



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم -  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2.... / GPM/2020

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière :** Génie des Procédés

**Option :** Génie Des Procédés Des Matériaux

**Thème**

**Etude comparative des modèles des  
isothermes linéarisés et non linéarisés pour  
l'adsorption du vert de malachite**

**Présenté par :**

**HAMMADI Mustapha Mohammed**

**KALAFATE Houcine**

Soutenue le 07/07/2020 devant le jury composé de :

Président	Mr. Boukabcha Nourdine	M.C.A	UMAB - Mostaganem
Examineur	Mr. Termoul Mourad	M.C.B	UMAB - Mostaganem
Encadreur	Mme. Attouti Salima	M.C.B	UMAB - Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

## ***Remerciements***

Pour commencer, je remercie Allah, Le Tout Puissant de m'avoir donné la santé, la force, la patience et la capacité à mener à bon terme ce travail.

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements envers mon encadreur Madame **ATTOUTI Salima**, pour avoir assuré la direction de ce mémoire, pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, pour sa disponibilité, sa confiance et les conseils qu'il m'a généreusement prodigués et qui m'ont beaucoup aidé durant la rédaction de ce mémoire.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur **BOUKABCHA Nourdine** de m'avoir fait l'honneur de présider le jury, et à Monsieur **TERMOUL Mourad** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste mémoire.

## *Dédicaces*

*A mes parents,*

*Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura leur exprimer la profondeur de mes sentiments.*

*A mes sœurs*

*A mon frère*

*A tous ceux qui me sont chers*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	01
-----------------------------	----

## Partie I : Etude Bibliographique

I. Adsorption en phase liquide .....	03
I.1. Définition de l'adsorption .....	03
I.2. Applications .....	03
I.3. Différents types d'adsorption .....	03
I.3.1. Adsorption Physique .....	04
I.3.2. Adsorption Chimique .....	04
I.3.3. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique .....	04
I.4. Description du mécanisme d'adsorption .....	05
I.5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption .....	06
I.6. Isothermes d'adsorption .....	07
I.6.1. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption .....	07
I.6.2. Modélisations des isothermes d'équilibre d'adsorption .....	09
I.7. Facteurs influençant l'adsorption .....	09
I.7.1. Concentration .....	09
I.7.2. Vitesse d'adsorption .....	09
I.7.3. Nature d'adsorbant .....	09
I.7.4. Nature d'adsorbat .....	09
I.7.5. Cinétique d'adsorption .....	10

---

---

## Partie II : Procédure Expérimentale

II.1. Introduction .....	11
II.2. Préparation de l'adsorbant .....	11
II.3. Le vert de Malachite .....	11
II.3.1. Origine .....	11
II.3.2. Propriétés acido-basique .....	12
II.4. Isothermes d'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif issu des algues .....	12
II.4.1. Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite par les algues activées chimiquement par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	13
II.4.2. Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite par par l'algue verte activée chimiquement .....	14
II.4.3. Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif de Merck .....	14
II.5. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption .....	15
II.5.1. Isothermes de Langmuir .....	15
II.5.2. Isothermes de Freundlich .....	19
II.5.3. Isothermes de Temkin .....	22
II.5.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) (1947) .....	24
II.5.5. Modèle de Redlich et Peterson .....	28
CONCLUSION GENERALE .....	35
BIBLIOGRAPHIE .....	36

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC .....	07
<b>Figure II.1.</b> Représentation graphique du modèle de Langmuir linéarisé I(a),II (b),III(c) ,IV (d) pour l'adsorption de VM par CAB ,CAV et CM .....	17
<b>Figure II.2.</b> Représentation linéaire du modèle du Freundlich pour l'adsorption du vert de Malachite par les algues et le charbon actif de Merck .....	20
<b>Figure II.3.</b> Représentation linéaire du modèle de Temkin pour l'adsorption du vert de Malachite par les algues et le charbon actif de Merck .....	22
<b>Figure II.4.</b> Représentation linéaire du modèle de DRpour l'adsorption du vert de Malachite par les algues et le charbon actif de Merck .....	25
<b>Figure II.5.</b> Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VM par l'équation de Dubinin-Rudshkevich mode linéaire .....	27
<b>Figure II.6.</b> Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VM par l'équation de Dubinin-Rudshkevich mode non linéaire .....	27
<b>Figure II.7.</b> Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VM par l'équation de Redlich et Peterson (a) pour CAV,(b)pour CM et(c) pour CAB .....	30

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1.</b> Quantité adsorbée du Vert de Malachite par l'algue brune activée chimiquement ...	13
<b>Tableau II.2.</b> Quantité adsorbée du Vert de Malachite par l'algue verte activée chimiquement ...	14
<b>Tableau II.3.</b> Quantité adsorbée du Vert de Malachite parle charbon actif de Merck .....	14
<b>Tableau II.4.</b> Formes linéaires du modèle de Langmuir .....	16
<b>Tableau II.5.</b> Paramètres des modèles de Langmuir .....	18
<b>Tableau II.6.</b> Paramètres du modèle de Freundlich .....	21
<b>Tableau II.7.</b> Paramètres de Temkin .....	23
<b>Tableau II.8.</b> Paramètres du modèle Dubinin-Radushkevich (D-R) .....	26
<b>Tableau II.9.</b> Paramètres du modèle Redlich et Peterson .....	29

## Liste des abréviations

$K_d$  : Coefficient de distribution (L/g)

$C_o$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

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

$V$  : Volume de l'adsorbat (mL)

$m$  : Masse de l'adsorbant (g)

$\Delta H$  : Enthalpie (KJ/mole)

$\Delta S$  : Entropie (KJ/mole)

$\Delta G$  : Energie libre (KJ/mole)

$R$  : Constante des gaz parfaits (J/mole. °K)

$T$  : Température (°K)

$m$  : Masse d'adsorbat (g)

$V$  : Volume d'adsorbat (mL)

$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre en mg/L

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g

$q_m$  : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

$K_L$ : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

$K_L$ : La constante de Langmuir

$b$ : Capacité maximale d'adsorption en mg/g

$K_F$  et  $n$  : Les constantes de Freundlich.

$b_T / A_T$  : Constantes d'isotherme de Temkin

$C_e$  : La concentration à l'équilibre (mg/l)

$T$  : La température absolue

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

$\beta$  : Coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2 / \text{J}^2$ )

$\varepsilon$  : Potentiel de Polanyi

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

## Introduction Générale

---

La pollution de l'eau est un thème d'actualité sur la scène scientifique, politique et médiatique. Ce sujet est devenu depuis ces dernières années une préoccupation majeure en politique environnementale.

La pollution de l'eau est causée par les activités humaines. Elle est principalement liée au rejet des déchets domestiques dans l'eau, à l'industrie et à l'agriculture. ... Les agriculteurs utilisent très souvent des produits chimiques (comme des engrais ou des pesticides) pour aider leurs cultures à pousser. Ces produits chimiques peuvent s'accumuler lentement dans les alluvions et les sols de la plaine d'inondation, atteignant parfois les nappes phréatiques. La consommation d'eau provenant de rivières et de sols pollués n'est pas sans risque pour la santé publique (ce risque est en grande partie méconnu).

