

	الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية	
	People's Democratic Republic of Algeria	
	وزارة التعليم العالي والبحث العلمي	
	Ministry of Higher Education and Scientific Research	
	جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم	
	Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem	
	كلية العلوم والتكنولوجيا	
	Faculty of Sciences and Technology	
قسم هندسة الطرائق	Department of Process Engineering	

N° d'ordre : M2...../GP/2025

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

**Filière: Génie des Procédés**

**Spécialité :Génie des Procédés de l'Environnement**

### Thème

**Étude thermodynamique et cinétique de l'adsorption des  
polluants organiques sur Charbon Actif**

Présenté par :

1-HAIDRA Chahrazed

2-LARBI Souhila

Soutenu le 18/09/2025 devant le jury composé de :

Président(e) :	MEKIBES Zohra	Maitre de Conférences "B"	Université de Mostaganem
Examineurs:	DOUARA Nadia	Maitre de Conférences "A"	Université de Mostaganem
Encadrant (e) :	BENZEKRI BENALLOU Mokhtar	Maitre de Conférences "A"	Université de Mostaganem
Co-Encadrant(e) :	KHALILI Khadidja	Doctorante	Université de Mostaganem

Année universitaire 2024 / 2025

# Dédicaces

J'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie À :

À **ma mère**: tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence. La source de tendresse, aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner.

À **mon père Charef**: Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien-être, et qui m'a toujours encouragée et donné envie d'aller plus loin.

À ma très chère sœur et à mes très chers frères.

À ma binôme Souhila et à mon amie Imane Ladjel.

À toute la famille **Haidra**.



**Chahrazed**



# Dédicaces

C'est grâce à Dieu « الله » le tout puissant m'a donné le courage et la volonté pour achever mon travail que je dédie :

À mes chers parents, qui m'ont doté d'une éducation digne.

À mon père «**Tahar**» qui m'a donné confiance, je suis fier de toi, tu es mon seul héros et le meilleur père au monde.

À ma mère, pour ton amour, tes sacrifices, et tes sacrifices durant toutes mes années d'études

Que Dieu puissant vous protège, et vous accorde santé, bonheur et longue vie pour vous puissiez assister à d'autres succès.

À mes sœurs, À ma binôme Chahrazed.



**Souhila**



# Remerciements

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Nos remerciements les plus sincères s'adressent à M<sup>me</sup> MEKIBES Zohra, Maître de Conférences « B » à l'Université de Mostaganem, Présidente du jury, pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidant cette soutenance.

Nous adressons également nos vifs remerciements à M<sup>me</sup> DOUARA Nadia, Maître de Conférences « A » à l'Université de Mostaganem, qui a bien voulu examiner ce mémoire avec toute l'attention et la rigueur scientifique nécessaires.

Nos remerciements les plus profonds vont à notre encadrant, Mr. BENZEKRI BENALLOU Mokhtar, Maître de Conférences « A » à l'Université de Mostaganem, pour son encadrement scientifique, ses conseils avisés et son accompagnement constant tout au long de ce projet. Nous exprimons également notre reconnaissance à notre co-encadrante, M<sup>lle</sup> KHALILI Khadidja, Doctorante à l'Université de Mostaganem, pour son aide précieuse, son suivi et ses orientations méthodologiques.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire SEA2M de l'Université de Mostaganem, dont le professionnalisme, la disponibilité et le cadre scientifique enrichissant ont grandement favorisé l'aboutissement de ce travail.

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : L'adsorption physique .....	4
<b>Figure II.2</b> : La structure de charbon actif .....	11
<b>Figure II.3</b> : Une feuille de graphène .....	12
<b>Figure II.4</b> : Les substances colorantes d'origine alimentaire et industrielle .....	15
<b>Figure III.1</b> : Spectrophotométrie UV-Visible .....	16
<b>Figure III.2</b> : Structure chimique de l'acide rouge 14 .....	17
<b>Figure III.3</b> : Structure chimique du Vert Malachite (sel d'oxalate) .....	18
<b>Figure III.4</b> : Effet de la dose pour l'Acide Rouge 14 et le Vert de Malachite .....	20
<b>Figure III.5</b> : Effet du pH pour l'acide Rouge 14 et le Vert de Malachite .....	21
<b>Figure III.6</b> : L'effet du temps de contact sur l'adsorption d'AR14 et du VM .....	22
<b>Figure III.7</b> : Isotherme d'adsorption des colorants sur charbon actif .....	23
<b>Figure III.8</b> : Modèle de Langmuir pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite .....	24
<b>Figure III.9</b> : Modèle de Freundlich pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite .....	24
<b>Figure III.10</b> : Modèle de Temkin pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite .....	25
<b>Figure III.11</b> : Le modèle cinétique pseudo-premier ordre pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite sur charbon actif .....	27
<b>Figure III.12</b> : Le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite sur charbon actif .....	27
<b>Figure III.13</b> : Le modèle cinétique diffusion intra-particulaire pour l'adsorption d'acide rouge 14 sur charbon actif .....	28
<b>Figure III.14</b> : Le modèle cinétique diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du vert de malachite sur charbon actif .....	28
<b>Figure III.15</b> : Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1000/T)$ pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite sur charbon actif .....	30

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1:</b> Distribution de la taille des pores selon L'IUPAC .....	13
<b>Tableau II.2 :</b> Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants .....	14
<b>Tableau III.1 :</b> Résultats obtenus des isothermes d'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite pour le modèle de Freundlich, de Langmuir et de Temkin.....	25
<b>Tableau III.2 :</b> Résultats obtenues de la cinétique d'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite sur charbon actif.....	29
<b>Tableau III.3 :</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'acide rouge 14 et du vert de malachite sur charbon actif.....	30

## Résumé

Ce mémoire porte sur l'étude expérimentale de l'adsorption de deux colorants organiques, l'Acide Rouge 14 (AR14) et le Vert de Malachite (VM), sur un charbon actif enrichi en nanoparticules. L'influence de paramètres opératoires tels que le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH et la température a été évaluée afin d'optimiser l'efficacité de décoloration. L'analyse cinétique, appuyée sur les modèles du pseudo-premier ordre, du pseudo-deuxième ordre et de la diffusion intra-particulaire, a mis en évidence que le processus est majoritairement contrôlé par la chimisorption. Les études thermodynamiques ont révélé que l'adsorption est spontanée ( $\Delta G < 0$ ) et endothermique ( $\Delta H > 0$ ). Les isothermes expérimentaux ont été ajustés aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les résultats montrent que l'AR14 s'accorde le mieux au modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,9940$  ;  $q_m = 11,8$  mg/g), traduisant une adsorption homogène et limitée, tandis que le VM suit davantage le modèle de Freundlich ( $R^2 = 0,9875$  ;  $n = 1,682$ ), révélant une adsorption favorable sur une surface hétérogène, avec une capacité élevée ( $q_m = 353,1$  mg/g). Ces résultats confirment le potentiel du charbon actif enrichi comme matériau efficace pour l'élimination de polluants organiques en milieu aqueux.

**Mots-clés :** Adsorption ; Charbon actif ; Nanoparticules ; Isothermes ; Polluants organiques ; Traitement des eaux.

## Abstract

This dissertation presents the experimental study of the adsorption of two organic dyes, Acid Red 14 (AR14) and Malachite Green (VM), onto activated carbon enriched with nanoparticles. The influence of operational parameters such as contact time, adsorbent dose, pH, and temperature was evaluated in order to optimize the decolorization efficiency. Kinetic analysis, based on pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intra-particle diffusion models,

demonstrated that the process is predominantly controlled by chemisorption. Thermodynamic studies revealed that the adsorption is spontaneous ( $\Delta G < 0$ ) and endothermic ( $\Delta H > 0$ ). The experimental isotherms were fitted to the Langmuir, Freundlich, and Temkin models. The results indicated that AR14 follows the Langmuir model ( $R^2 = 0.9940$ ;  $q_m = 11.8$  mg/g), suggesting a homogeneous and limited monolayer adsorption, while VM fits better with the Freundlich model ( $R^2 = 0.9875$ ;  $n = 1.682$ ), highlighting a favorable adsorption on a heterogeneous surface with high capacity ( $q_m = 353.1$  mg/g). These findings confirm the potential of nanoparticle-enriched activated carbon as an efficient material for the removal of organic pollutants from aqueous media.

**Keywords:** Adsorption ; Activated carbon; Nanoparticles; Isotherms; Organic pollutants; Water treatment.

## المخلص

يتناول هذا البحث دراسة تجريبية لامتناس صبغتين عضويتين، حمض الأحمر 14 (AR14) والأخضر المالاكيت (VM)، على فحم نشط مدعم بجسيمات نانوية. تم تقييم تأثير بعض العوامل التشغيلية مثل زمن التلامس، وجرعة الماص، ودرجة الحموضة، ودرجة الحرارة، بهدف تحسين كفاءة إزالة اللون. أظهرت الدراسة الحركية، بالاعتماد على نماذج الرتبة الأولى الكاذبة، والرتبة الثانية الكاذبة، والانتشار داخل الجسيمات، أن العملية تهيمن عليها كيميائياً الامتزاز. كما بينت الدراسة الترموديناميكية أن الامتزاز تلقائي ( $\Delta G < 0$ ) و ماص للحرارة ( $\Delta H > 0$ ) وتمت مطابقة النتائج مع نماذج لانغموير، فروندلشوتيمكين. وقد أظهرت النتائج أن الامتزاز بالنسبة لحمض الأحمر 14 يتوافق مع نموذج لانغموير  $q_m = 11.8$  mg/g؛ ( $R^2 = 0.9940$ )؛ مما يشير إلى امتزاز محدود ومتجانس في طبقة واحدة، بينما يتبع الأخضر المالاكيت نموذج فروندلش بشكل أفضل ( $R^2 = 0.9875$ )؛ ( $n = 1.682$ )، مما يدل على امتزاز ملائم على سطح غير متجانس وبسعة عالية ( $q_m = 353.1$  mg/g) وتؤكد هذه النتائج فعالية الفحم النشط المدعم بالجسيمات النانوية كمادة واعدة لإزالة الملوثات العضوية من الوسط المائي.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز؛ الفحم النشط؛ الجسيمات النانوية؛ متساويات الامتزاز؛ الملوثات العضوية؛ معالجة المياه.



