de pH

En analysant les courbes d'élimination, on peut constater que l'adsorption du vert de malachite devient stable à partir de $\text{pH} = 10$, alors que pour l'azorubine, cette stabilité commence déjà à $\text{pH} = 2$. Cela montre clairement que l'effet du pH dépend du type de molécule présente.

III.6 Détermination du temps d'équilibre

Afin de déterminer le temps d'équilibre de l'adsorption, deux colorants ont été étudiés : le vert de malachite et l'azorubine. Pour chacun, deux solutions ont été préparées à des concentrations de 50mg/L pour Acide Rouge 14 et 15 mg/L pour Vert de Malachite. Dans une série de béchers, 0,025 g de charbon ont été ajoutés à 25 mL de chaque solution de vert de malachite et un PH ajusté à 10, et 0,125 g de charbon à 25 mL de chaque solution d'azorubine et un PH ajusté à 2. Les mélanges ont été agités pendant des durées de 10, 15, 30, 60, 90, 105 et 120 minutes. Après chaque durée, les échantillons ont été centrifugés afin de séparer le charbon, puis analysés par spectrophotométrie pour déterminer la concentration résiduelle du colorant en solution.

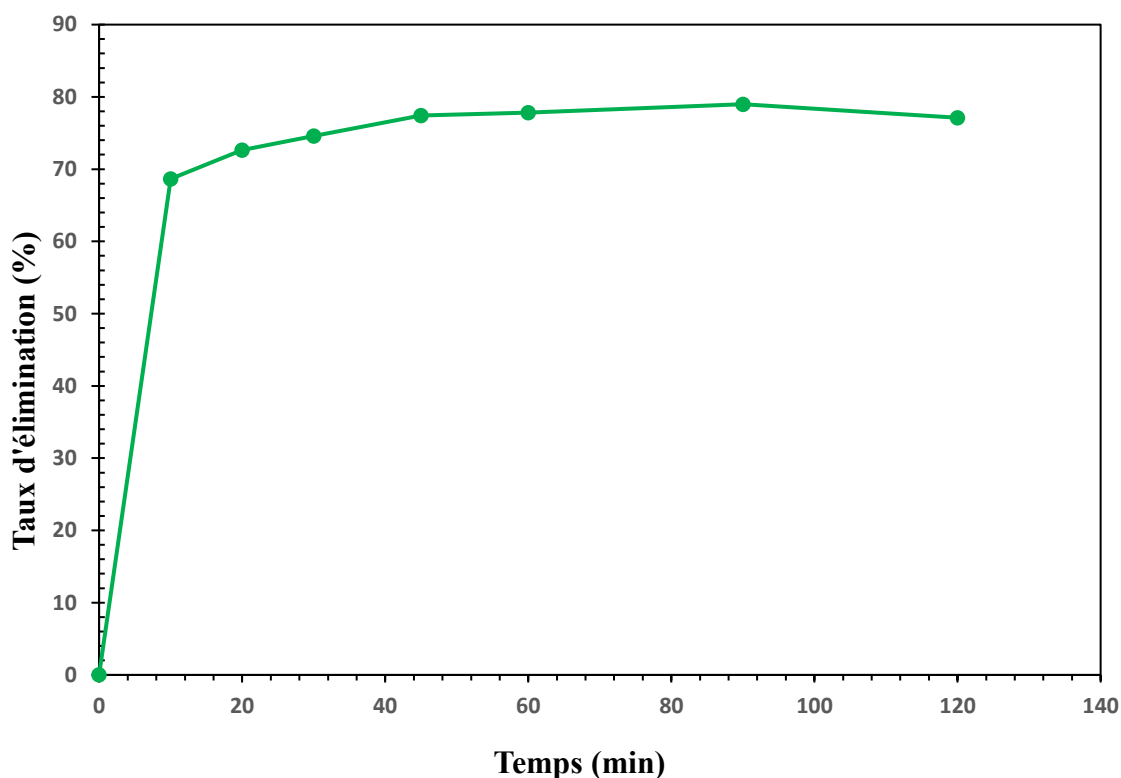


Figure III.9 Effet du temps d'équilibre de vert de malachi

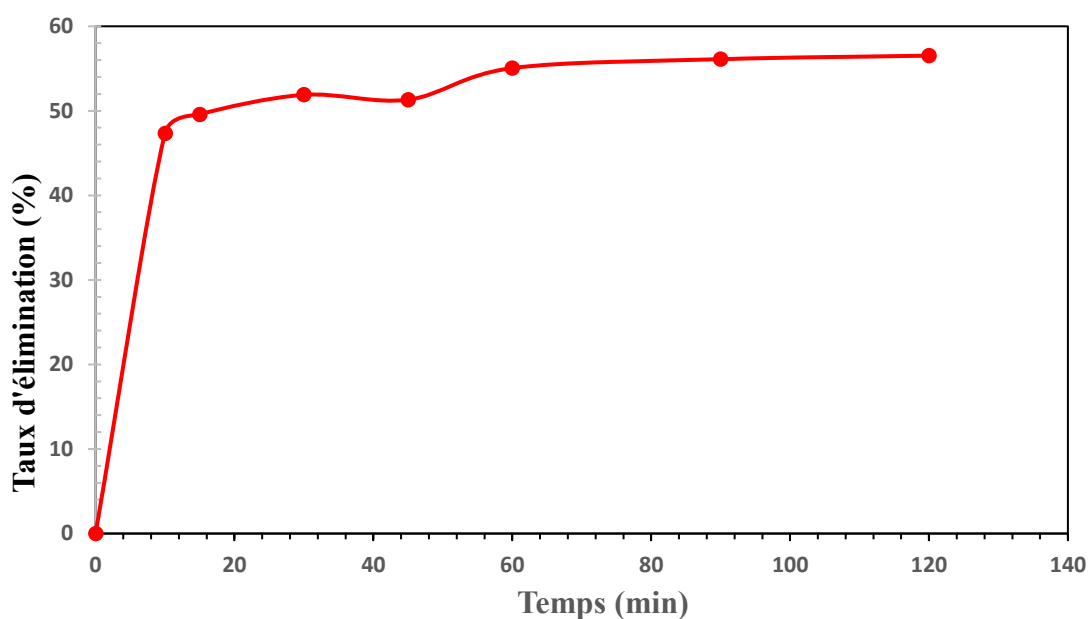


Figure III.10 Effet du temps d'équilibre d'Azorubine

On remarque que le taux d'élimination augmente avec le temps jusqu'à obtention d'un palier de saturation ou ce rapport ne change plus montrant que l'interaction adsorbant adsorbé a atteint l'équilibre.

Correspondant à un temps d'une heure pour Vert de Malachite et même si pour l'Azorubine où ce pourcentage ne change plus.

III .7 Isotherme d'adsorption de Vert de Malachite et d'Azorubine

L'objectif principal de l'analyse des isothermes d'adsorption est de comprendre le mécanisme par lequel une substance (adsorbé) se lie à la surface d'un matériau solide (adsorbant) à une température donnée. Ceci permet d'évaluer l'efficacité du matériau adsorbant et d'approfondir la compréhension du mécanisme d'adsorption.

Dans une série de béchers contenant 25 mL d'Acide Rouge 14 à pH =2 avec une concentration qui varie entre 10 mg/L à 150 mg/L et 0,125 g de charbon et pour le Vert de Malachite, Dans une série de béchers contenant 25 mL de solution à pH=10 avec une concentration qui varie entre 25 mg/L à 350 mg/L et 0,025 g de charbon l'ensemble est agité pendant un temps de 1h, puis centrifuger et analyser.

La quantité q_e (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) est déterminée par l'équation

Suivantes : $q_e = \frac{C_0 - C_e}{1000 \times m} \times V$

C_0 : Concentration initial de l'adsorbat (mg /L) ; C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L) ; m : Masse d'adsorbant (g) ; V : Volume d'adsorbat (mL) ; 1000 : Coefficient de conversion.