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances nationale et internationale chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

Plusieurs chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la décantation, coagulation floculation, oxydation, etc. Les eaux résiduaires traitées par ce procédé contiennent encore des polluants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organique

## Introduction Générale

---

L'objectif de ce travail est :

- D'étudier l'élimination d'un colorant cationique par adsorption sur un charbon actif à base d'algue et sur un charbon actif commercial Merck.
- Etudier différents modèles des isothermes d'adsorption afin de comprendre le mécanisme de cette technique.

Notre travail est structuré de la façon suivante :

- La première partie est une étude bibliographique sur l'adsorption
- La deuxième partie comporte l'étude de la modélisation de l'adsorption du vert de malachite sur les charbons actifs étudiés.
- Finalement, on termine avec une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

## **I. Adsorption en phase liquide**

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

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas 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 à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption.

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

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et l'aptitude à repasser en solution, donc désorbées.

### **I.2. Applications**

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de Purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

### **I.3. Différents types d'adsorption**

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une insaturation. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

Adsorption chimique (chimisorption).

Adsorption physique (physisorption).

### **I.3.1. Adsorption physique**

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 40 Kcal/mole [1,2,3,4], ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. .

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

### **I.3.2. Adsorption chimique**

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [5]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 40 et 200 Kcal/mol [1, 2,3,4], La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

### **I.3.3. Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique**

Expérimentalement, il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption ; mais, dans certains cas, il est nécessaire d'examiner plusieurs critères Simultanément pour pouvoir conclure.

- **Nature des forces**

- La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et induits, lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison l'adsorption physique est appelée adsorption de Van der Waals.
- La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électrons.

- **La chaleur d'adsorption**

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement le plus important de ces critères.

- En physisorption la chaleur libérée par mole de gaz adsorbée est généralement comprise entre 2 et 6 kcals, mais des valeurs allant jusqu'à 10 kcal peuvent être trouvées.
- En chimisorption elle est rarement inférieure à 40 kcal/mole. Elle est de quelques dizaines de kcal/mole. Cependant des valeurs inférieures comparables aux chaleurs d'adsorption physique peuvent être rencontrées. Ceci étant dû au concept d'adsorption endothermique.

- **La vitesse du processus d'adsorption et de désorption**

- L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation.
- La chimisorption par contre, comme beaucoup de processus chimiques, requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

- **La réversibilité**

- L'adsorption physique est complètement réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat.
- La chimisorption peut être réversible ou pas, un changement chimique de l'adsorbat durant la désorption est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption. L'exemple l'adsorption chimique de l'oxygène sur du charbon peut être cité et où la désorption se produit en libérant par chauffage à température élevée, l'oxygène sous forme de CO ou CO<sub>2</sub>.

#### **I.4. Description du mécanisme d'adsorption**

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes.

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

## I. 5. Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances

Coefficient de distribution : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [6 ,7].

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \quad (1)$$

Avec

- $K_d$  : coefficient de distribution (L/g)
- $C_0$  : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)
- $C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L)
- $V$  : volume de l'adsorbant (mL)
- $m$  : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (3)$$

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Avec :

$\Delta H$  : Enthalpie (KJ/mole)

$\Delta S$  : Entropie (KJ/mole)

$\Delta G$  : Energie libre (KJ/mole)

R : constante des gaz parfaits (J/mole. °K)

T : température (°K)

Le tracé de la droite  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

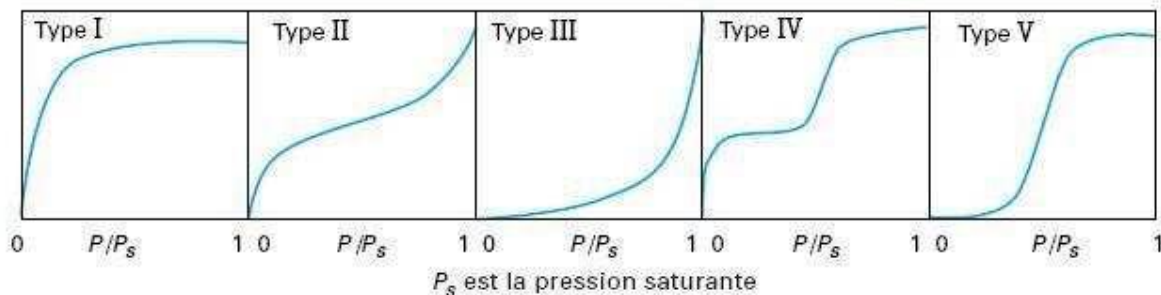
Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ( $\Delta H > 40$  KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

## I. 6. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

### I. 6.1. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

La Figure I. 1 montre les cinq types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ces types d'isothermes se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.



**Figure.I.1.** Types d'isothermes que distingue la classification de l'IUPAC.

#### Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

#### Isothermes d'équilibre d'adsorption de types II et III

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

#### Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

#### Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant [8].

Il est important de préciser que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz, mais cette vision apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses et les caractéristiques physiques de l'adsorbant ne sont plus aussi prépondérantes. La nature des fonctions de surface et celle des molécules jouent dans ces conditions un rôle important.

Dans le cas de l'adsorption sur charbon actif, deux grands types de comportement peuvent être rencontrés : une adsorption de type I ou isotherme de Langmuir et une adsorption de type II ou isotherme de Freundlich.

### **I.6.2. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée.

### **I.7. Facteurs Influçant l'adsorption**

#### **I. 7.1. Concentration**

On observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich lorsque les concentrations dissoutes sont faibles.

On remarque alors que l'adsorption passe fréquemment par un maximum puis décroît pour devenir négative.

#### **I.7.2. Vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est moins rapide.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption. Il est donc vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on augmente la vitesse.

#### **I. 7.3. Nature de l'adsorbant**

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration.

Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobe ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [9,10].

#### **I. 7.4. La nature de l'adsorbat**

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

### **I.7.5. Cinétique d'adsorption**

La cinétique chimique est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse.

Deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- Prédire les facteurs qui peuvent influencer sur la vitesse : température, pression, concentrations, présence d'un catalyseur....
- Relier la vitesse au « mécanisme » : une réaction dont nous écrivons l'équation stoechiométrique 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.

## **II.1. Introduction**

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des adsorbants à partir de deux algues méditerranéennes l'algue verte « *Ulva actica* » et l'algue brune « *Cytoseira Stricta* » afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

## **II.2. Préparation de l'adsorbant [11]**

Les adsorbants utilisés sont l'algue brune et l'algue verte, les algues récoltées à la côte mostaganémoise, sont lavées avec l'eau distillée et séchées à 60 °C pendant une nuit, elles sont broyées dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours par minute et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains, tamisées pour obtenir des particules dont le diamètre situe entre 0,5 et 1mm.