# Table des matières

Dédicaces.....	<i>i</i>
Remerciements .....	<i>iii</i>
Liste des figures.....	<i>iv</i>
Liste des tableaux .....	<i>v</i>
Résumé .....	<i>vi</i>
<b>Introduction Générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur l'adsorption</b> .....	<b>3</b>
I.1. Définition de l'adsorption .....	3
I.2. Importance d'adsorption .....	3
I.3. Les type d'adsorption (physique et chimique) .....	3
I.3.1. L'adsorption chimique .....	4
I.3.2. L'adsorption physique .....	4
I.4. Facteurs influençant sur l'adsorption .....	4
I.5. Modèles mathématiques appliqués aux isothermes d'adsorption .....	5
I.5.1 Isotherme de Langmuir .....	5
I.5.2. Isotherme de Freundlich.....	6
I.5.3. Isotherme de Temkin .....	7
I.6. Cinétique de l'adsorption .....	8
I.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre .....	8
I.6.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre.....	8
I.6.3. Modèle de diffusion intra-particules .....	9
I.7. Thermodynamique de l'adsorption .....	9
<b>Chapitre II : Adsorbant et adsorbant</b> .....	<b>11</b>
II.1. Définition Charbon actif .....	11
II.2. Caractéristiques des charbons actifs .....	11
II.2.1. Origine .....	11
II.2.2. Structure interne du charbon actif.....	12

II.2.3. Propriétés physiques .....	12
II.2.4. Propriétés chimiques .....	14
II.3. Généralités sur colorant .....	14
<b>Chapitre III: Partie expérimentale</b> .....	16
III.1. Matériels et appareillages .....	16
III.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible .....	16
III.1.2. Produits utilisés .....	17
III.1.2.1. Colorant acide rouge 14 .....	17
III.2.2. Colorant Vert de Malachite .....	18
III.3. Optimisation des paramètres d'adsorption .....	19
III.3.1. Effet de la dose de l'adsorbant .....	19
III.3.2. Effet du pH .....	20
III.3.3. Effet du temps de contact .....	21
III.3.4. Isothermes d'adsorption .....	22
III.3.5. Cinétique de l'adsorption .....	26
III.3.6. Thermodynamique .....	30
<b>Conclusion générale</b> .....	32
<b>Bibliographie</b> .....	33

## Introduction Générale

L'eau constitue le principal élément de tout organisme vivant et demeure indispensable au développement socio-économique. Sa disponibilité et sa qualité sont aujourd'hui menacées par les changements climatiques et les activités anthropiques, notamment industrielles et agricoles, ce qui représente un défi environnemental majeur [1]. Parmi les sources de pollution les plus préoccupantes figurent les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie textile, tels que l'acide rouge 14 et le Vert Malachite, qui sont fréquemment rejetés dans les milieux aquatiques sans traitement adéquat. Leur persistance chimique, leur stabilité à la lumière et leur toxicité perturbent les écosystèmes et dégradent la qualité de l'eau, la rendant parfois impropre à la vie aquatique [2]. Face à ce problème, diverses méthodes de traitement des eaux usées ont été développées, notamment la coagulation-floculation, l'oxydation chimique et la biodégradation. Cependant, l'adsorption se distingue par sa simplicité de mise en œuvre, son efficacité et son faible coût, tout en offrant une large applicabilité à différents types de contaminants [3]. Le charbon actif, grâce à sa grande surface spécifique et sa structure poreuse, est l'adsorbant le plus couramment employé dans le traitement des eaux. Néanmoins, ses performances peuvent être limitées, ce qui a conduit à explorer diverses modifications physico-chimiques visant à améliorer sa capacité adsorbant [1].

La présente étude s'articule autour de trois chapitres distincts :

Le premier chapitre est consacré aux aspects généraux de l'adsorption, en présentant ses principes, mécanismes et applications.

Le deuxième chapitre traite du charbon actif et des colorants, en mettant en évidence leurs propriétés et leur rôle dans les procédés d'adsorption.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude expérimentale de l'adsorption de l'Acide Rouge 14 et du Vert de Malachite sur un charbon actif enrichi en nanoparticules. L'analyse paramétrique a permis d'examiner l'effet de plusieurs facteurs - temps de contact, dose d'adsorbant, pH et température - sur le pouvoir décolorant. Ce chapitre inclut également les études cinétiques et

thermodynamiques, ainsi que l'ajustement des isothermes d'adsorption aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les performances d'adsorption des deux colorants ont été évaluées en système batch (discontinu).

## **Chapitre I : Généralités sur l'adsorption**

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

L'adsorption est un processus de surface qui entraîne le transfert de molécules d'un fluide vers une surface solide. Ce processus peut se produire par des forces physiques ou des liaisons chimiques. Elle est généralement réversible (le processus inverse est appelé désorption) ; cela peut entraîner non seulement la réduction d'une substance mais aussi sa libération. Dans la plupart des cas, le processus est décrit à l'équilibre par des équations qui quantifient la quantité d'espèces attachées à la surface en fonction de sa concentration dans le fluide. Ces équations sont appelées isothermes (les plus connues sont Langmuir et Freundlich) [1].

L'adsorption est une méthode de traitement physico-chimique pratique pour l'élimination des polluants des eaux polluées, mais la technique utilisée dépend de la nature du polluant. Les procédés d'adsorption sont privilégiés en raison de leur facilité d'application, de leur rentabilité et de leur capacité à éliminer les polluants organiques et inorganiques [2].

Il existe deux applications principales de la technologie d'adsorption :

- Récupérer des solvants industriels précieux.
- Éliminer les composés organiques, tels que les composés toxiques.

L'adsorption est une technologie de récupération de solvants la plus utilisée et est également utilisée pour le contrôle des odeurs [3].

### **I.2. Importance d'adsorption**

L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules ou des ions dans une phase fluide (gaz ou liquide) sont attirés et retenus à la surface d'une phase solide (adsorbant). L'adsorption est différente de l'absorption, qui est la pénétration d'un fluide dans un solide. L'adsorption est un phénomène de surface où la quantité d'adsorbat (substance adsorbée) sur la surface adsorbant est déterminée par l'équilibre entre les taux d'adsorption et de désorption (le processus inverse) [4].

### **I.3. Les type d'adsorption (physique vs chimique)**

L'adsorption peut être divisée en deux types adsorption physique et chimique :

#### **I.3.1. L'adsorption chimique**

L'adsorption chimique, aussi appelée chimisorption, implique des liaisons plus fortes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules de soluté et la surface active de l'adsorbant. Dans la plupart des cas, les molécules adsorbées subissent une modification de leur structure chimique [5].

La chimisorption met en jeu un transfert d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui conduit à la formation d'un composé chimique à la surface du solide. Ce phénomène se produit généralement à température élevée et s'accompagne d'une enthalpie d'adsorption importante [6].

### I.3.2. L'adsorption physique

L'adsorption physique, ou physisorption, est un processus basé sur des interactions physiques faibles entre les molécules, telles que les forces de van der Waals ou encore les interactions électrostatiques de polarisation. Ce type d'adsorption est en général réversible, non spécifique, rapide, et souvent limité par la diffusion des espèces.

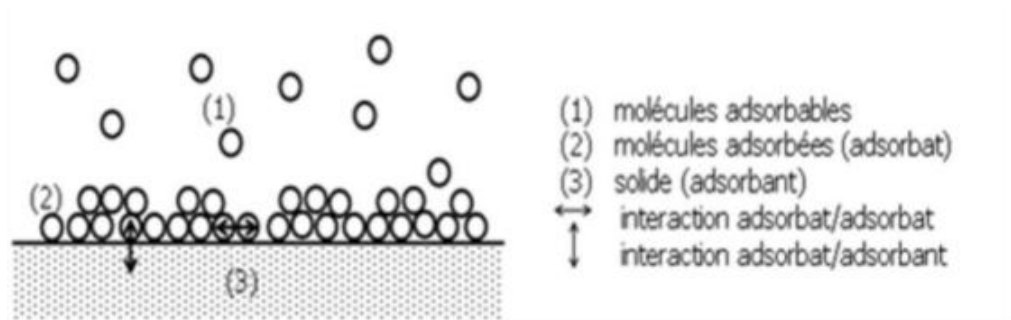


Figure I.1 : L'adsorption physique

L'intensité des interactions dans le cas de l'adsorption physique est généralement faible, avec une énergie d'adsorption comprise entre 5 et 40 kJ/mol. Ce mécanisme est favorisé à basse température et peut se produire en mono ou multicouche [7].

### I.4. Facteurs influençant sur l'adsorption

- **Surface Spécifique** : La surface spécifique d'un adsorbant représente la quantité de surface disponible pour que les molécules d'adsorbat puissent s'y fixer. Plus cette

surface est grande, plus le nombre de sites d'adsorption disponibles augmente, ce qui améliore la capacité d'adsorption [8].

- **Porosité :** La porosité fait référence à la présence et à la distribution des pores dans l'adsorbant. Ces pores, selon leur taille (micropores, mésopores, macropores), influencent directement l'accès des molécules adsorbées aux sites actifs, et donc l'efficacité globale de l'adsorption [9].
- **Nature de l'adsorbat :** Les caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbat, telles que sa polarité, sa taille moléculaire et sa solubilité, jouent un rôle déterminant dans la manière dont il interagit avec la surface de l'adsorbant [10].
- **Polarité :** La polarité des molécules d'adsorbat influence leur affinité pour la surface de l'adsorbant. Les interactions entre dipôles et les forces de Van der Waals sont essentielles pour comprendre le processus d'adsorption [11].
- **Température :** La température affecte les phénomènes d'adsorption. En général, une hausse de température tend à réduire la quantité d'adsorbat fixée, car le processus d'adsorption est souvent exothermique, mais certains cas spécifiques peuvent présenter un comportement différent [12].
- **pH :** Le pH du milieu modifie la charge de surface de l'adsorbant ainsi que l'état ionique de l'adsorbat. Ces modifications influencent directement l'efficacité et la nature des interactions d'adsorption [13].

## **I.5. Modèles mathématiques appliqués aux isothermes d'adsorption :**

### **I.5.1 Isotherme de Langmuir**

Ce modèle repose sur l'hypothèse que l'adsorption se produit sur une surface homogène, avec des sites d'adsorption énergétiquement équivalents, menant à la formation d'une monocouche d'adsorbat [14].