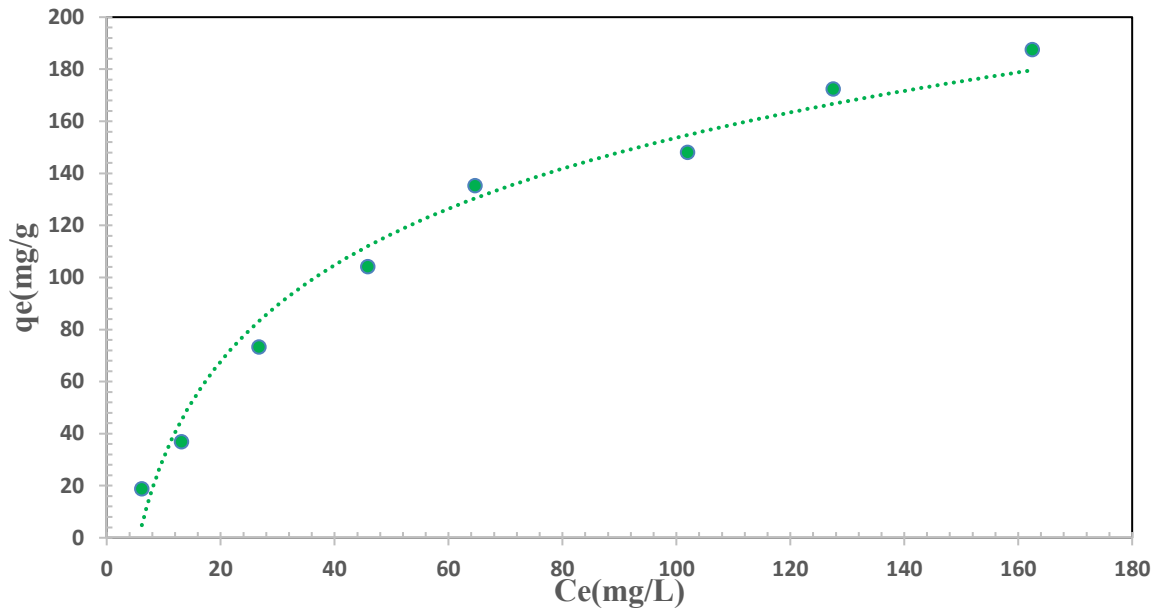


Figure III.11 Isothermes d'adsorption VM

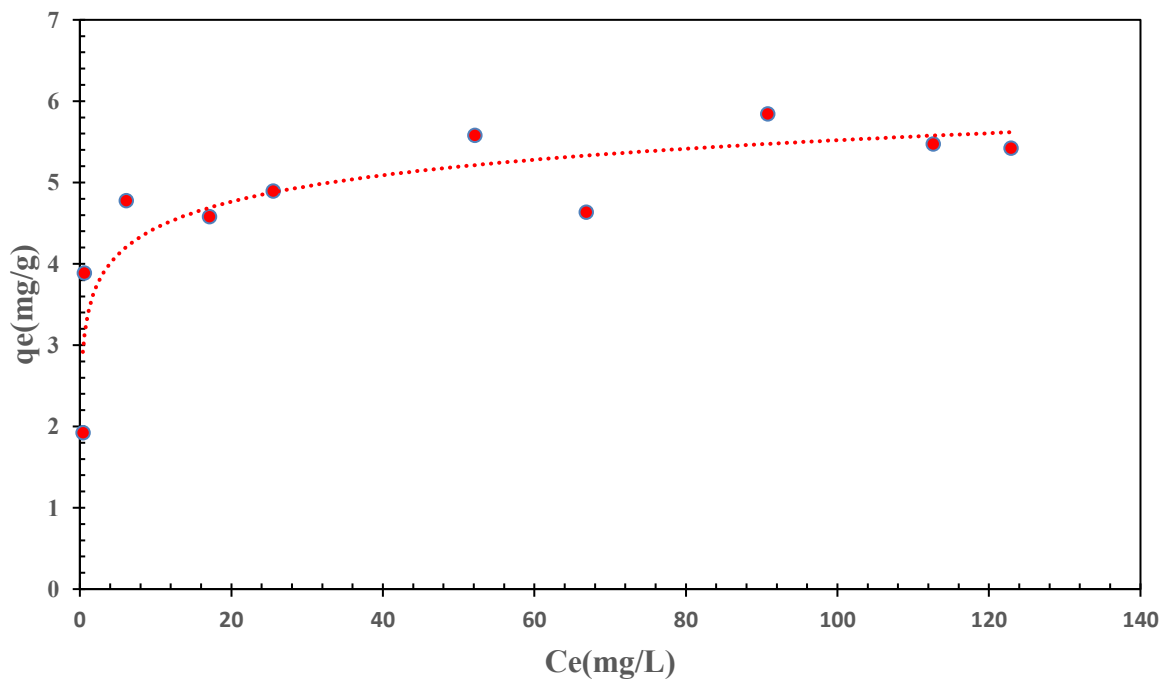


Figure III.12 Isothermes d'adsorption d'Azorubine

D'après les Figures **III.11** et III.12, on remarque que la capacité d'adsorption de Vert de Malachite et l'azorubine par l'adsorbant augmente de manière significative avec l'augmentation de la concentration initiale. L'isotherme obtenue montre un plateau correspond à la formation d'une monocouche de polluants sur la surface de l'adsorbant, ce qui indique la saturation des sites de la surface de l'adsorbant. Cela signifie que les molécules polluantes se sont fixées de manière homogène sur les sites d'adsorption disponibles, formant une couche uniforme. Cette observation confirme que l'adsorption a atteint sa capacité maximale, et que tous les sites disponibles pour l'adsorption sont occupés. L'allure de l'isotherme suit le type L suivant la norme de Giles.

III .7.1 Les modèles d'isothermes d'adsorption

III .7.1.1 Modèle Langmuir

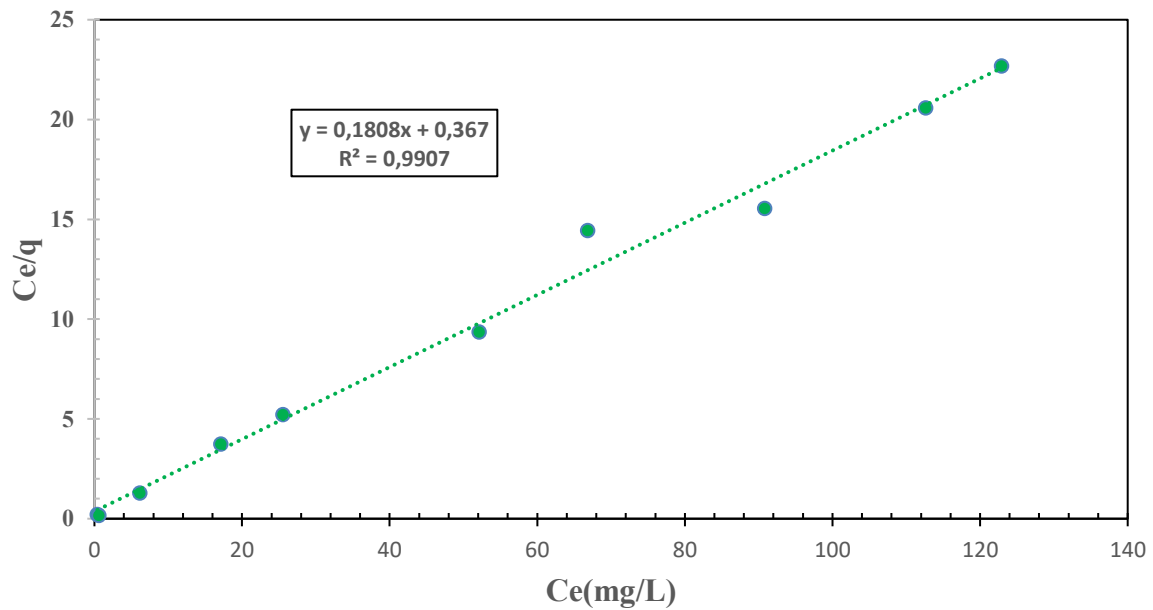


Figure III.13 Isothermes d'adsorption de vert de malachite pour le modèle Langmuir