Elles sont ensuite activées chimiquement par l'acide phosphorique pour améliorer leur potentiel d'adsorption.

## **II.3. Le Vert de Malachite [12]**

### **II.3.1. Origine**

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.

Il a aussi 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.

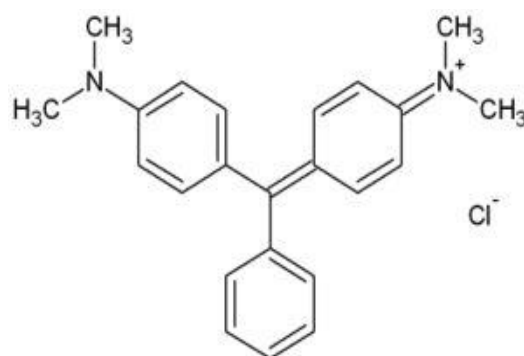
Cependant, en 1992 au Canada, on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du Vert de Malachite. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie.

### II.3.2. Propriétés acido-basiques

Le Vert de Malachite est utilisé comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie. Ils possèdent trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution

Quelques caractéristiques du Vert de Malachite ;

Formule brute :  $C_{23}H_{25}ClN$



Formule chimique développée

Masse molaire : 329,46 g/mol

Odeur : inodore

Densité : 3,60 à 4,05 g/cm<sup>3</sup>

Solubilité : très soluble dans l'alcool, méthanol avec l'eau forme des solutions bleues –vert

Absorbance : 615 nm

Colorant basique

### II.4. Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif issu des algues

Dans une série de béchers on a introduit successivement 0,2 g de charbon actif issu des algues brune et verte activées et de charbon actif de Merck avec 25 mL de Vert de Malachite de concentration initiale  $C_0$  allant de 50 à 4000 mg /L, le mélange est agité pendant un temps de contact de 2 heures, puis filtré et analysé. On calcule ensuite la quantité adsorbée ( $x/m$ ) est déterminée par l'équation suivante :

$$x/m = [(C_0 - C_{eq})/m \cdot 1000] \cdot V \quad (5)$$

Où :  $C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

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

$m$  : masse d'adsorbat (g).

$V$  : volume d'adsorbat (mL)

Les résultats de ces mesures sont reportés dans les tableaux II.1 et II.2.

#### II.4.1. Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite par les algues activées chimiquement par $H_3PO_4$

**Tableau II.1.** Quantité adsorbée du Vert de Malachite par l'algue brune activée chimiquement (CAB)

<b><math>C_0</math> (mg/L)</b>	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
<b>Abs</b>	0,059	0,124	1,62	6,58	22,86	65,00	93,50
<b><math>C_{eq}</math> (mg/L)</b>	0.497	1,045	13,659	55,480	192,748	548,060	788,364
<b><math>x/m</math> (mg/g)</b>	124,94	187,37	248,29	305,56	350,90	368,99	401,45
<b><math>C_{eq}/x/m</math> (g/L)</b>	0,0040	0,0056	0,055	0,1816	0,5493	1,4853	1,638
<b>Log <math>C_{eq}</math></b>	-0,3032	0,0193	1,1354	1,7441	2,2850	2,7388	2,8967
<b>Log(<math>C_{eq}/x/m</math>)</b>	2,0967	2,2727	2,3950	2,4851	2,5452	2,670	2,6036

#### II.4.2. Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite par l'algue verte activée chimiquement

**Tableau II.2.** Quantité adsorbée du Vert de Malachite par l'algue verte activée chimiquement (CAV).

<b>Co (mg/L)</b>	900	1000	1100	1300	1500	1700
<b>Abs</b>	1,155	2,65	6,94	16,55	28,43	39,35
<b>Ceq (mg/L)</b>	9,74	39,76	8,52	139,54	239,67	335,58
<b>x/m (mg/g)</b>	111,28	120,03	130,18	145,05	157,54	170,55
<b>Ceq/x/m (g/L)</b>	0,0875	0,3313	0,4495	0,9620	1,5213	1,9399
<b>log Ceq</b>	0,9885	1,5994	1,7673	2,1447	2,3796	2,5208
<b>log(x/m)</b>	2,05	2,0792	2,1146	2,1615	2,1974	2,2331

#### II.4.3. Isotherme d'adsorption du Vert de Malachite par le charbon actif de Merck

**Tableau II.3.** Quantité adsorbée du Vert de Malachite par le charbon actif de Merck.

<b>Co (mg/L)</b>	700	900	1100	1300	1500	1700
<b>Abs</b>	0,032	0,104	0,149	0,418	0,776	0,729
<b>Ceq (mg/L)</b>	0,27	0,88	1,26	3,52	65,43	122,43
<b>x/m (mg/g)</b>	87,42	112,4	137,34	162,06	179,36	197,2
<b>Ceq/x/m (g/L)</b>	0,0031	0,0078	0,0091	0,0217	0,3648	0,6208
<b>log Ceq</b>	-0,5686	-0,0570	0,0990	0,5465	1,8158	2,0879
<b>log(x/m)</b>	1,9416	2,0507	2,1378	2,2097	2,2537	2,2949

## II.5. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

L'intérêt de l'utilisation de différents modèles est d'obtenir des informations concernant la capacité d'adsorption maximale, les interactions possibles entre les adsorbats, l'énergie d'adsorption, ainsi que les mécanismes d'adsorption et les réactions mis en jeu à l'interface liquide-solide.

Plusieurs fonctions d'erreurs sont utilisées dans la littérature pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec les résultats expérimentaux. Dans ce contexte, on a choisi deux types de fonction erreur parmi les plus utilisés dans la littérature [13, 14, 15], on peut citer :

$$\text{Chi Square } \chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}} \quad (6)$$

$$APE = (\sum_1^N (|q_{e,exp} - q_{e,calc}| / q_{e,exp}) / N) * 100 \quad (7)$$

### II.5.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

- \* les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ; chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- \* l'adsorption se fait en monocouche ;
- \* il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation suivante