Il est principalement utilisé pour décrire des processus d'adsorption de nature chimique. L'équation de Langmuir peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \times K_L}{1 + (K_L \times C_e)} \dots \dots \dots (I. 1)$$

Où :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$x$  : quantité totale de soluté adsorbée à l'équilibre (mg) ;

$m$  : masse de l'adsorbant (g) ;

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption par gramme d'adsorbant, correspondant à une monocouche (mg/g) ;

$K_L$ : constante de Langmuir liée à l'affinité de l'adsorbant (L/mg) ;

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

L'équation de Langmuir peut être linéarisée afin de déterminer la capacité maximale  $b$  et la constante de Langmuir  $K_L$ :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_L} \dots \dots \dots (I.2)$$

La courbe représentant ( $C_e/q_e$ ) en fonction de  $C_e$  est une droite dont la pente est égale à  $(1/b)$  et l'ordonnée à l'origine vaut  $(1/(K_L \times b))$  [15].

### **I.5.2. Isotherme de Freundlich**

Ce modèle empirique s'applique aux surfaces hétérogènes et décrit une adsorption se produisant en plusieurs couches.

Il est particulièrement adapté aux processus d'adsorption de type physique.

L'équation associée à l'isotherme de Freundlich est :

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (I.3)$$

Où :

$K_F$  et  $n$  sont les constantes du modèle de Freundlich.

$K_F$  fournit une estimation approximative de la capacité d'adsorption de l'adsorbant : plus sa valeur est élevée, plus la capacité d'adsorption est importante.

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} (\ln C_e) \dots \dots \dots (I. 4)$$

Avec :

$K_F$  : constante de Freundlich  $[(\text{mg/g})(\text{mg/L})^n]$ , représentant le pouvoir adsorbant du solide ; une augmentation de  $K_F$  reflète une meilleure capacité d'adsorption.

$1/n$  : indicateur de l'intensité ou de la favorabilité de l'adsorption. Où reflète l'intensité de l'adsorption ou l'hétérogénéité de la surface [16].

### I.5.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin intègre l'effet des interactions adsorbat-adsorbant, en supposant que la chaleur d'adsorption diminue de façon linéaire avec la couverture de surface.

La relation mathématique est exprimée par :

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} \times \ln(K_T \times C_e) \dots \dots \dots (I. 5)$$

La forme linéarisée de l'équation s'écrit comme suit :

$$q_e = B_T \ln(K_T) + B_T \ln(C_e) \dots \dots \dots (I. 6)$$

$$B_T = \frac{R \times T}{b_T} \dots \dots \dots (I. 7)$$

Où :

$R$  : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K) ;

$T$  : Température absolue (K) ;

$K_T$ : Constante d'équilibre associée à l'énergie de liaison maximale (L/mg) ;

$B_T$ : Constante en lien avec la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont déterminées à partir de la droite obtenue par la représentation graphique de :  $q_e = f(\ln C_e)$

Où est une constante liée à la chaleur d'adsorption, la constante d'équilibre de Temkin, et la concentration à l'équilibre [17].

## I.6. Cinétique de l'adsorption

Comprendre la cinétique d'adsorption est très important dans les procédés basés sur ce phénomène. Cela permet d'utiliser efficacement l'adsorbant, et de déterminer les paramètres à améliorer pour fabriquer ou optimiser un matériau adsorbant capable d'assurer une vitesse d'adsorption élevée [18]. Parmi les modèles cinétiques les plus connus, on peut citer :

### I.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre

En 1889, Lagergren a proposé un modèle cinétique appelé pseudo-premier ordre. Il est exprimé par l'équation suivante [19] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \dots \dots \dots (I.8)$$

Avec :

$k_1$ : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre ;

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ;

$q_e$ : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'équation (I.8) intégrée devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \times t \dots \dots \dots (I.9)$$

Si le processus suit ce modèle, le graphique de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps donne une droite dont la pente est  $k_1$  et l'ordonnée à l'origine est  $\ln(q_e)$ .

### I.6.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre

Ce modèle suppose que l'adsorption implique un phénomène chimique, comme un échange d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant [21].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (I.10)$$

Avec :

$k_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre ;

$q_t$ : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ;

$q_e$ : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'équation intégrée donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \dots \dots \dots (I. 11)$$

### I.6.3. Modèle de diffusion intra-particules

Le modèle de diffusion intra-particulaire, proposé par Weber et Morris, est utilisé pour analyser les mécanismes cinétiques de l'adsorption et identifier l'étape limitante du transfert de masse. Il repose sur l'équation :

$$q_t = k_{id} \times t^{1/2} + C \dots \dots \dots (I. 12)$$

Où :  $q_t$  est la quantité adsorbée à l'instant  $t$ ,  $k_{id}$  la constante de diffusion intra-particulaire et  $C$  une constante liée à l'effet de la couche limite externe.

### I.7. Thermodynamique de l'adsorption

L'analyse thermodynamique du phénomène d'adsorption permet d'appréhender sa nature, sa spontanéité ainsi que les interactions entre l'adsorbant et les molécules adsorbées.

- a. **Paramètres thermodynamiques :** L'analyse thermodynamique de l'adsorption offre une meilleure compréhension de la nature du phénomène, de son caractère spontané ainsi que des interactions établies entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbées.

Les paramètres thermodynamiques essentiels sont les suivants :

L'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) : elle renseigne sur le caractère exothermique ou endothermique de l'adsorption.

L'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) : elle traduit la variation de désordre dans le système au cours du processus d'adsorption.

L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) : elle permet d'évaluer la spontanéité de l'adsorption [21].

L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) peut être calculée à l'aide de l'équation de Gibbs suivante :

$$\Delta G = -R \times T \times \ln(K_d) \dots \dots \dots (I.13)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \dots \dots \dots (I.14)$$

Où :

R représente la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K) ;

$K_d$  est le coefficient de distribution à une température donnée T (exprimée en Kelvin).

Des valeurs négatives de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) révèlent que le processus d'adsorption est naturellement spontané, tandis qu'une valeur positive de  $\Delta G$  reflète un mécanisme non spontané, dans ce cas, la réaction est considérée comme défavorable.

L'enthalpie de réaction ( $\Delta H$ ) ainsi que l'entropie ( $\Delta S$ ) peuvent être déterminées grâce à la pente et à l'ordonnée à l'origine de la relation de Van't Hoff suivante :

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta H}{R \times T} + \frac{\Delta S}{R} \dots \dots \dots (I.15)$$

L'enthalpie  $\Delta H$  prend une valeur positive dans les réactions endothermiques et négative dans les réactions exothermiques. La variation d'entropie ( $\Delta S$ ) reflète le degré de désordre des composants au sein d'un système thermodynamique.

Des valeurs positives ou négatives de  $\Delta S$  traduisent respectivement une augmentation ou une réduction du désordre à l'interface solide-liquide au cours du phénomène d'adsorption [22].

## Chapitre II : Adsorbat et adsorbant

### II.1. Définition Charbon actif

Le charbon actif (CA) est un matériau riche en carbone, possédant une porosité élevée et une grande capacité d'adsorption. Il est obtenu à partir de matières premières telles que le bois, les coques de noix de coco, le charbon, les cônes, etc. Le CA est couramment employé comme adsorbant dans de nombreux secteurs industriels afin d'éliminer divers contaminants présents dans l'eau et l'air. Issu de résidus agricoles et de déchets organiques, le CA constitue une alternative efficace, durable et moins coûteuse aux sources traditionnelles non renouvelables [23].



Figure II.2 : La structure de charbon actif

### II.2. Caractéristiques des charbons actifs

#### II.2.1. Origine

La production du charbon actif commence inévitablement par l'identification et la sélection de la matière première. Ces dernières peuvent être issues d'une large variété de matériaux d'origine végétale, animale ou minérale.

- **Source végétale :**

De nombreux produits d'origine végétale peuvent être utilisés dans la fabrication du charbon actif, sous différentes formes :

Résidus agricoles non valorisables : noyaux de fruits, coques de noix de coco, bagasse de canne à sucre, coques de graines de flamboyant, coques de palmiste, etc.

Paille et enveloppes de céréales : issues du blé ou du riz.

Bois sous forme de copeaux ou de sciure : provenant du chêne, de l'eucalyptus, ou du lignite [24].

- **Source animale :**

Les charbons activés peuvent également être élaborés à partir d'os d'animaux, mais aussi à partir de leur sang ou, dans certains cas, de leur chair.

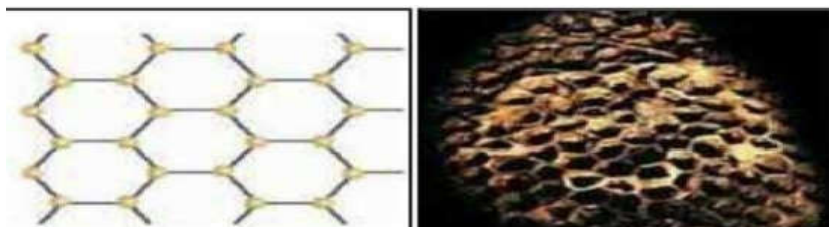
- **Source minérale :**

Les charbons actifs d'origine minérale sont principalement produits à partir de matériaux combustibles tels que la houille, le coke, ou encore la tourbe [25].

### II.2.2. Structure interne du charbon actif

La structure des charbons actifs est formée par un agencement aléatoire de plans d'atomes de carbone.

Ces atomes sont organisés en cycles aromatiques, constituant des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène possède une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone, semblable à celle d'un nid d'abeille [26].



**Figure II.3 :** Une feuille de graphène

### II.2.3. Propriétés physiques

- ✓ **Structure poreuse d'un charbon actif**

La structure d'un matériau solide est caractérisée principalement par deux paramètres essentiels : la porosité et la surface spécifique, cette dernière étant directement liée au volume des pores [27]. D'après la classification de l'IUPAC [28], la porosité se divise en trois catégories principales.

**Tableau II.1:** Distribution de la taille des pores selon L'IUPAC [29]

Dénomination	Diamètre (Å)
Marcopores	> 500
Mésopores	20 – 500
Micropores	< 20

### ✓ Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau adsorbant correspond à la surface totale accessible par unité de masse. Elle s'exprime généralement en  $m^2/g$ . Son évaluation repose, de manière conventionnelle, sur la mesure de la quantité adsorbée d'un adsorbat spécifique par l'adsorbant étudié [30].