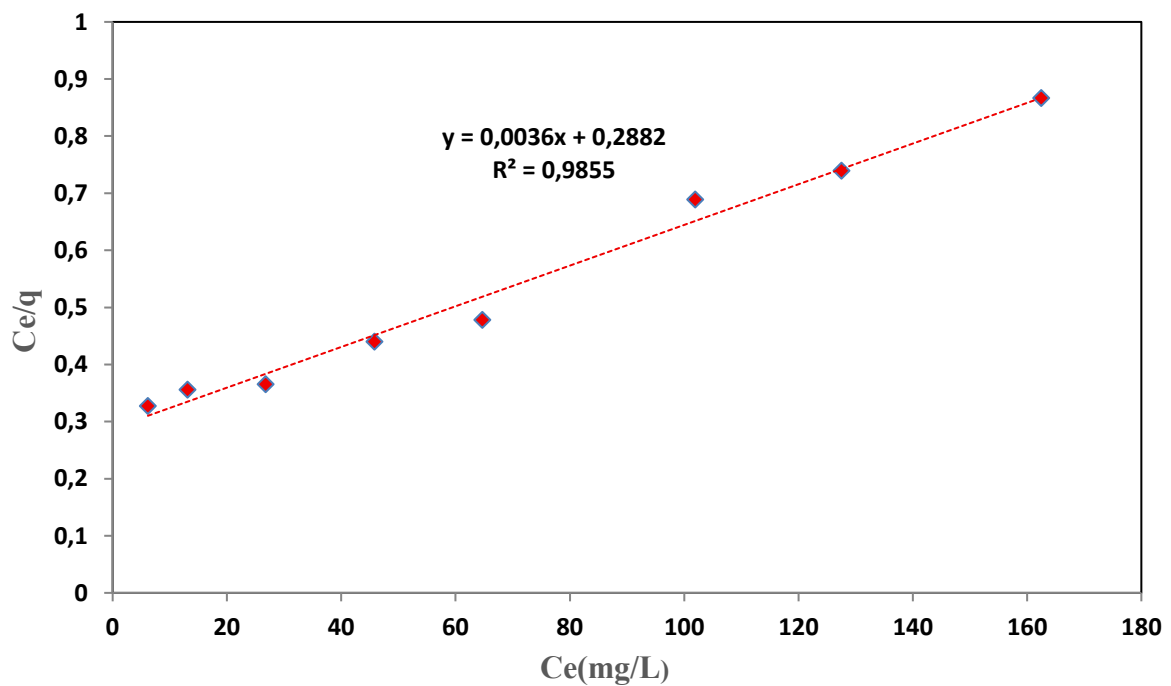


Figure III.14 Isothermes d'adsorption d'Azorubine pour le modèle Langmuir

III .7.1.2 Modèle Freundlich

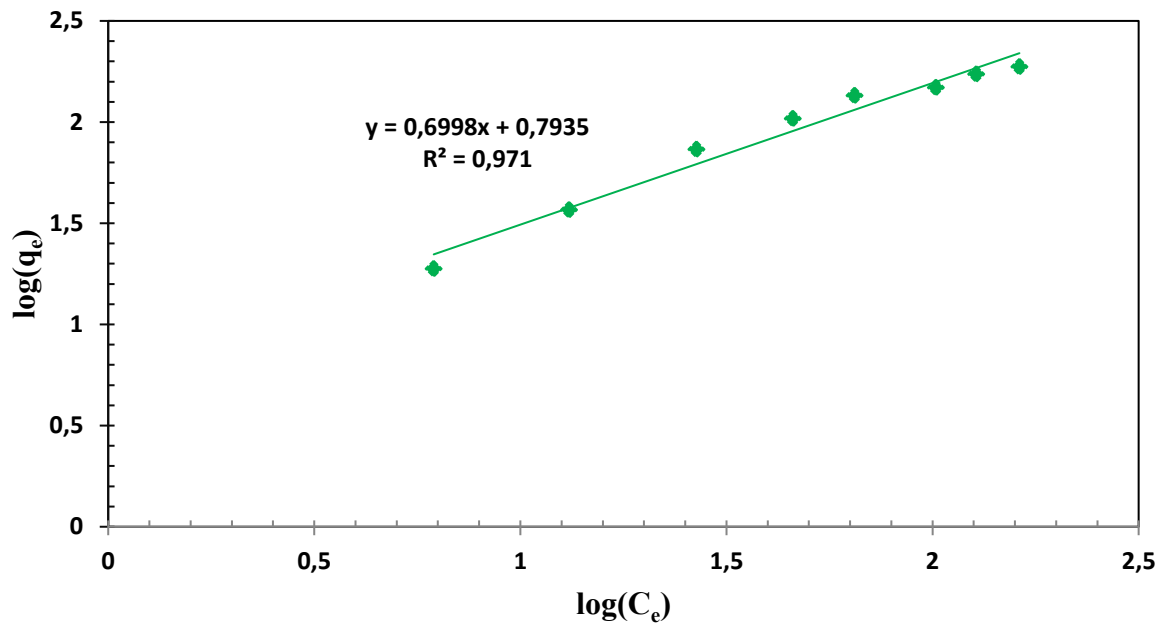


Figure III.15 Isothermes d'adsorption de VM pour le modèle Freundlich

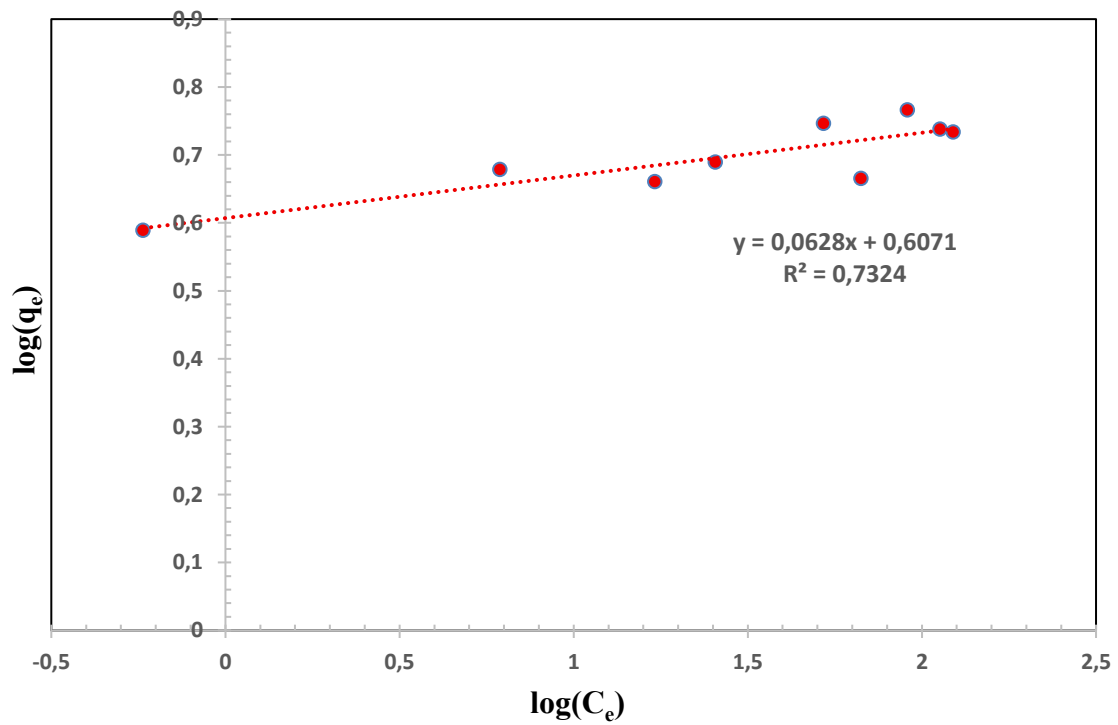


Figure III.16 d'isothermes d'adsorption d'Azorubine pour le modèle Freundlich

III .7.1.3 Modèle Temkin

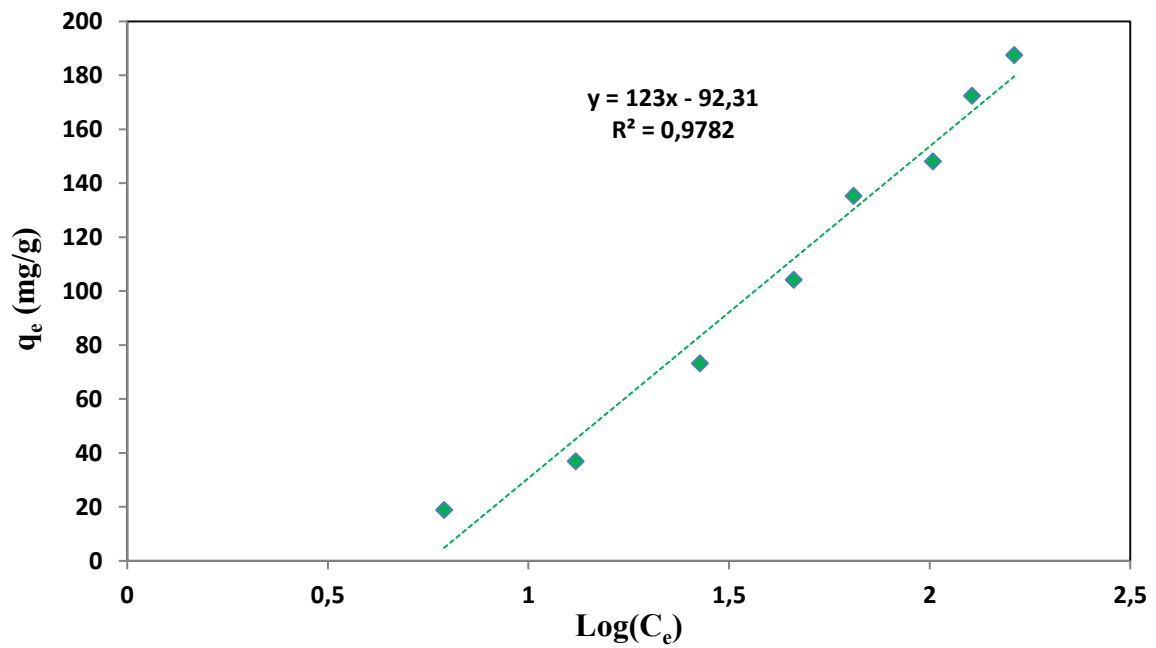


Figure III.17 d'isothermes d'adsorption de vert de malachite pour le modèle Temkin

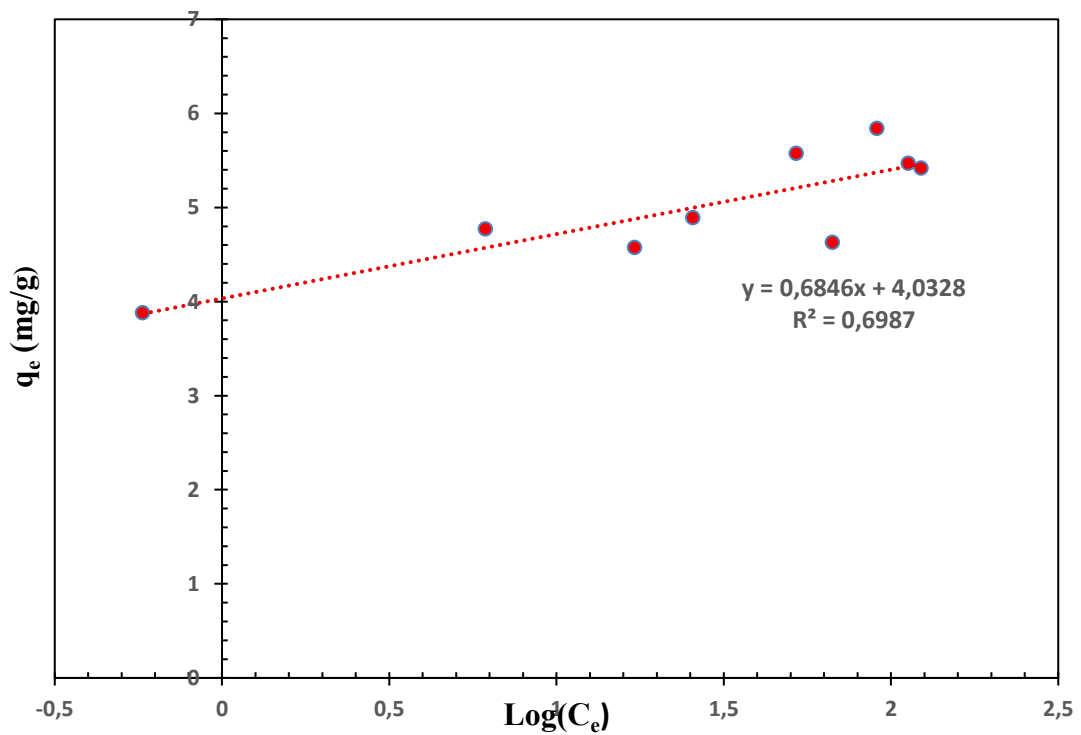


Figure III.18 d'isothermes d'adsorption d'Azorubine pour le modèle Temkin

Tableau III.1 Résultats obtenue d'isotherme d'adsorption de Rouge Acide 14 et Vert de Malachite pour les trois modèles

Modèle de Langmuir			
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R²
VM	277,8	0,125	0,9855
Rouge Acide 14	5,531	0,493	0,9907
Modèle de Freundlich			
	n	K_F (L/mg)	R²
VM	1,43	6,221	0,9715
Rouge Acide 14	15,923	4,051	0,7324
Modèle de Temkin			
	B_T (J/mol)	K_T (L/mg)	R²
VM	123	10 ^{-92,31}	0,9782
Rouge Acide 14	0,6846	10,760	0,6846

Pour le Vert de malachite, On observe que l'isotherme d'adsorption est simulée correctement par le modèle linéaire de Langmuir avec un coefficient de détermination de 0,9855 ; 0,9715 ; 0,9782 avec une capacité d'adsorption de 277,8 mg/g. La constante n de Freundlich supérieur à 1 confirme qu'il y a une grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Suivant les résultats obtenus le modèle de Temkin convient parfaitement à cette adsorption avec un coefficient de détermination $R^2=0,9782$.