$$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (8)$$

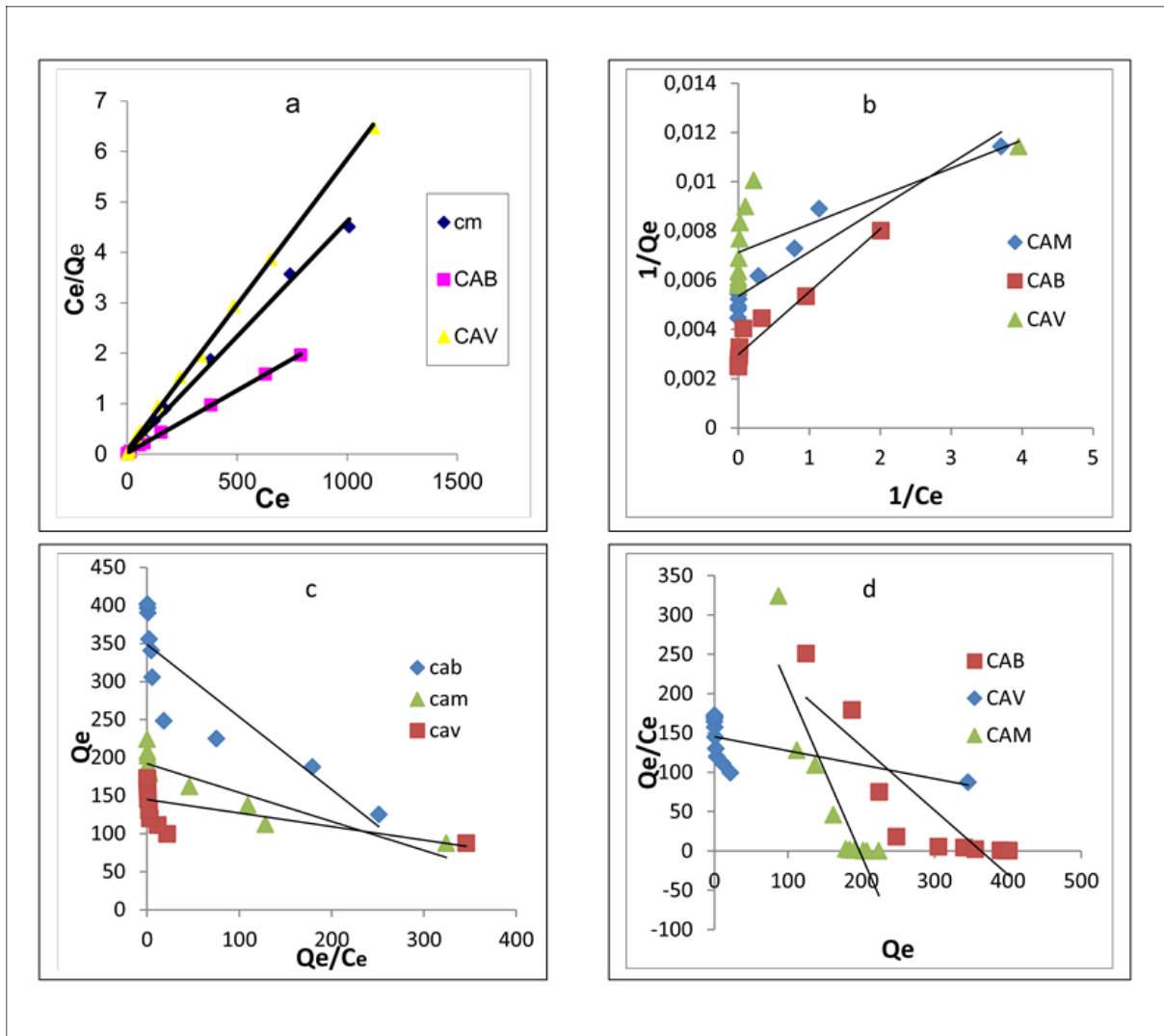
- $C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre en mg/L.
- $q_e$  : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g.
- $K$  : Constante.
- $b$  : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.

L'équation de Langmuir peut être transformé en cinq formes linéaires [16, 17], elles sont représentées dans le tableau (II.4).

**Tableau II.4.** Formes linéaires du modèle de Langmuir.

	Equation non linéaire	Equation linéaire
Langmuir I	$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}}$	$\frac{C_{eq}}{x/m} = \frac{1}{K * b} + \frac{1}{b} C_{eq}$
Langmuir II		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k * b} * \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{b}$
Langmuir III		$q_e = b - \frac{1}{k} * \frac{q_e}{C_{eq}}$
Langmuir IV		$\frac{q_e}{C_{eq}} = k * b - k * q_e$

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du VM par CAB, CAV et CAM modélisés par l'équation de Langmuir de forme I, II, III et IV sont représentés dans la figure II.1, et les valeurs des paramètres de Langmuir sont représentées dans le tableau II.5



**Figure II.1.** Représentation graphique du modèle de Langmuir linéarisé I(a),II (b),III(c) ,IV (d) pour l'adsorption de VM par CAB ,CAV et CM

Les valeurs de la capacité maximale d'adsorption  $q_m$  et la constante de Langmuir  $K_L$  ont été obtenus par la linéarisation cité dans le tableau II.4, et sont reportés dans le tableau II.5

**Tableau II.5** : Paramètres des modèles de Langmuir

	Type	R <sup>2</sup>	k (L/mg)	Qm(mg/g)	X <sup>2</sup>	APE
<b>CAB</b>						
$C_{eq}/Q_e = 0,0025 C_{eq} + 0,0228$	I	0,99	0,109	400	1222	24,7
$1/Q_e = 0,0026(1/C_{eq}) + 0,003$	II	0,93	1,15	333,33	58,06	11,22
$y = -0,9529x + 348,76$	III	0,78	1,05	349	49,13	10,80
$y = -0,8186x + 297,34$	IV	0,78	0,82	297,34	49,4	12,33
$Q = \frac{k_L Q_m C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$	Non linéaire	0,94	1,07	362,5	51,32	10,92
<b>CAV</b>						
$Y = 0,0058x + 0,079$	I	0,99	0,074	172	2346	20
$y = 0,0011x + 0,0071$	II	0,49	6,45	140,85	44,27	15,19
$y = -2,0007x + 313,08$	III	0,36	0,5	313,08	854,72	103,65
$y = -0,168x + 142$	IV	0,36	0,168	142	5179,67	398,7
$Q = \frac{k_L Q_m C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$	Non linéaire					
<b>CAM</b>						
$Y = 0,0046x + 0,053$	1	0,99	0,087	217,39	2846,8	36,22
$y = 0,0018x + 0,0053$	2	0,9	2,94	188,68	15,68	7,97
$y = -2,1444x + 423,44$	3	0,81	0,47	423,44	774,25	80,6
$y = -0,3805x + 192,19$	4	0,81	0,38	192,19	1183,6	107,24
$Q = \frac{k_L Q_m C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$						

Langmuir I est la forme linéaire de l'équation la plus adaptée d'après les résultats obtenus qui montrent bien que les coefficients de corrélation sont très bons dans tous les cas ( $R^2 > 0,95$ ) pour les trois charbons étudiés,

Le mode de régression non linéaire représente mieux les résultats expérimentaux que le mode de régression linéaire, vu les valeurs faibles des erreurs calculées et comparées à celles du mode linéaire. Les valeurs de  $q_{max}$  sont en accord avec les résultats expérimentaux observés.