Le tableau ci-dessous résume quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants.

**Tableau II.2 :** Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants[40]

Matériaux adsorbants	Surfaces spécifiques ( $m^2/g$ )
Alumine activée	200-400
Tamis moléculaires carbonés	300-600
Adsorbants à base de polymère	100-700
Zéolites	500-800
Gel de silice	600-800
Charbons actifs	400-2000

### ✓ Granulométrie

La taille des particules influence directement la vitesse du processus d'adsorption : plus les grains sont fins, plus le transfert de matière vers le centre des particules est rapide [41].

### ✓ Humidité et teneur en cendres

Ces deux critères sont essentiels dans le choix d'un charbon actif. À la réception, le taux d'humidité ne doit pas dépasser 5 %, tandis que la teneur en cendres doit rester inférieure à 10

%. Un dépassement de cette valeur peut entraîner une élévation du pH, favorisant ainsi la précipitation des carbonates présents dans l'eau sur le charbon, ce qui diminue son efficacité d'adsorption [42].

#### ✓ **Densité apparente**

Elle représente la masse de charbon actif par unité de volume, en incluant les espaces interstitiels d'air. Une densité apparente élevée est généralement associée à une meilleure qualité du matériau. Elle s'exprime en  $\text{kg/m}^3$  [43].

#### **II.2.4. Propriétés chimiques**

Les propriétés chimiques de surface d'un charbon actif dépendent largement de la nature et de la concentration des groupes oxygénés présents. Ces derniers déterminent en grande partie les caractéristiques acido-basiques de la surface, qui jouent un rôle fondamental dans les mécanismes d'adsorption [44].

On distingue deux grandes catégories de charbons actifs selon leur comportement acido-basique :

**Charbons de type L** : à caractère acide, avec des propriétés hydrophiles ;

**Charbons de type H** : à caractère basique, dotés d'une surface hydrophobe.

#### **II.3. Généralités sur colorant**

Les colorants sont des composés colorés, d'origine naturelle ou synthétique, capables de teinter durablement les fibres d'origine végétale ou animale. Lorsqu'ils sont appliqués sur un support dans des conditions adéquates, ils s'y fixent en lui conférant une teinte spécifique [45, 46].

Ces substances se distinguent par leur aptitude à absorber la lumière dans la zone du spectre visible (entre 400 et 700 nm). Elles varient selon leur structure chimique, qu'elle soit organique ou inorganique [47,48].

Dans le cadre de cette étude, deux colorants ont été utilisés : le Red 14 et le Vert Malachite, en tant que modèles représentatifs des polluants organiques présents dans les eaux usées.



**Figure II.4 :** Les substances colorantes d'origine alimentaire et industrielle

## Chapitre III:Partie expérimentale

Notre étude porte sur le processus d'adsorption de ces deux colorants organiques (acide rouge 14 et Vert Malachite) à partir de solutions aqueuses à l'aide de charbon actif en poudre (CAP).

Au cours de ce travail, nous avons examiné l'effet de plusieurs paramètres sur l'efficacité d'adsorption, notamment : le temps de contact, la concentration initiale des colorants, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la température.

Par la suite, une modélisation des résultats expérimentaux a été réalisée, suivie de l'étude des isothermes d'adsorption.

### III.1. Matériels et appareillages

#### III.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La quantification par spectrophotométrie UV-Visible requiert au préalable une expérience consistant à mesurer l'absorbance (ou densité optique, DO) d'une série de solutions de concentrations connues, appelées solutions étalons. Ces mesures permettent de tracer la courbe d'étalonnage, indispensable pour déterminer la concentration des solutions inconnues à partir de leurs absorbances.

Selon la loi de Lambert-Beer, l'absorption d'un faisceau lumineux monochromatique par un milieu homogène et isotrope est proportionnelle à la longueur du trajet optique et à la concentration de l'espèce absorbante (en solution) ou à sa pression partielle (en phase gazeuse).



**Figure III.1** : Spectrophotométrie UV-Visible

L'absorbance (A) d'une solution est définie comme suit :

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

Avec :

T : transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

$I, I_0$  : intensité du faisceau émergent et incident.

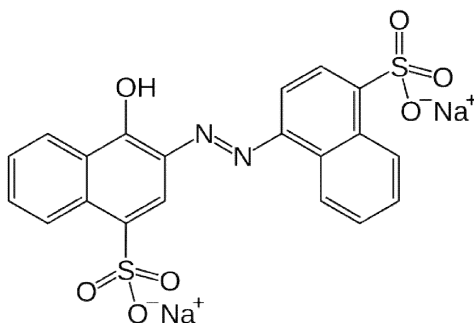
$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction.

$l$  : épaisseur de la cuve.

### III.1.2. Produits utilisés

#### III.1.2.1. Colorant acide rouge 14

L'azorubine, ou carmoisine, est un colorant azoïque ( $-N=N-$ ) de couleur rouge classé parmi les additifs alimentaires sous la désignation E122. Ce composé correspond chimiquement au sel disodique de l'acide 1-hydroxy-2-(4-sulfophénylazo)-4-naphtalènesulfonique (C.I. 14720, CAS 3567-69-9). La structure chimique de l'Acide rouge 14, dont la masse molaire est de  $502,42 \text{ g mol}^{-1}$  et la formule chimique  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$ , est présentée à la figure 1. Il se présente sous forme d'une poudre rouge, soluble dans l'eau ( $50 - 100 \text{ g L}^{-1}$  à  $19 \text{ }^\circ\text{C}$ ), et se



caractérise par une bonne stabilité dans une large gamme de pH (1–13).

**Figure III.2 :** Structure chimique de l'acide rouge 14

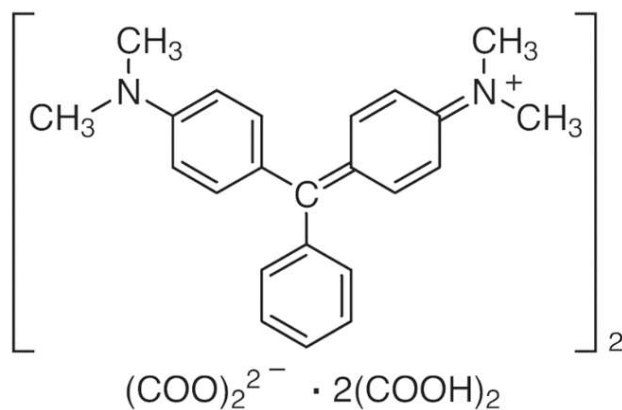
- **Effets environnementaux et toxicologiques :**

L'Acide Rouge 14 (AR14) est un colorant azoïque largement utilisé dans les industries textiles, du cuir, du papier et alimentaire. Sa forte stabilité chimique et sa faible biodégradabilité en font un polluant récalcitrant fréquemment retrouvé dans les effluents industriels. Dans les milieux aquatiques, il provoque une pollution visuelle et chimique, limite la photosynthèse et peut générer, lors de sa dégradation, des amines aromatiques toxiques à caractère cancérigène et mutagène. Ces propriétés confèrent à l'AR14 un risque écologique et sanitaire élevé, nécessitant le recours à des procédés de traitement avancés tels que l'oxydation avancée, l'adsorption, les techniques membranaires et la photocatalyse.

### III.2.2. Colorant Vert de Malachite

- **Structure chimique :**

Le Vert de Malachite (Basic Green 4,  $C_{22}H_{26}N_4O_2$ ,  $PM = 322 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $pK_a = 6,9$ ) est un colorant cationique bleu-vert, également appelé vert de diamant B. Il est utilisé en aquaculture pour lutter contre les parasites et infections fongiques ou bactériennes, et présente des propriétés bactériologiques. Cependant, il est toxique pour les cellules humaines et pourrait favoriser la formation de tumeurs hépatiques, ce qui a conduit à son classement en produit dangereux. Malgré ces risques, sa synthèse simple et peu coûteuse explique son emploi dans certains pays où la réglementation est moins stricte. De plus, il sert comme indicateur coloré, avec deux zones de virage en milieux très acide et très basique.



**Figure III.3 :** Structure chimique du Vert Malachite (sel d'oxalate)

- ***Effets environnementaux et toxicologiques :***

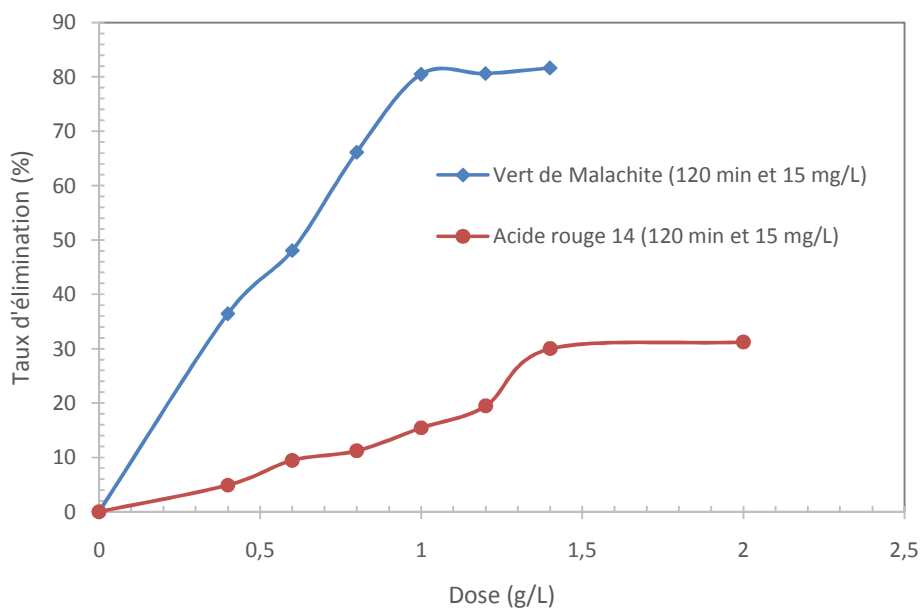
Le Vert de Malachite, colorant de la famille des triphénylméthanes, est couramment utilisé en industrie et comme antifongique, mais présente une toxicité et une génotoxicité significatives pour les mammifères. Sa cancérogénicité est principalement liée à ses métabolites leuco, produits par voie bactérienne ou fongique, qui peuvent réagir avec l'ADN et augmenter le risque de cancer, comme observé chez les rongeurs.