Pour l'Azorubine, Au vu des droites obtenues dans les (figures III.14 ; III.16 et III.18) de leurs facteurs de corrélation R^2 qui sont respectivement 0,9907 ; 0,7324 et 0,6846, on peut déduire que le modèle le plus adéquat est celui de Langmuir et que la capacité d'adsorption 5,53 mg/g.

III.8 Etude Thermodynamique

Dans une série d'erenmeyer, nous avons pris 25 mL de la solution du Vert de Malachite et Acide Rouge 14 de concentration 200 mg/L. nous avons ajouté 0,025 g de l'adsorbant dans vert de Malachite et 0,125 g dans Acide Rouge 14 et nous avons agité pendant une heure. L'agitation a été réalisée à différentes températures (ambiante environ 25 °C, 30 °C et 40 °C) dans un bain thermostaté pour maintenir la température constante.

La solution a été centrifugée le surnageant a été analysé par le spectrophotomètre.

III.8.1 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Rouge Acide 14 et VM

Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure III.15.

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln(K_d) \dots$ (III.1)

La relation obtenue par intégration de Van't Hoff : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \dots \dots$ (III.2)

D'après les équations (III.1) et (III.2) on a : $R \times T \times \ln(K_d) = -\Delta H^\circ + T \times \Delta S^\circ$

$$\ln K_d = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{R \times T}\right) + \left(\frac{1}{R}\right) \Delta S^\circ$$