### II.5.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

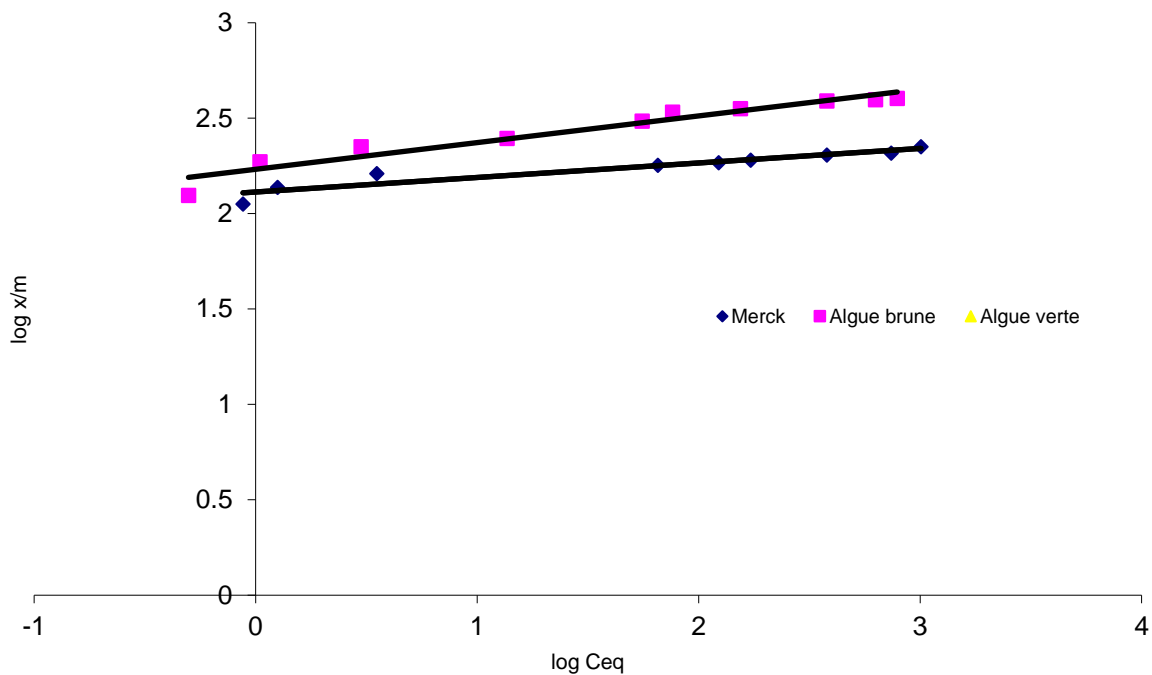
$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (9)$$

L'équation de Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données. La forme logarithmique est :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (10)$$

Le tracé de  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_{eq}$  donne une droite d'ordonnée à l'origine le constant  $\log K_f$  qui est un indicateur de la capacité d'adsorption et est égale à la valeur de  $q_e$  lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1 ( $\log C_{eq} = 0$ ), et de pente  $1/n$  représentant l'intensité de l'adsorption.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption VM par CAB, CAV et CAM modélisés par l'équation de Freundlich linéarisée sont représentés dans la figure II.2



**Figure II.2.** Représentation linéaire du modèle du Freundlich pour l'adsorption du vert de Malachite par les algues et le charbon actif de Merck.

Les paramètres de Freundlich  $K_F$ ,  $n$  et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus sont regroupés dans le tableau II.6

Le paramètre  $n$  est lié à l'intensité de l'adsorption et indique que l'adsorption est favorable pour toutes les concentrations étudiées si  $n > 1$ . Comme il est remarqué dans le tableau II.6, la valeur de  $n$  pour tous les adsorbants est supérieure à 1, indiquant une meilleure adsorption avec la formation des liaisons fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant. La valeur de  $K_F$  indique une capacité d'adsorption élevée.

**Tableau II.6.** Paramètres du modèle de Freundlich

	R <sup>2</sup>	k <sub>f</sub>	n	X <sup>2</sup>	APE
CAB					
$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log k_f$	0,94	169,82	7,15	17,31	2,32
$Q_e = k_f C_{eq}^{\frac{1}{n}}$	0,95	229,29	12,40	56,88	8,04
CAV					
$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log k_f$	0,96	92,17	10,87	3,11	0,64
$Q_e = k_f C_{eq}^{\frac{1}{n}}$	0,96	90,34	10,42	3,11	3,56
CAM					
$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log k_f$	0,88	117,49	10,81	12,76	1,9
$Q_e = k_f C_{eq}^{\frac{1}{n}}$	0,79	136,6	11,49	38,23	3,93

### II.5.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [18].

$$q_e = (RT/b_T) \cdot \ln(A_T C_e) \quad (11)$$

Où

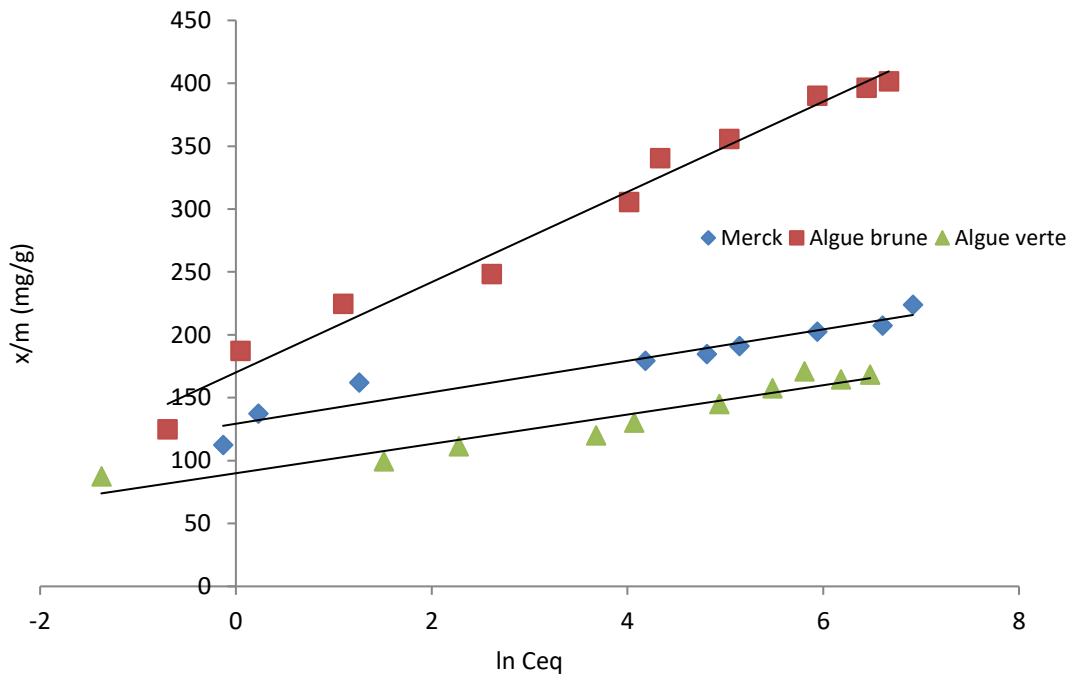
$b_T$  et  $A_T$  sont des constantes d'isotherme de Temkin,

$R$  : constante de gaz universel (8.314 K J/ mol),

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

$T$  : la température absolue

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption sont représentés sur la figure II.3



**Figure II.3.** Représentation linéaire du modèle de Temkin pour l'adsorption du vert de Malachite par les algues et le charbon actif de Merck

Les paramètres de Temkin sont regroupés dans le tableau I1.7. Selon les valeurs des coefficients de corrélation obtenues le modèle de Temkin s'adapte bien avec les isothermes d'adsorption obtenus.