### **III.3. Optimisation des paramètres d'adsorption**

L'efficacité du procédé d'élimination du colorant par adsorption sur charbon actif est déterminée par l'évaluation du calcul du rendement ou du taux d'adsorption (R %).

#### **III.3.1. Effet de la dose de l'adsorbant**

L'influence de la dose de charbon actif sur le rendement d'adsorption de l'Acide Rouge 14 et du Vert de Malachite a été évaluée dans des conditions expérimentales comparables. Pour l'Acide Rouge 14, une solution initiale de 15 mg/L (25 mL) a été traitée pendant 120 minutes avec des masses de charbon actif variant de 0,01 à 0,1 g, correspondant à des doses comprises entre 0,4 et 4 g/L. Pour le Vert de Malachite, la solution initiale de 50 mg/L (25 mL) a été soumise aux mêmes conditions de contact, avec des masses de charbon actif allant de 0,01 à 0,035 g, soit des doses de 0,4 à 1,4 g/L. Ces expériences permettent de déterminer l'effet de la quantité d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination des deux colorants. Les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie pour évaluer la concentration d'équilibre et le rendement d'élimination, à des longueurs d'onde spécifiques : 515 nm pour l'Acide Rouge 14 et 615 nm pour le Vert de Malachite.



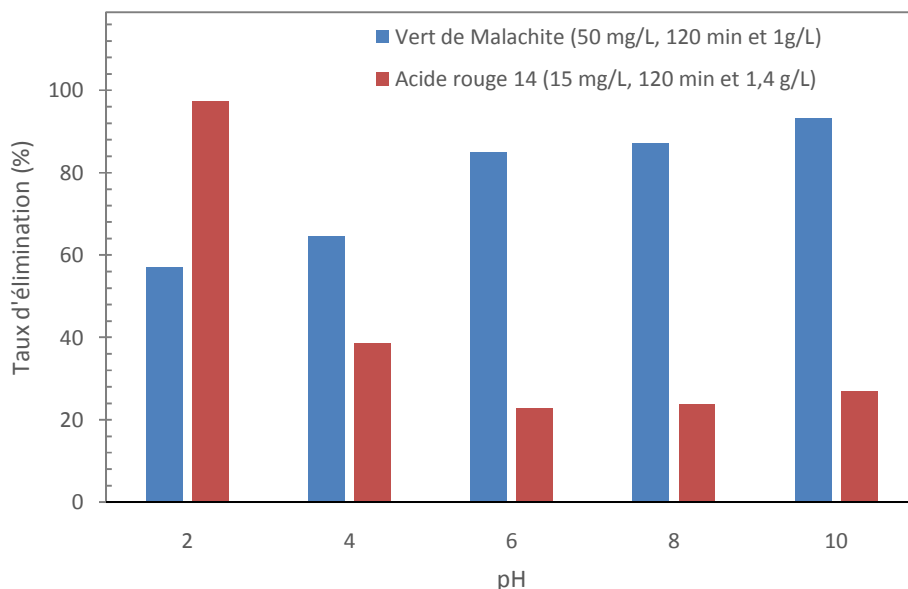
**Figure.III.4 :** Effet de la dose pour l'Acide Rouge 14 et le Vert de Malachite

Les résultats illustrés à la Figure III.4 indiquent que le rendement d'élimination de l'Acide Rouge 14 et du Vert de Malachite augmente avec la dose de charbon actif, en raison de la disponibilité accrue de sites actifs. Pour l'Acide Rouge 14, le rendement d'élimination augmente de manière progressive, allant de 4,91 % à une dose de 0,4 g/L jusqu'à 30 % à 1,4 g/L, cette dernière correspondant à la dose optimale d'adsorbant. En revanche, pour le Vert de Malachite, l'efficacité d'adsorption augmente rapidement, augmentant de 36,43 % à une dose de 0,4 g/L pour atteindre 80,5 % à 1 g/L, puis se stabilise au-delà de cette valeur, indiquant l'atteinte de la saturation des sites. La dose optimale pour le Vert de Malachite est donc de 1 g/L.

### III.3.2. Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption des colorants Acide Rouge 14 et Vert de Malachite a été examinée en conditions expérimentales. Pour l'acide Rouge 14, une solution initiale de 15 mg/L a été traitée avec 0,035 g de charbon actif dans un volume de 25 mL pendant 120 minutes. Pour le Vert de Malachite, la solution initiale était de 50 mg/L avec 0,025 g d'adsorbant dans le même volume et temps de contact. Dans les deux cas, le pH a été ajusté à

2, 4, 6, 8 et 10 à l'aide de solutions d'HCl et de NaOH (0,1 N), afin d'évaluer son rôle déterminant dans le processus d'adsorption.



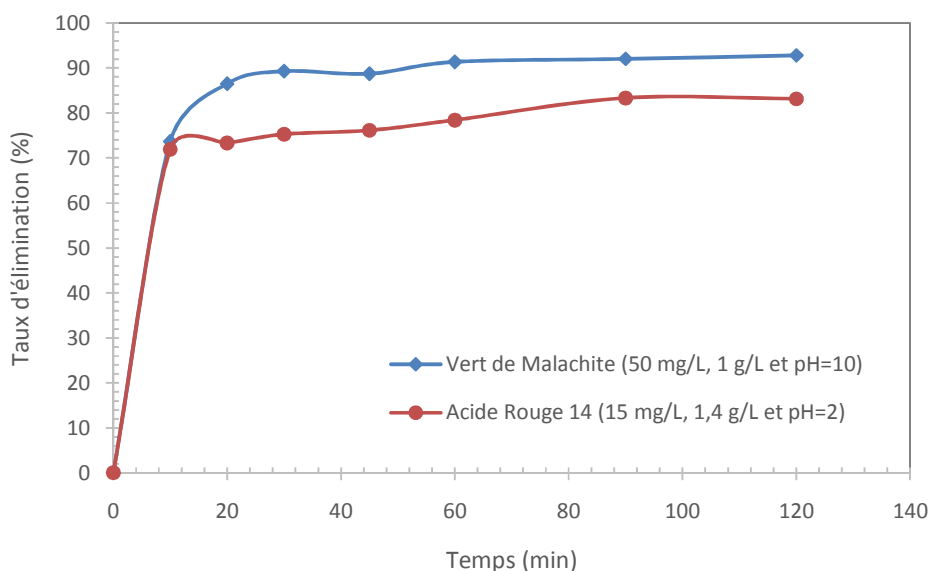
**Figure III.5 :** Effet du pH pour l'acide Rouge 14 et le Vert de Malachite

Les résultats expérimentaux présentés à la Figure III.5 montrent que le pH joue un rôle clé dans l'adsorption des colorants Acide Rouge 14 et Vert de Malachite. Pour l'Acide Rouge 14, le rendement d'élimination est maximal à pH = 2 (97,37 %), décroît fortement à 38,42 % à pH = 4, puis se stabilise entre 22,63 et 26,84 % pour des pH compris entre 6 et 10, indiquant que l'adsorption est favorisée en milieu acide et limitée en milieu basique par la compétition des ions  $\text{OH}^-$  pour les sites actifs. En revanche, pour le Vert de Malachite, le rendement augmente progressivement avec le pH, passant de 56,97 % à pH = 2 à 93,07 % à pH = 10, reflétant la réduction de la compétition des ions  $\text{H}^+$  pour les sites du charbon actif. Les pH optimaux sont ainsi de 2 pour l'Acide Rouge 14 et de 10 pour le Vert de Malachite.

### III.3.3. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants Acide Rouge 14 et Vert de Malachite a été étudié en conditions expérimentales contrôlées. Pour l'Acide Rouge 14, une solution de 15 mg/L à pH = 2, avec une dose de charbon actif de 1,4 g/L dans un volume de 25 mL, a été

utilisée, et des échantillons ont été prélevés à intervalles de 10 à 120 minutes afin de déterminer la concentration d'équilibre et le pourcentage d'élimination. Pour le Vert de Malachite, la solution initiale de 50 mg/L, à pH = 10 avec une dose de charbon actif de 1 g/L, a été traitée de manière similaire.



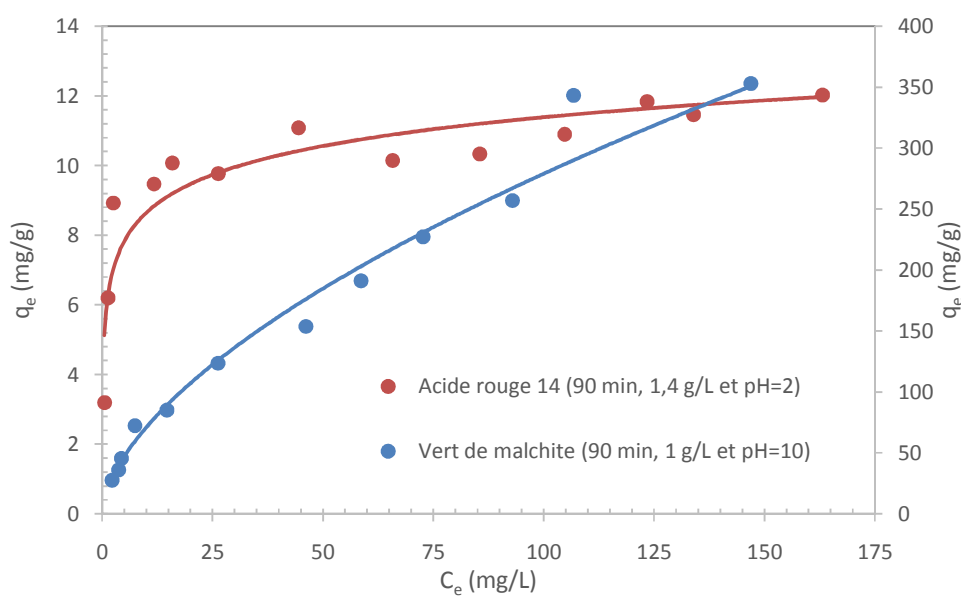
**Figure III.6 :** L'effet du temps de contact sur l'adsorption d'Acide Rouge 14 et du Vert de Malachite

Figure III.6. Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'Acide Rouge 14 et du Vert de Malachite sur charbon actif. Le rendement augmente rapidement au début, puis se stabilise à mesure que les sites actifs se saturent. Le temps de contact optimal est de 90 min pour l'Acide Rouge 14 (83 %) et de 60 min pour le Vert de Malachite (91 %).