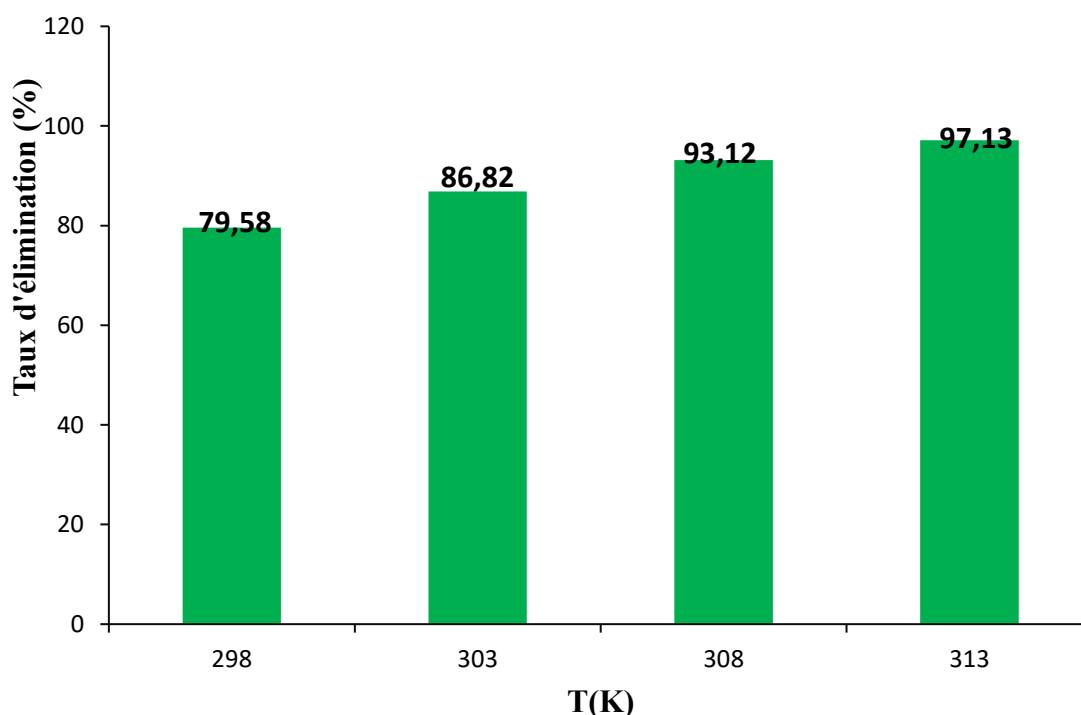


Figure III.19 Taux d'élimination de VM à différentes températures

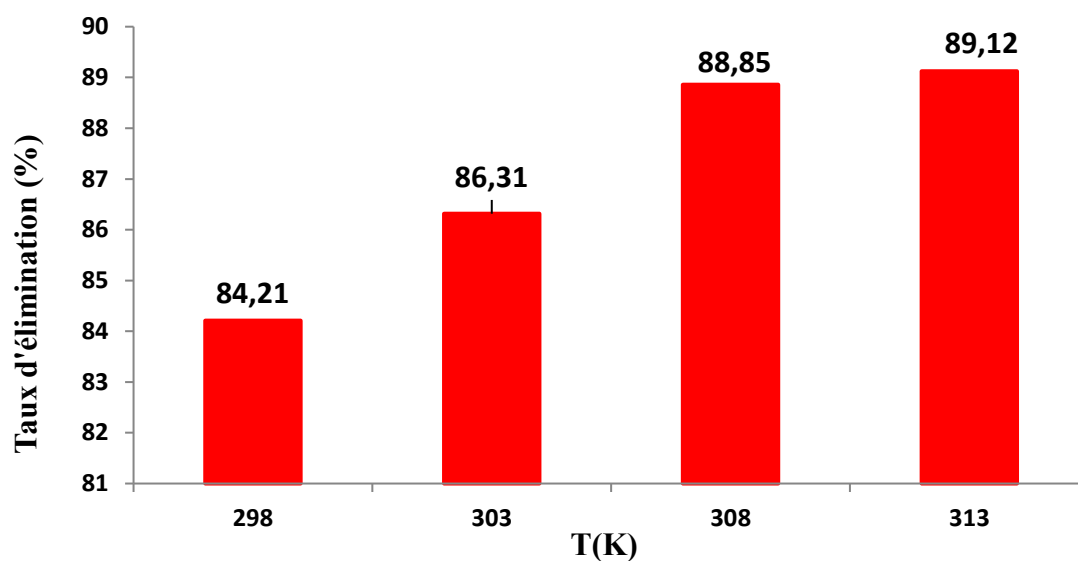


Figure III.20 Taux d'élimination de Rouge Acide 14 à différentes températures

Ces deux histogrammes montrent que le taux d'élimination de l'Azorubine et du Vert de Malachite augmente avec l'élévation de la température. Cette observation indique que le processus d'adsorption de ces deux colorants sur l'adsorbant est de nature exothermique, c'est-à-dire qu'il absorbe de la chaleur.

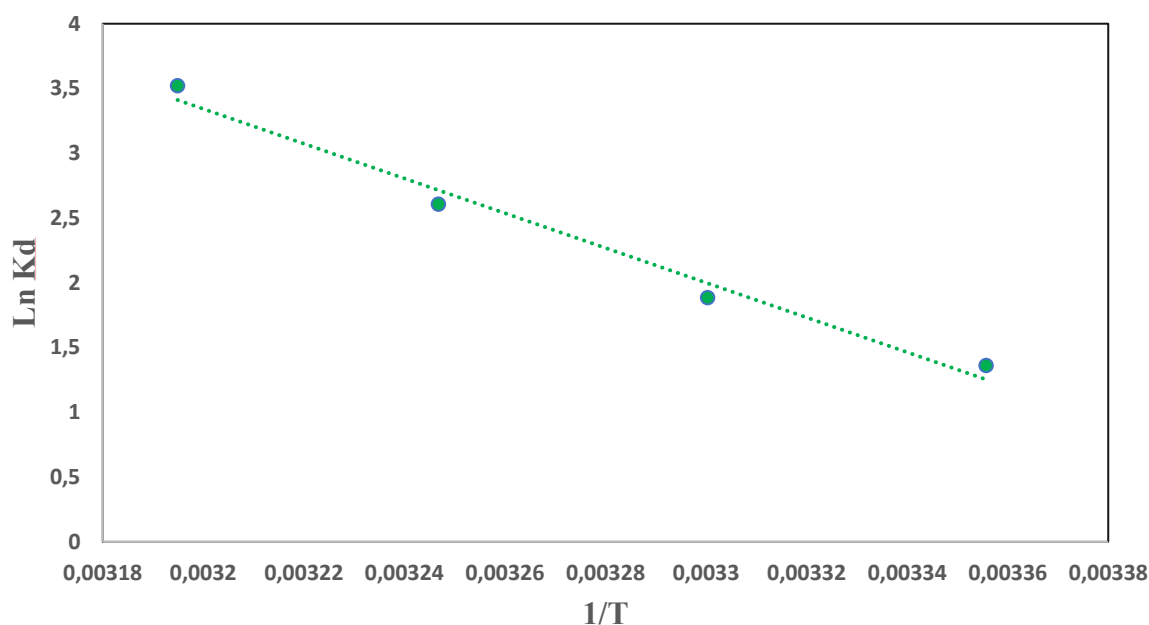


Figure III.21 Évolution de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de VM par l'adsorbant

Tableau III.2 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Rouge Acide 14

ΔG° (kJ/mol)				ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (KJ/mol.K)
298 K	303 K	308 K	313 K		
-4,1454	-4,6374	-5,3147	-5,4709	-23,674	0,0935

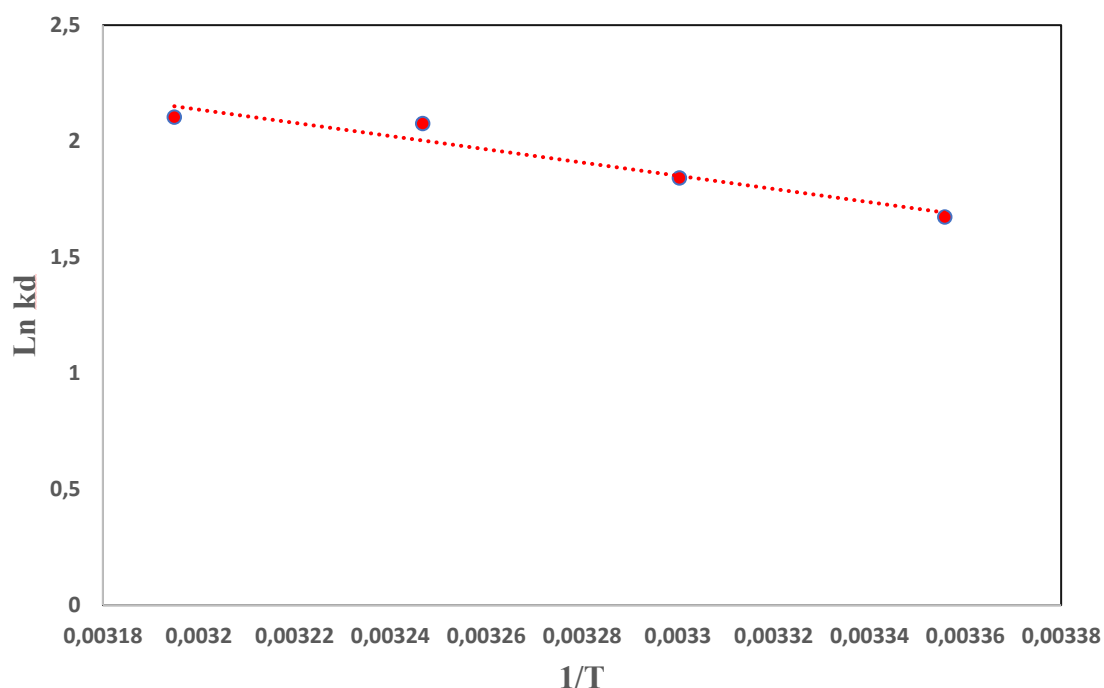


Figure III.22 Évolution de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de Rouge Acide 14 par l'adsorbant.