**Tableau I1.7.** Paramètres de Temkin

	R <sup>2</sup>	B	lnA	A	X <sup>2</sup>	APE
CAB						
$q_e = B \ln A + B \ln C_{eq}$	0,98	35,87	4,74	114,43	7,56	5,1
$Q_e = B \ln A C_{eq}$	0,97	25,84	8,48	4833,5	43,78	12,41
CAV						
$q_e = B \ln A + B \ln C_{eq}$	0,91	11,66	7,71	2230,54	6,28	5,46
$Q_e = B \ln A C_{eq}$	0,92	11,689	7,69	2195,6	6,3	5,45
CAM						
$q_e = B \ln A + B \ln C_{eq}$	0,93	12,505	10,33	30638	10,30	6,80
$Q_e = B \ln A C_{eq}$	0,88	17,185	7,61	2019,6	29	13,35

#### II.5.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) (1947)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) [19,20] repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de recouvrement  $\theta$  [21].

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$q_e = q_m^{DR} e^{-\beta \varepsilon^2} \quad (12)$$

Avec  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ ,

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/L) ;

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

$q_m^{DR}$  : Capacité maximale d'adsorption selon D-R (mg/g) ;

$\beta$  : Coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ) ;

$\varepsilon$  : Potentiel de Polanyi [22].

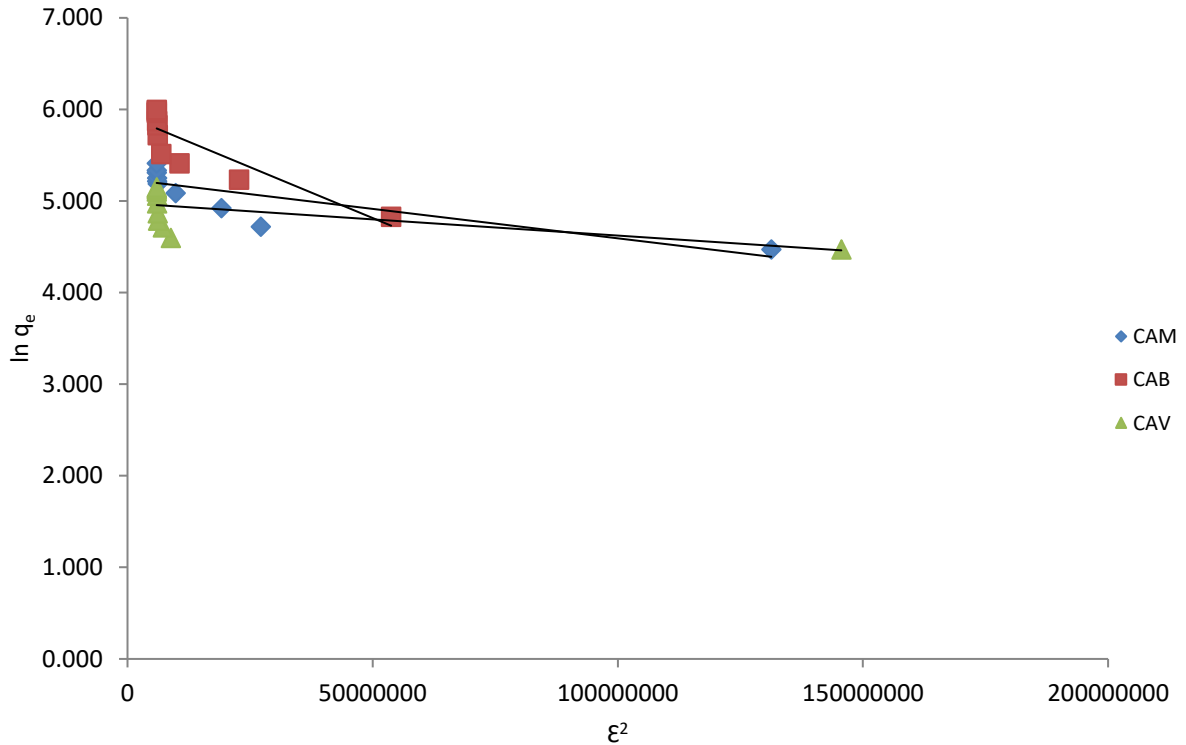
L'équation de D-R peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = \ln q_m^{DR} - \beta \varepsilon^2 \quad (13)$$

L'énergie d'adsorption  $E$  (KJ/ mol) est donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (14)$$

En traçant  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  on obtient des droites de pente  $-\beta$  est l'ordonné à l'origine  $\ln q_m^{DR}$ . L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est une parabole dans l'espace logarithmique ( $\log q_e$  vs  $\log C_e$ ). Elle représente bien les équilibres expérimentaux dans une plage de concentrations intermédiaires [23]. Les résultats expérimentaux des équilibres d'adsorption sont représentés dans la figure II.4.



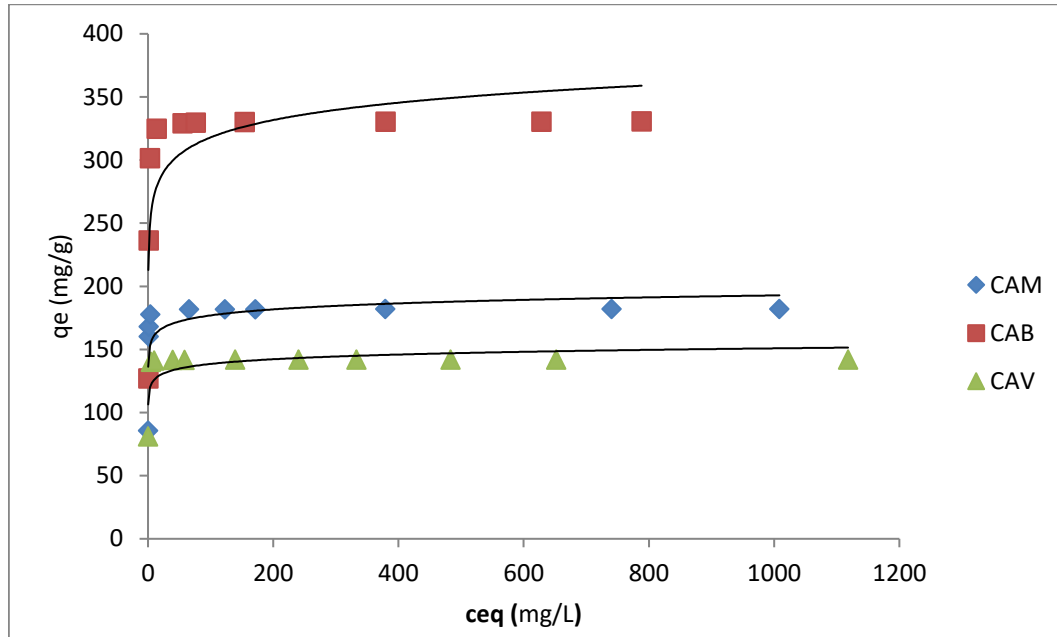
**Figure II.4.** Représentation linéaire du modèle de DR pour l'adsorption du vert de Malachite par les algues et le charbon actif de Merck

L'énergie d'adsorption donne une aide sur le type d'adsorption [24], si la valeur de  $E$  est entre 8- 16 KJ/mol, le processus d'adsorption est une chimisorption et si  $E < 8$  KJ/mol, il s'agit d'une physisorption. Les valeurs des paramètres du modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) sont regroupées dans le tableau I1.8.