#### III.3.4. Isothermes d'adsorption

L'analyse des isothermes d'adsorption a été menée afin de caractériser la capacité du charbon actif à fixer les colorants Acide Rouge 14 et Vert de Malachite. Dans le cas de l'Acide Rouge 14, les essais ont été effectués à un temps de contact de 90 min, à pH = 2, avec une masse de 0,035 g de charbon actif introduite dans 25 mL de solution. Les concentrations initiales des solutions, variant entre 15 et 180 mg/L, ont été soumises à agitation, puis les concentrations d'équilibre et les quantités adsorbées ont été déterminées. Concernant le Vert de Malachite, les

expérimentations ont été conduites dans des conditions analogues, à un temps de contact de 60 min et un pH = 10, avec une masse de charbon actif de 0,025 g dans 25 mL de solution. Les solutions de concentrations initiales comprises entre 50 et 500 mg/L ont été analysées après agitation pour établir les concentrations d'équilibre et les quantités adsorbées. Les paramètres caractéristiques ont ensuite été calculés afin d'ajuster les données expérimentales aux modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin.



**Figure III.7 :** Isotherme d'adsorption des colorants sur charbon actif

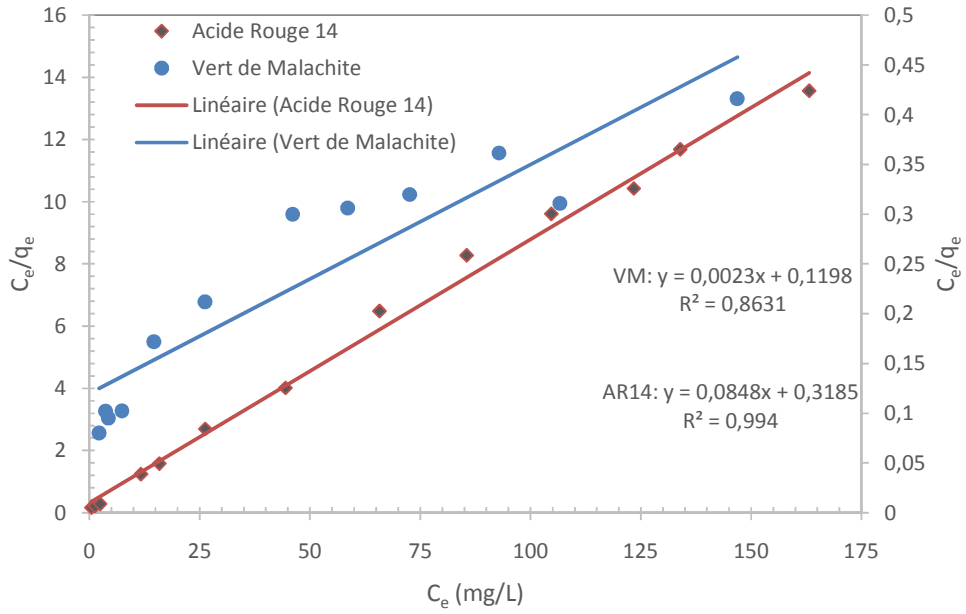


Figure III.8: Modèle de Langmuir pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite

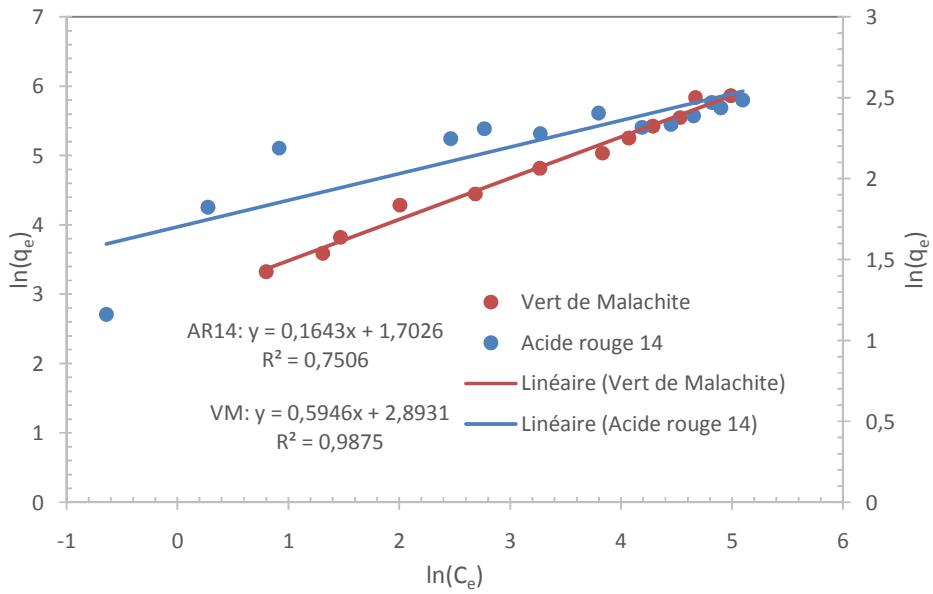
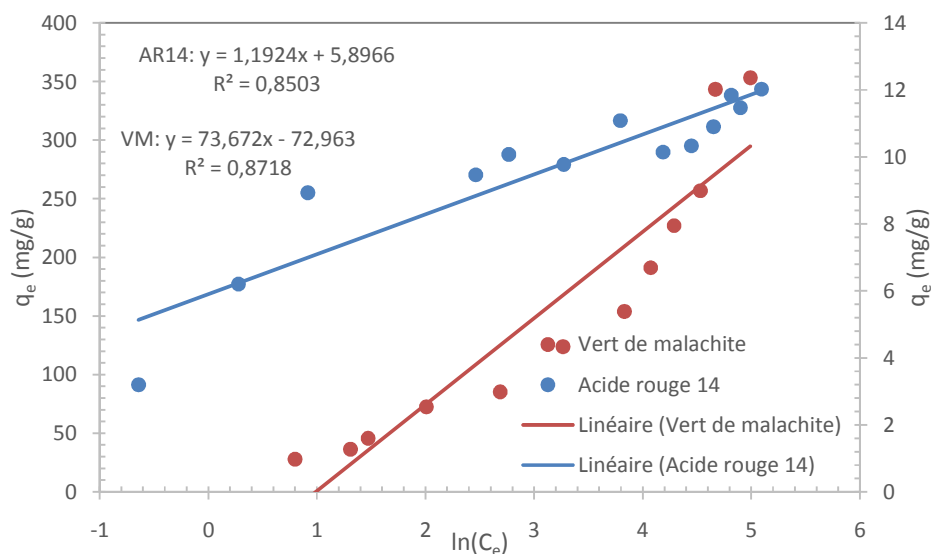


Figure III.9 : Modèle de Freundlich pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite



**Figure III.10:** Modèle de Temkin pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite

**Tableau III.1 :** Résultats obtenus des isothermes d'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite pour le modèle de Freundlich, de Langmuir et de Temkin

Modèles	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)(mg/L) <sup>n</sup>	n	$R^2$	$B_T$ (J/mol)	$K_T$ (L/mg)	$R^2$
<b>Acide rouge 14</b>	11,8	0,2662	0,9940	5,49	6,086	0,7506	1,192	140,5	0,8503
<b>Vert de malachite</b>	434,8	0,0192	0,8631	18,05	1,682	0,9875	73,67	0,371	0,8718

L'étude des isothermes d'adsorption (Tableau III.1 et Figures III.7-III.10) met en évidence des différences notables entre l'adsorption de l'Acide Rouge 14 (AR14) et celle du Vert de Malachite (VM) sur charbon actif.

Pour l'AR14, l'ajustement remarquable du modèle de Langmuir ( $R^2=0,9940$ ) et la faible valeur de  $q_m=11,8$  mg/g suggèrent une adsorption restreinte, gouvernée par une monocouche homogène. Ce résultat peut être attribué à la nature anionique de l'AR14, qui limite son interaction électrostatique avec une surface de charbon actif généralement chargée

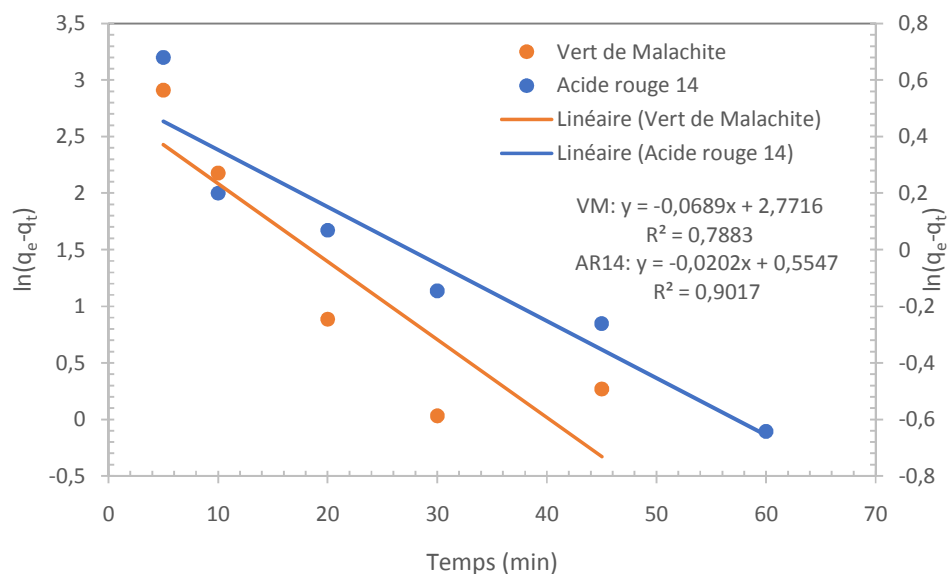
négalement à pH acide, réduisant ainsi le nombre de sites effectivement accessibles. La faible valeur du paramètre  $B_T$  (1,192 J/mol) dans le modèle de Temkin confirme cette interaction de faible intensité. Le mauvais ajustement au modèle de Freundlich ( $R^2=0,7506$ ) indique également que la surface hétérogène du charbon actif n'est pas exploitée efficacement par l'AR14, ce qui reflète une sélectivité défavorable vis-à-vis de ce colorant.