Tableau III.3 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de VM

ΔG° (kJ/mol)				ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (KJ/mol.K)
298 K	303 K	308 K	313 K		
-3,36949	-4,74702	-6,67078	-9,16181	-111,495	0,384554

D'après le tableau ci-dessus, Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG montre que le processus d'adsorption du deux colorants est spontané, La valeur négative de ΔH indique Que L'adsorption est exothermique ce qui signifie que l'adsorption est favorisée par une

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

III .9 Cinétique d'adsorption de Vert de Malachite et Azorubine

III.9.1 Modèle cinétique pseudo-premier ordre

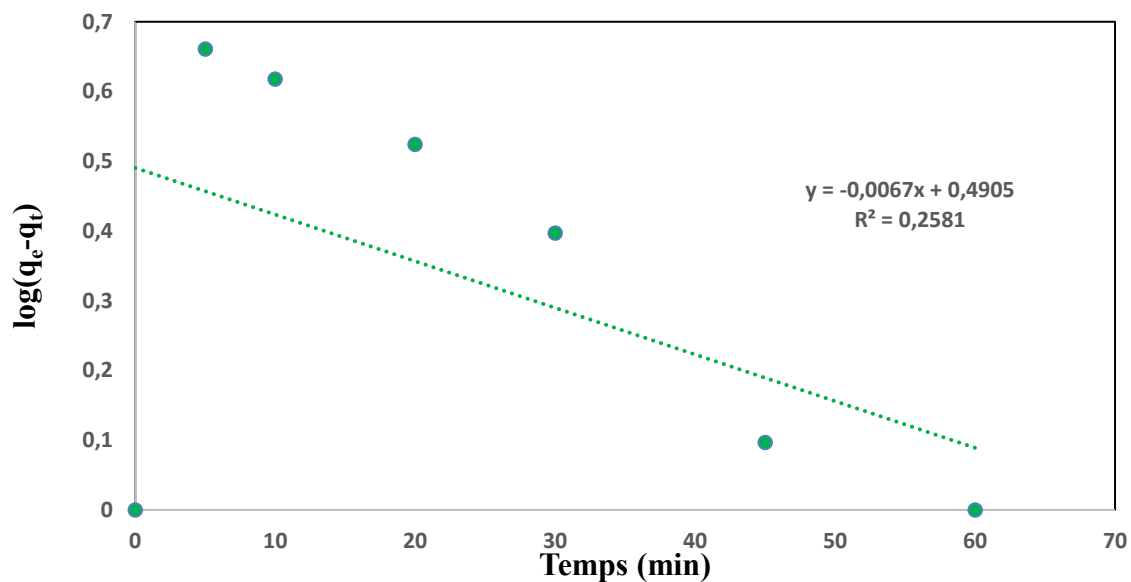


Figure III.23 Modèle cinétique pseudo-premier ordre de VM

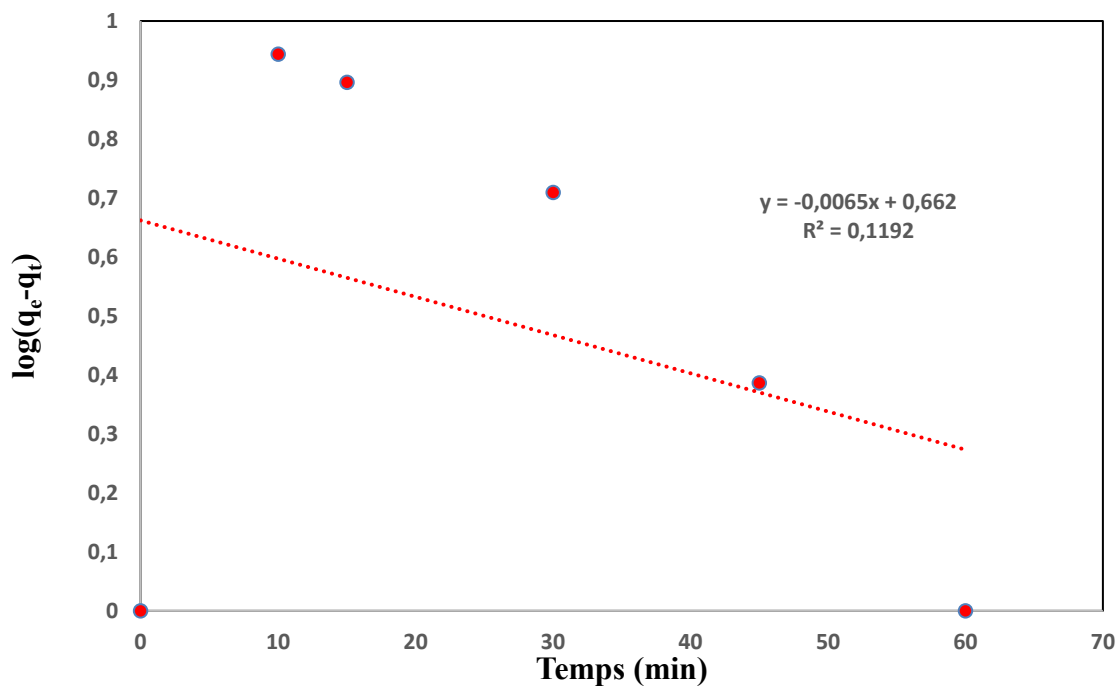


Figure III.24 Modèle cinétique pseudo-premier ordre d'Acide Rouge 14

III.9.2 Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre

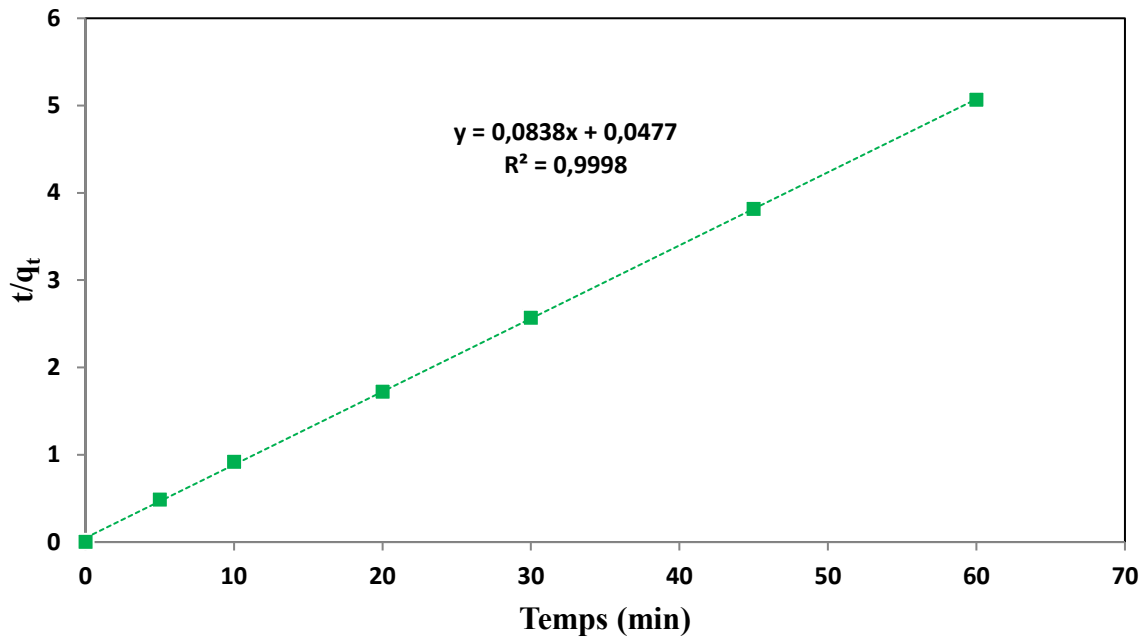


Figure III.25 Modèle cinétique pseudo- deuxième ordre de VM

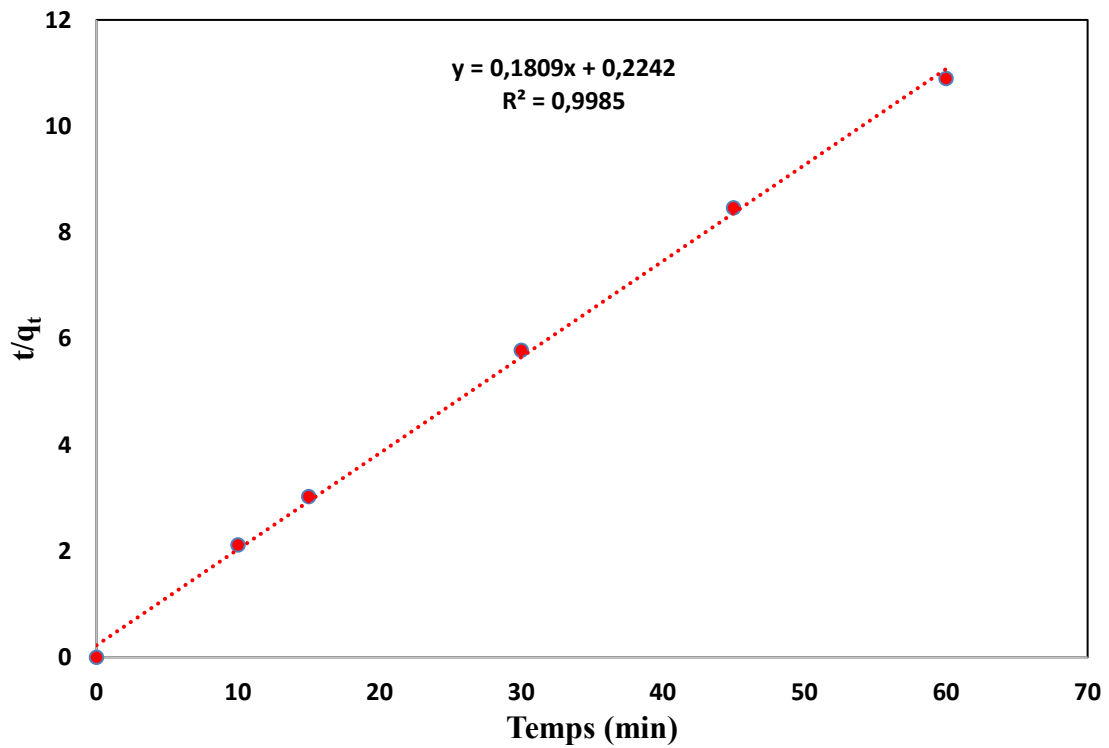


Figure III.26 Modèle cinétique pseudo- deuxième ordre de d'azorubine

Tableau III.4 Résultats obtenue de la cinétique d'adsorption de VM de pseudo 1^{er} ordre et 2^{ème} ordre.

Modèle cinétique de pseudo 1^{er} ordre			
q_e (exp) (mg/g)	q_e (cal) (mg/g)	k₁ (min⁻¹)	R²
11,84	3,10	0,0154	0,2581