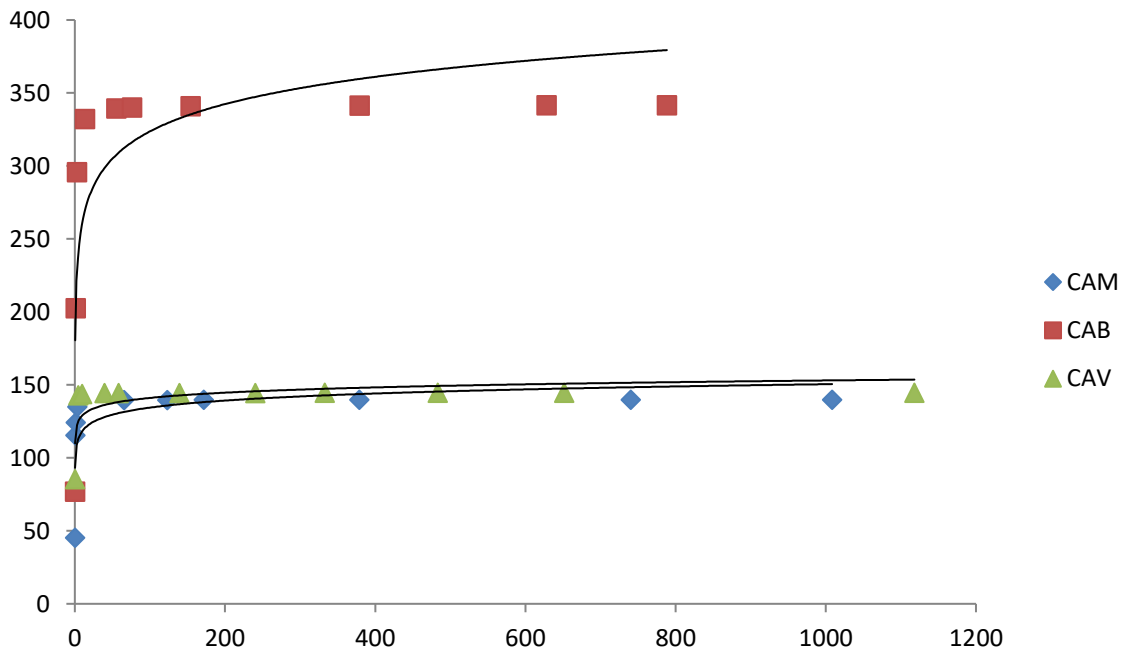
Les capacités d'adsorption maximales obtenues par le modèle de Dubinin Radushkevich (D-R) sont proches aux celles obtenues par le modèle de Langmuir I et les erreurs calculées pour ce modèle sont faibles.

**Tableau II.8.** Paramètres du modèle Dubinin-Radushkevich (D-R)

	$R^2$	$q_m$	$\beta$	E (kj/mol)/	$X^2$	APE
CAB						
$q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	0,77	372,41	$2.10^{-8}$	5	90,9	16,05
$Q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$	0,70	411,76	$3,12.10^{-8}$	4,003	99,7	16,86
CAV						
$q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	0,38	145,47	$4.10^{-9}$	1,118	45,9	16,23
$Q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$	0,33	147,75	$3,76.10^{-9}$	1,153	44,44	15,76
CAM						
$q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	0,70	188,67	$6.10^{-9}$	9,128	47,3	14,33
$Q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$	0,67	197,42	$9.10^{-9}$	7,453	41,6	14,24



**Figure II.5.** Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VM par l'équation de Dubinin-Rudshkevich mode linéaire



**Figure II.6.** Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VM par l'équation de Dubinin-Rudshkevich mode non linéaire

### II.5.5. Modèle de Redlich et Peterson

L'isotherme de Redlich-Peterson est une isotherme empirique intégrant trois paramètres. Il combine des éléments des équations de Langmuir et de Freundlich ; par conséquent, le mécanisme de l'adsorption est un mélange et ne suit pas la monocouche idéale l'adsorption [25]. Ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations [26, 27, 28].

Il est défini par l'expression suivante

$$q_e = \frac{q_m k_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (15)$$

Avec :

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

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

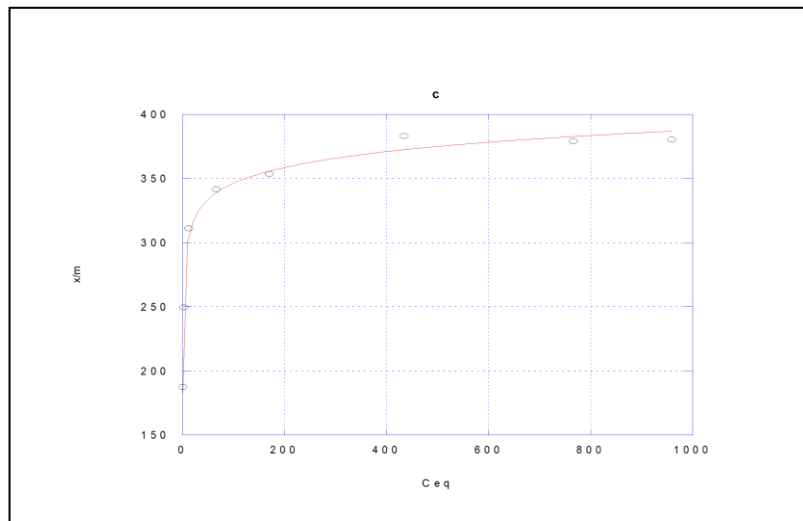
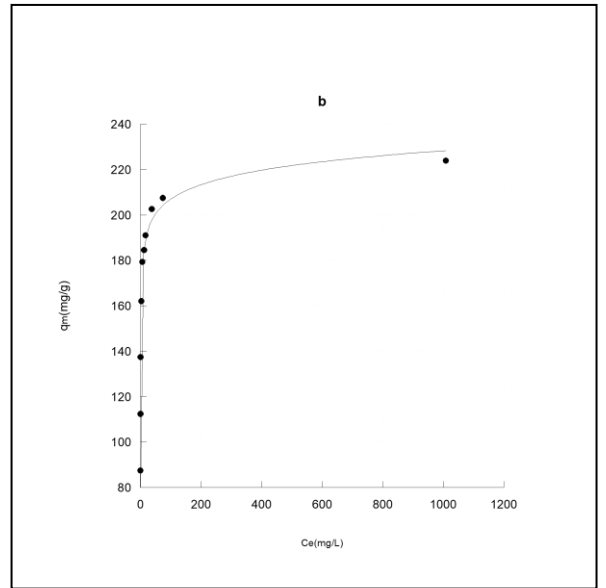
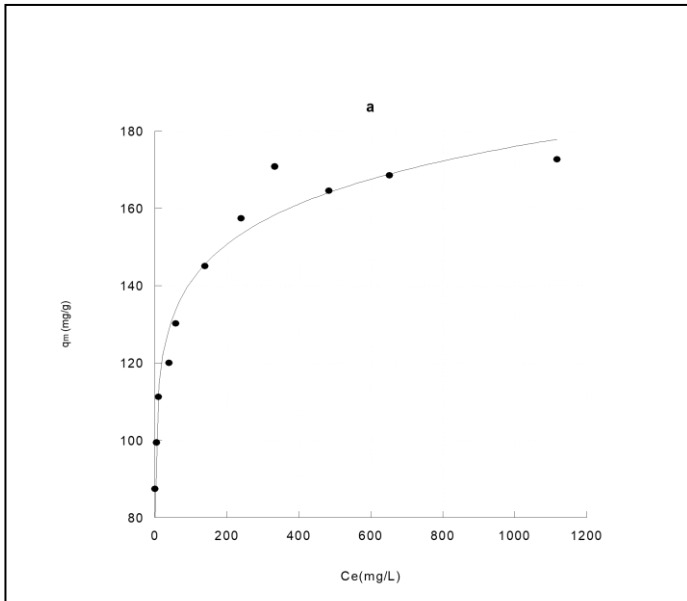
$k_{RP}$ ,  $a_{RP}$  et  $\beta$  paramètres de l'équation de Redlich et Peterson avec  $\beta$  paramètres d'hétérogénéité, compris entre 0 et 1 [29].