En revanche, le VM présente une situation inverse : le modèle de Freundlich offre le meilleur ajustement ( $R^2=0,9875$ ), avec un paramètre  $n=1,682$  ( $>1$ ), révélateur d'une adsorption favorable et se déroulant sur une surface hétérogène. La capacité théorique calculée par le modèle de Langmuir ( $q_m=434,8$  mg/g) est particulièrement élevée, bien que la corrélation modérée ( $R^2=0,8631$ ) suggère que l'hypothèse d'une monocouche uniforme ne soit pas réaliste. Cette forte capacité d'adsorption traduit une affinité accrue du VM, probablement en lien avec sa structure cationique, facilitant les interactions électrostatiques avec les sites négatifs du charbon actif. Les valeurs de  $B_T$  et  $K_T$  dans le modèle de Temkin (73,67 J/mol et 0,371 L/mg, respectivement) corroborent la présence d'interactions adsorbat-adsorbant significatives, bien plus marquées que pour l'AR14.

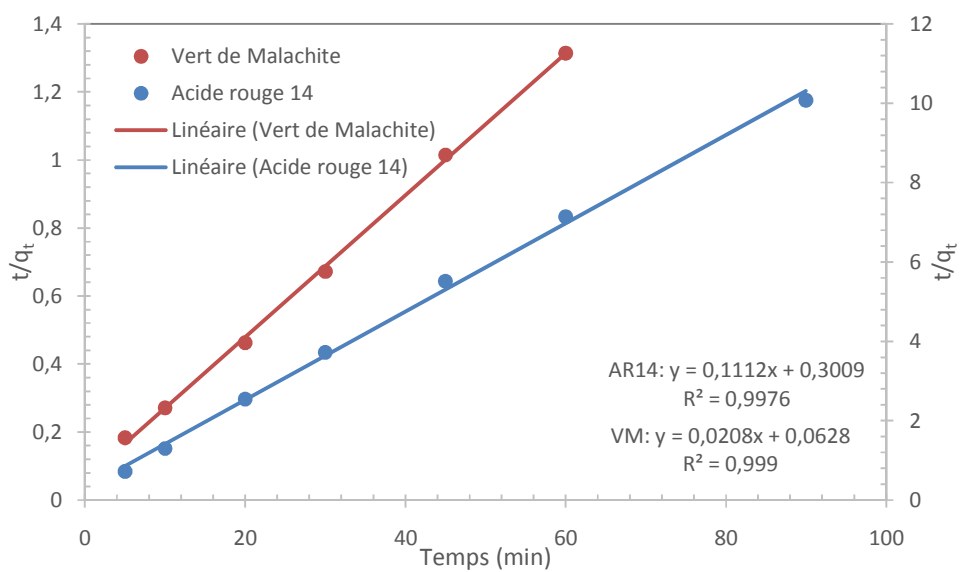
Dans l'ensemble, ces résultats révèlent que l'adsorption de l'AR14 est gouvernée par un mécanisme de type monocouche uniforme, tandis que celle du VM s'effectue préférentiellement sur une surface hétérogène avec interactions multiples, traduisant une meilleure affinité pour le charbon actif.

### III.3.5. Cinétique de l'adsorption

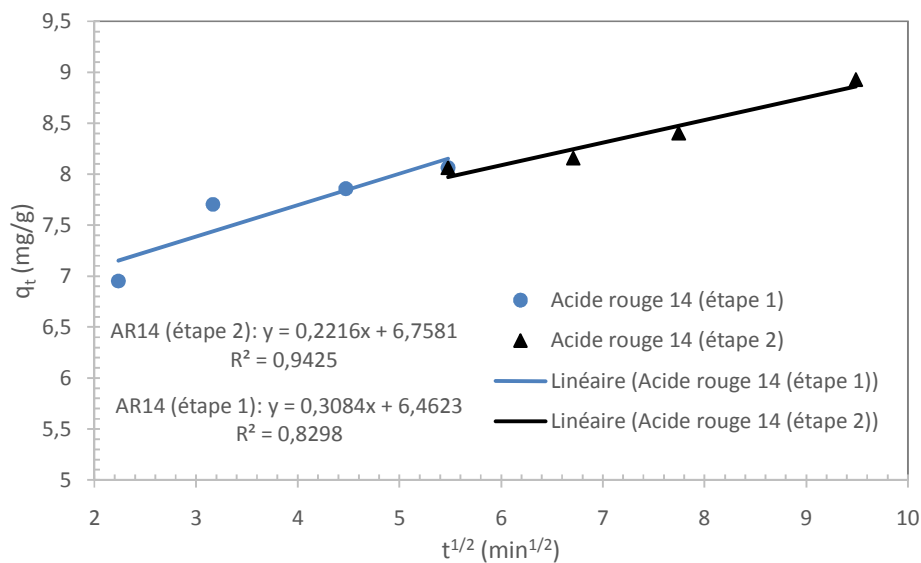
L'adsorption de l'Acide Rouge 14 (AR14) et du Vert de Malachite (VM) sur charbon actif a été étudiée dans des conditions expérimentales différenciées afin d'analyser l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique. Les essais ont été menés à 15 mg/L, 1,4 g/L de charbon actif, pH = 2 et 25 mL pour l'AR14, et à 50 mg/L, 1 g/L de charbon actif et pH = 10 pour le VM. Dans les deux cas, la concentration résiduelle ( $C_e$ ) et la quantité adsorbée ( $q_t$ ) ont été suivies à des temps de contact de 5 à 90 min pour l'AR14 et de 5 à 60 min pour le VM.



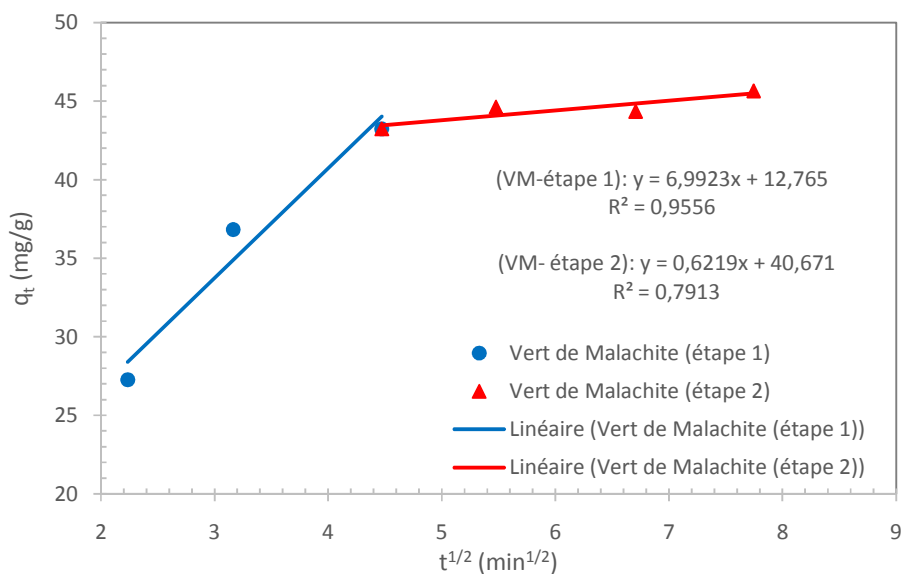
**Figure III.11:** Le modèle cinétique pseudo-premier ordre pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite sur charbon actif



**Figure III.12:** Le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite sur charbon actif



**Figure III.13:** Le modèle cinétique diffusion intra-particulaire pour l'adsorption d'acide rouge 14 sur charbon actif



**Figure III.14:** Le modèle cinétique diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du vert de malachite sur charbon actif

**Tableau III.2** : Résultats obtenues de la cinétique d'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite sur charbon actif

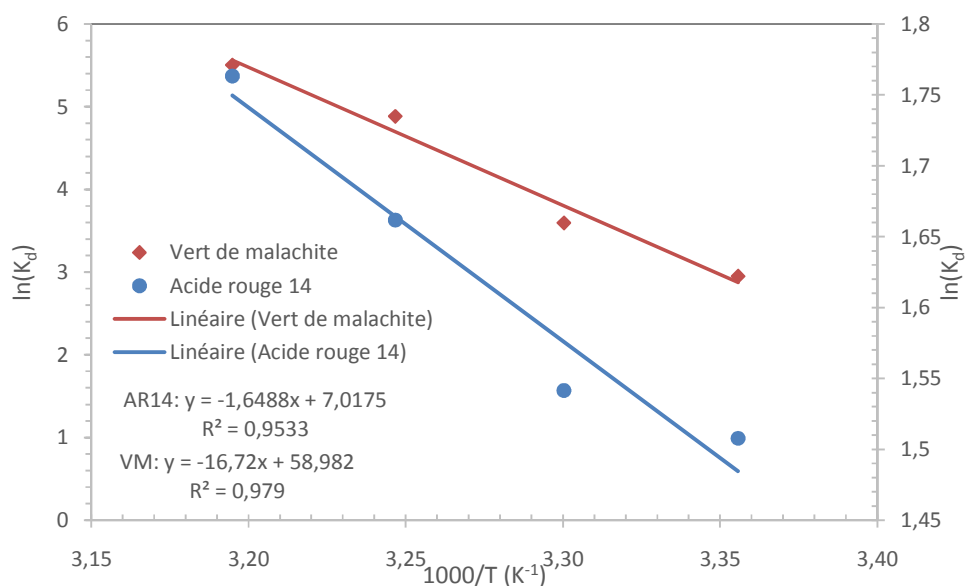
<i>Paramètres</i>	<i>Pseudo-premier ordre</i>				<i>Pseudo-deuxième ordre</i>		
	$q_{e\text{exp}}$	$q_{e\text{cal}}$	$k_1$	$R^2$	$q_{e\text{cal}}$	$k_2$	$R^2$
<b>AR14</b>	8,93	1,74	0,0202	0,9017	8,99	0,0411	0,9976
<b>VM</b>	45,66	15,98	0,0689	0,7883	48,08	0,0069	0,999
<i>Paramètres</i>	<i>Diffusion intra-particule étape1</i>				<i>Diffusion intra-particule étape2</i>		
	$q_{e\text{exp}}$	$k_{\text{int}}$	C	$R^2$	$k_{\text{int}}$	C	$R^2$
<b>AR14</b>	8,93	0,3084	6,4623	0,8298	0,2216	6,7581	0,9425
<b>VM</b>	45,66	6,9923	12,765	0,9556	0,6219	40,6971	0,7913

L'analyse des données cinétiques (Tableau III.2) montre que le modèle du pseudo-deuxième ordre décrit beaucoup mieux l'adsorption des deux colorants sur charbon actif que le modèle du pseudo-premier ordre. En effet, pour l'Acide Rouge 14 (AR14), la valeur expérimentale de  $q_e$  (8,93 mg/g) est très proche de la valeur calculée par le pseudo-deuxième ordre (8,99 mg/g), avec un coefficient de corrélation élevé ( $R^2 = 0,9976$ ), contrairement au pseudo-premier ordre qui sous-estime largement la capacité d'équilibre ( $q_{e\text{cal}} = 1,74$  mg/g,  $R^2 = 0,9017$ ). De même, pour le Vert de Malachite (VM), le pseudo-deuxième ordre fournit un bon ajustement ( $q_{e\text{cal}} = 48,08$  mg/g contre 45,66 mg/g expérimental,  $R^2 = 0,999$ ), alors que le pseudo-premier ordre présente un écart important ( $q_{e\text{cal}} = 15,98$  mg/g,  $R^2 = 0,7883$ ). Ces résultats suggèrent que l'adsorption de l'AR14 et du VM est mieux décrite par un mécanisme contrôlé par la chimisorption impliquant des interactions électrostatiques ou des liaisons spécifiques entre le colorant et la surface du charbon actif.