Modèle cinétique de pseudo 2^{ème} ordre			
q_e (exp) (mg/g)	q_e (cal) (mg/g)	k₂ (g.mg⁻¹. min⁻¹)	R²
11,84	11,93	0,1473	0,9998

Tableau III.5 Résultats obtenue de la cinétique d'adsorption de Rouge Acide 14 de pseudo 1^{er} ordre et 2^{ème} ordre.

Modèle cinétique de pseudo 1^{er} ordre			
q_e (exp) (mg/g)	q_e (cal) (mg/g)	k₁ (min⁻¹)	R²
5,50	4,60	0,01497	0,1192
Modèle cinétique de pseudo 2^{ème} ordre			
q_e (exp) (mg/g)	q_e (cal) (mg/g)	k₂ (g.mg⁻¹. min⁻¹)	R²
5,50	5,53	0,1458	0,9985

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'application du modèle de pseudo premier ordre donne un coefficient de détermination (R^2) bas dans l'adsorption des deux colorants. Par contre le coefficient de détermination (R^2) du pseudo second ordre est élevé. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont presque proches à des quantités adsorbées expérimentalement. Donc on peut déduire que le modèle de pseudo-

second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants étudiés sur le charbon actif.

III.9.3 Modèle cinétique diffusion intra-particulaire

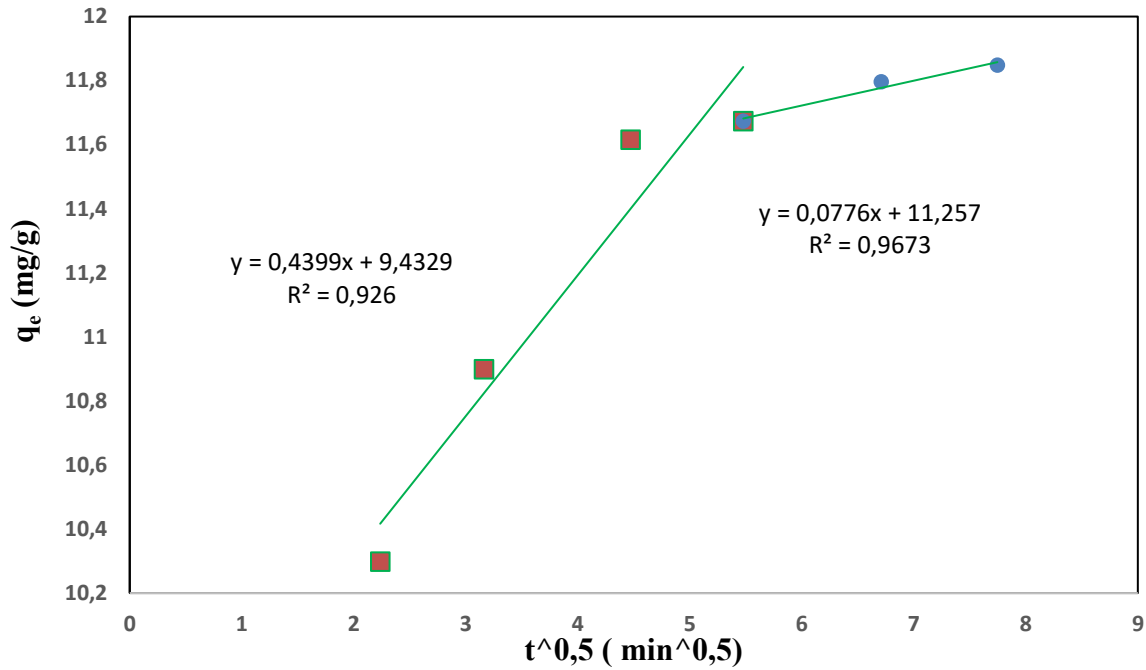


Figure III.27 Modèle cinétique diffusion intra-particulaire de VM

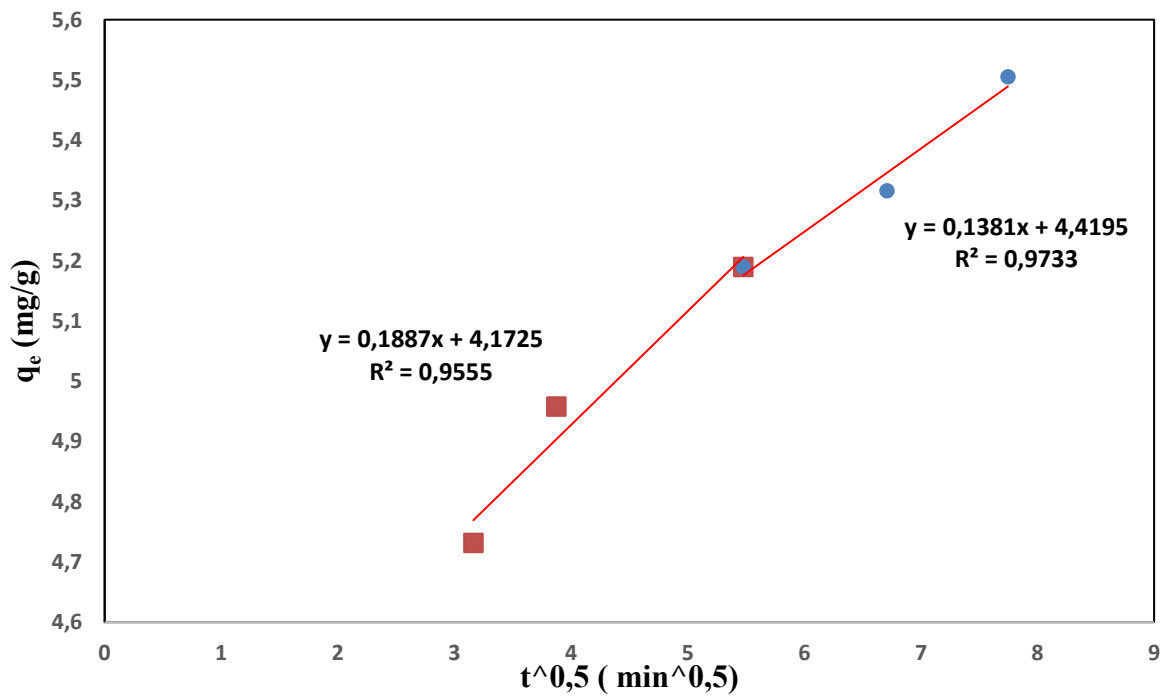


Figure III.28 Modèle cinétique diffusion intra-particulaire de Rouge Acide 14

Tableau III.6 Résultats obtenue de la cinétique d'adsorption de Rouge Acide 14 et de VM de diffusion intra-particulaire