Les valeurs des paramètres du modèle de Redlich et Peterson sont regroupées dans le tableau II.9

D'après les résultats obtenus on remarque que le modèle de Redlich-Peterson représente bien les équilibres d'adsorption isothermes du VM par CAB et CAM avec des coefficients de corrélation supérieur de 0,98 et quantités maximales d'adsorption calculés par ce modèle sont proches aux valeurs trouvées par le modèle de Langmuir I.

**Tableau II.9.** Paramètres du modèle Redlich et Peterson

	$R^2$	$q_m$	$K_{RP}$	$a_{RP}$	$\beta$	$X^2$	APE
CAB							
$Q_e = \frac{q_m k_{RP} C_{eq}}{1 + a_{RP} C_{eq}^\beta}$	0,99	418,11	1,80	2,67	0,95	31,96	10,22
CAM							
$Q_e = \frac{q_m k_{RP} C_{eq}}{1 + a_{RP} C_{eq}^\beta}$	0,98	178,53	2,97	3,08	0,96	12,5	7,92
CAV							
$Q_e = \frac{q_m k_{RP} C_{eq}}{1 + a_{RP} C_{eq}^\beta}$							



**Figure II.7.** Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du VM par l'équation de Redlich et Peterson (a) pour CAV,(b) pour CM et(c) pour CAB.

### CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier l'application des charbons actifs préparés au laboratoire SEA2M à partir des algues marines dans l'élimination d'un colorants cationique qui est le vert de malachite.

L'application du processus d'adsorption dans le domaine de traitement des eaux de rejets constitue une technologie intéressante et fait l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années.

Les isothermes d'adsorption du vert de malachite sur les charbons actifs préparés ont été établies, cette étude a montré que les charbons actifs issus des algues sont capables d'adsorber efficacement ce colorant, la meilleure capacité d'adsorption du Vert de Malachite a été trouvée pour l'algue brune 400 (mg/g).

Les résultats obtenus des isothermes d'adsorption étudiés sont adoptés à plusieurs modèles des isothermes, les modèles à deux paramètres tels que le modèle de Freundlich, Langmuir, Temkin, et Dubinin-Radushkevich (D-R), et le modèle à trois paramètres le modèle de Redlich et Peterson

Deux fonctions d'erreurs Chi Square et APE sont utilisées pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec les résultats expérimentaux.

L'analyse des résultats montre que les modèles de Langmuir et Freundlich concluent que l'adsorption est favorable, Langmuir I est la forme linéaire de l'équation la plus adaptée avec des coefficients de corrélation très bons dans tous les cas ( $R^2 > 0,95$ ) pour les trois charbons étudiés,

Le modèle de Redlich-Peterson représente bien les équilibres d'adsorption isothermes du VM par CAB et CAM avec des coefficients de corrélation supérieures de 0,98 et quantités maximales d'adsorptions calculées par ce modèle sont proches aux valeurs trouvées par le modèle de Langmuir I et les erreurs calculées sont faibles

- [1] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, « The study of the effect of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. Dyes Pigments », 2002, 54, 67-78.
- [2] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [3] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25 (1991) 499-528.
- [4] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880-1886
- [5] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427
- [6] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Bioresource Technology 99 (2008) 6214–6222
- [7] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005
- [8] Julien Reungoat Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zeolites et oxydation par l'ozone .Application au traitement d'effluent aqueux industriels Ph.D. These, Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP, UMR 5504 CNRS/UMR 792 INRA/INSA Toulouse) Ecole doctorale Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)(2007)
- [9] Slejko, F.L. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York 1985.
- [10] Suzuki, M. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam 1990.
- [11] S. Attouti ; Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants ; thèse de doctorat, (2015).
- [12] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Vert\\_malachite](http://fr.wikipedia.org/wiki/Vert_malachite)
- [13] M. C. Ncibi 'Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis' Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 207–212.
- [14] S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, N.K. Kanellopoulos 'Prediction of binary adsorption isotherms of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> on calcium alginate beads from single adsorption data' Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 1347–1354.
- [15] John U. K. Oubagaranadin, Z. V. P. Murthy and P. S. Rao 'Applicability of Threeparameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon' Indian Chemical Engineer 49 (2007) 196-204.

- [16] B. Subramanyam; A. Das 'Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil' *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 6 (2009) 633-640.
- [17] F. AL MARDINI 'Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles' thèse de doctorat, école supérieure d'ingénieurs de Poitiers, 2008.
- [18] Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa , Jaime Romero-González , Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007) 488–492.
- [19] E. Eren, Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 159 (2008) 235-244.
- [20]: S. Bekkouche 'Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO<sub>2</sub> P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons. Thèse de doctorat (2012)
- [21] V. Brezová, A. Blažková, E. Borošová, M. Čeppan, R. Fiala 'The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions' *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 198 (1995) 109-116.
- [22] M. R. Prairie, B. M. Stange, *AIChE Symp. Ser.* 89 (1993) 460-465
- [23] E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Doménech, J. Casado, 'Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectroFenton processes' *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1998) 31-42.