En ce qui concerne le modèle de diffusion intra-particulaire, les résultats indiquent que ce mécanisme contribue au processus, mais qu'il n'est pas l'unique étape limitante. Pour l'AR14, les deux étapes de diffusion présentent des corrélations relativement bonnes ( $R^2 = 0,8298$  et 0,9425), avec une valeur élevée de l'interception C, traduisant l'influence de la diffusion de surface. Pour le VM, la première étape est mieux ajustée ( $R^2 = 0,9556$ ) avec une constante de vitesse  $k_{\text{int}}$  plus élevée (6,9923), ce qui suggère une diffusion rapide initiale suivie d'une étape plus lente ( $R^2 = 0,7913$ ). Cela confirme que l'adsorption s'effectue selon un mécanisme en plusieurs étapes, combinant diffusion de surface et diffusion intra-particulaire, mais dominé par la chimisorption.

### III.3.6. Thermodynamique

L'adsorption de l'Acide Rouge 14 (AR14) et du Vert de Malachite (VM) sur charbon actif a été réalisée respectivement à des concentrations initiales de 50 et 80 mg/L, avec des temps de contact de 90 et 60 min, sous pH = 10. L'influence de la température a été étudiée à 298, 303, 308 et 313 K. Pour chaque condition, la concentration d'équilibre ( $C_e$ ) et le coefficient de distribution ( $K_d$ ) ont été déterminés, puis les valeurs de  $\ln(K_d)$  exploitées pour l'analyse thermodynamique.



**Figure III.15 :** Evolution de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $(1000/T)$  pour l'adsorption d'acide rouge 14 et du vert de malachite sur charbon actif

**Tableau III.3 :** Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'acide rouge 14 et du vert de malachite sur charbon actif

Adsorbat	$\Delta G$ (kJ/mol)				$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)
	298 K	303 K	308 K	313 K		
AR14	-3,74	-3,88	-4,26	-4,59	13,7	58,3
VM	-7,31	-9,06	-12,51	-14,33	139,0	490,4

L'étude des paramètres thermodynamiques (Tableau III.3) montre que l'adsorption de l'Acide Rouge 14 (AR14) et du Vert de Malachite (VM) sur charbon actif est spontanée ( $\Delta G < 0$ ) et favorisée par l'élévation de la température, traduisant un processus endothermique ( $\Delta H > 0$ ).

Pour l'AR14, la faible valeur de  $\Delta H$  (13,7 kJ/mol) et l'entropie modérée (58,3 J/mol K) suggèrent une physisorption dominée par des interactions faibles, tandis que pour le VM, les valeurs élevées de  $\Delta H$  (139,0 kJ/mol) et  $\Delta S$  (490,4 J/mol K) traduisent des interactions beaucoup plus fortes, associées à une désolvatation importante et à un gain entropique marqué. Ainsi, si l'adsorption de l'AR14 est relativement limitée et gouvernée par des forces physiques, celle du VM apparaît thermodynamiquement plus favorable, impliquant des mécanismes plus intenses de type chimisorption et une forte affinité pour la surface du charbon actif.

## Conclusion générale

L'étude menée a permis de caractériser et d'optimiser l'adsorption de l'Acide Rouge 14 (AR14) et du Vert de Malachite (VM) sur un charbon actif enrichi en nanoparticules, en évaluant l'influence de paramètres clés tels que le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH et la température. Les résultats cinétiques indiquent que le processus est majoritairement régi par la chimisorption, impliquant la diffusion intra-particulaire.

L'analyse thermodynamique a confirmé la spontanéité et le caractère endothermique de l'adsorption ( $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H > 0$ ), suggérant une meilleure efficacité à des températures élevées. Les modèles d'isothermes ont permis de distinguer les comportements des deux colorants : l'AR14 suit un mécanisme homogène et limité, conforme au modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,9940$  ;  $q_m = 11,8$  mg/g), tandis que le VM s'ajuste au modèle de Freundlich ( $R^2 = 0,9875$  ;  $n = 1,682$ ), révélant une adsorption favorable sur une surface hétérogène et une capacité importante ( $q_m = 353,1$  mg/g).

Ces résultats confirment que le charbon actif enrichi en nanoparticules constitue un adsorbant efficace pour le traitement des effluents aqueux colorés, avec un potentiel significatif pour des applications industrielles.

## Bibliographie

- [1] Sultana, R., et al. (2022). A review on experimentalchemicallymodifiedactivatedcarbon to enhancedye and heavymetals adsorption. *EnvironmentalNanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100628.
- [2] Yagub, M. T., et al. (2014). Dye and itsremovalfromaqueous solution by adsorption : A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.
- [3] Crini, G., &Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewatertreatment. *EnvironmentalChemistryLetters*, 17, 145-155.
- [4] Y.Artioli , encyclopédie de l'écologie. 2008
- [5] L.NAIDJA, Elimination du colorants orange en solution aqueuse, par voie photocchimique et par Adsorption, Constantine : Université de Mentouri, 2010.
- [6] ActivatedCarbon Adsorption Bansal, R.C. & Goyal, M, CRC Press, 2005
- [7] N. Gherbi, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Thèse de doctorat, Université de Constantine (2008).
- [8] D.C. Dobbins, J. Thornton-Manning, D.D. Jones & T.W. Federle, Mineralizationpotential for phenol in subsurface soils, *Journal of EnvironmentalQuality*, 16 (1987) 54–58.
- [9] S.Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia - Souk-Ahras-Algérie, (2013).
- [10] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing et coll, "Adsorption by powders and porous solides : principes, methodology and applications", Academic Press 2nd edition, (2014).
- [11] Gregg, S. J., &Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity (2<sup>nd</sup>ed.). AcademicPress.
- [12]Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., &Maurin, G. (2014). Adsorption by Powders and PorousSolids : Principles, Methodology and Applications (2<sup>nd</sup>ed.). AcademicPress.
- [13]Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—fromtheory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135–224.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [14] Myers, A. L., & Prausnitz, J. M. (1965). Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal*, 11(1), 121–127.
- [15] Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley
- [16] Chen, W., & Chen, S. (2009). Adsorption of heavy metals on oxidized carbon nanotubes. *Environmental Science and Technology*, 43(6), 2095–2100.
- [17] R. Desjardins ; *Le traitement des eaux ; 2eme Edition, école polytechnique de Montréal ; (1997).*
- [18] Jin Yu Wang, Bo wang, Zulong, NingZahao, Tan- Li\*, and wenboZahao, *Langmuir* 2023,39 (46) 16404-16417.
- [19] C.E. Chitour, «Chimie physique des phénomènes de surface», OPUA Alger (1979).
- [20] O. Hamdaoui, *J. Hazard. Materials*. B135 (2006) 264–273.
- [21] V. Fierro Torné-Fernández, A. Celzard, *Microporous and mesoporous Materials* (101), p 419-431, 2007.
- [22] R.D. Ashford, *Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals*. London. Wavelength (1994).
- [23] K.G. Bhattacharyya and A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue
- [24] S. Savas, Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of Anionic dyes : Equilibrium and kinetic studies. *J Chemical Engineering*, 138 (2008) 207–214.
- [25] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area Activated carbon prepared from coconut husk : Equilibrium, kinetic and thermodynamic Studies. *J Hazardous Materials*, 154 (2008) 337–346.
- [26] J.M. Coulson, J.F. Richardson, *Chemical Engineering*, vol 3 2<sup>nd</sup> Edition, Butterworth Heinemann (1979).
- [27] F.R. Reinoso, and M.M. SABIO, Activated carbons from lignocelulosic materials by chemical and Physical activation : an overview. *Carbon*, (1992). 30(7) : p. 1111-1118.
- [28] J. Omlin, L. Chesaux, *Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des Micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2010).
- [29] Bouziane, *Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur La bentonite et le charbon actif en poudre*, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine (2007).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [30] F. Rodriguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36(3), (1998), 159-175.
- [31] C. Brasquet, J. Oussy, E. Subrenat, Le cloïrec, Adsorption and selectivity of activated carbon Fibres application to organics, *Environmental Technology*, (1996), 17, p1245-1252
- [32] K.S.W. Sing & al, Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to The determination of surface area and porosity ; *Pure & Applied Chemistry* 57(4), (1985), 603-619.
- [33] M .A. SLASLI Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique Et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel (2002).
- [34] A. Elabed, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à L'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Thèse Doctorat, Université Mohammed V, Maroc (2007).
- [35] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. *Active Carbon*, New York, (1988).
- [36] J. Omlin, L. Chesaux Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2010).
- [37] Degremont, "Mémento. Technique de l'eau." 10ème édition copyright, (2005).
- [38] Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur La bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine(2007)
- [39] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de magister en génie des procédés, option génie chimique, université de SETIF, (2014).
- [40] P. Arnould, Cours De Chimie Organique, 15ème édition, Dunod éditeur, (1990).
- [41] N. Bouanimba, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine Algérie, (2009).
- [42] D. Chebli, Traitement des eaux usées industrielles : dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie, (2012).