	Rouge Acide 14		VM	
	Étape 1 DIP	Étape 2 DIP	Étape 1 DIP	Étape 2 DIP
k_{int} (mg. g⁻¹.min^{-0,5})	0,1381	0,1887	0,0776	0,4399
C (mg/g)	4,4195	4,1725	11,257	9,4329
R²	0,9733	0,9555	0,9673	0,926

La diffusion intra particulaire est la seule étape de contrôle du processus si le graphique de q_t en fonction de $t^{1/2}$ passe par l'origine, c'est-à-dire si C' est égal à 0. Si ce n'est pas le cas, le mécanisme s'accompagne d'autres étapes. Les valeurs de modèle de diffusion intra-particulaire k_{ind} , C et R^2 , sont regroupées dans le tableau III.6. A partir de la figure III .26, il est facile de voir que la diffusion intra-particulaire est une étape non négligeable dans le processus d'adsorption pour l'élimination du vert de malachite et de rouge acide 14. La régression est presque linéaire, mais ne passe pas par l'origine, ce qui suggère que la diffusion intra particulaire n'est pas le seul mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption du vert de malachite et de rouge acide 14, mais également d'autre modèle cinétique peut contrôler la vitesse d'adsorption. Cette observation confirme que le processus d'adsorption du vert de malachite et du rouge acide 14 se déroule en plusieurs étapes, impliquant à la fois une adsorption sur la surface externe et une diffusion vers l'intérieur du matériau adsorbant.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, l'adsorption de colorants organiques, tels que le vert de malachite et l'azorubine, a été analysée en utilisant du carbone activé, en mettant l'accent sur l'effet de divers facteurs, notamment le temps de contact, le pH et la concentration initiale du colorant, ainsi que la modélisation des isothermes et de la cinétique d'adsorption.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- Temps de contact : 60 minutes pour les deux colorants afin d'atteindre une efficacité maximale d'adsorption.
- pH optimale : 10 pour le vert de malachite et 2 pour l'azorubine.
- La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le modèle le plus applicable pour décrire l'isotherme des deux colorants avec une valeur du coefficient de détermination supérieure à 0,98 pour les deux charbons e et une capacité d'adsorption 277,8 mg /g pour VM et 5,53 mg/g pour azorubine.
- Thermodynamique : L'adsorption des deux colorants sur charbon actif est un processus spontané et exothermique.
- Le modèle cinétique pseudo-second ordre représente mieux cette adsorption avec une capacité d'adsorption calculée presque égale à celle expérimentale pour les deux colorants.
- La diffusion intra-particulaire influence le processus d'adsorption, mais elle n'est pas l'étape déterminante du taux d'adsorption.

Les résultats obtenus montrent que cette méthode est non seulement réalisable, mais aussi bénéfique pour l'environnement. En utilisant un matériau naturel et facilement disponible, elle permet de purifier les eaux usées de manière efficace et durable. Cette approche ouvre la voie à des solutions écologiques prometteuses pour réduire la pollution et mieux gérer les déchets industriels.

Références bibliographiques

Références

- [1] F. Messemeche, Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Mémoire de Master, université de Biskra, (2014).
- [2] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane. Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus. Laboratoire de Chimie Physique, Equipe de Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, Agadir. B. P. 8106 Cité Dakhla, Agadir, MAROC. P155.
- [3] Blazyp J (1994). Métallurgie du plomb Procédés modernes et sources secondaires, Techniques de l'ingénieur V.J2. J.2730. 5
- [4] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master académique, Université Kasdi Merbah –Ouargla . 2013.
- [5] Mazouz Manel - Khelaifia Lemya , "Evaluation Du Pouvoir D'adsorption D'un Charbon Actif Commercial", Mémoire Master, 2010- 2011, Université Larbi Ben M'hidi- Oum El Bouaghi ,P7-21.
- [6] Ouikene Samir, Chemeur Nawel, "Etude comparative entre un adsorbant utilise à La station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de Grignon d'olive", Mémoire De Master, 12/07/2015, Université Mouloud Mammeri TIZI OUZOU, P9-21
- [7] Cardot C. (1999). Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus ». Edition Ellipses.
- [8] Bouchemal F et Achour S. (2007). Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. Laryss Journal n° 6, 81-89.
- [9] Ubago-perez R, Carrasco-marin F, Fairen-jimenez D, Moreno-castilla, Granular and monolithic activated carbons from KOH activation of olive stones, Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 92,p. 64-70.
- [10] Belayachi.H, Belayachi.A, Elimination du rouge de Congo par adsorption, mémoire de fin d'étude de l'ingénieur, Université de Mostaganem. 2006.
- [11] E. Robert Alley, Water Quality Control Handbook, 2nd ed, McGraw-Hill Companies, USA, 2007.
- [12] J. Deboer H., Lippens B.C., Studies on pore system in catalysts III. Pore-size distribution curves in aluminium oxide systems, Journal of catalysis, V3, 1964, p 38-43.
- [13]. M.I Temkin., V.Pyzhev ; Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts ; Acta Physicochim, URSS:12 (1940), 327–356.

Références bibliographiques

- [14] A.S. Djouher, Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel, Mémoire de Master en chimie, option : chimie physique, université de Tizi-Ouzou (2018)
- [15] Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, K Svenska VetenskapsakadHandl, 1898, 24, p. 1.
- [16] Ho Y.S, Mckay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, J. Chem. Eng, 1998, 70, p.115-124
- [17] AKSAS H (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés, option génie de l'environnement, université de BOUMERDES, pp 23, 24, 93, 120.
- [18] Djourdem.A, " Elimination du phenol et du vert de malachite par la sciure de bois active". Thèse de Magister. Department de chimie. Université de Mostaganeme (2009).
- [19] Medekhel Abdallah, Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, Mémoire master académique, Université Echahide Hamma Lakhdar-El Oued, Mai 2018.
- [20] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [21] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [22] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.
- [23] S. Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991.
- [24] Benarima Abd El Hakim et Kouadri Moulay Rachid, "Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs", Mémoire master, 07/06/2017, Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [25] Gheribi Zine Labiden et Benzargoune Oussama, "Préparation of chemically activated carbon from coffee résidus" , Mémoire master , 06/07/2019 , Université Kasdi Merbah Ouargla ,P11.
- [26] Cyril et Gomella, « Traitement des eaux publiques industrielles et privées », Edition Eyrolles, Paris 1978.
- [27]: *Culp, Sandra J., et Frederick A. Beland. 1996, Malachite Green : A Toxicological Review, Journal of the American College of Toxicology, 15 (3), 219-38.*

Références bibliographiques

[28]: Garg, V.K, Rakesh Kumar, et Renuka Gupta, (2004), *Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Adsorption Using Agro-Industry Waste : A Case Study of Prosopis Cineraria*, *Journal of Dyes and Pigments*, 62 (1), 1-10.

[29] C. Pradeep Sekhar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, *Chemosphere* 77 (2009) 842.

[30] E. Bulut, M. Özacar, İ. Ayhan Şengil, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 234.

[31] R. Ahmad, R. Kumar, *Journal of Environmental Management* 91 (2010) 1032.

[32] S.P. Raghuvanshi, R. Singh, C.P. Kaushik, *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2 (2004) 35.