

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option : **GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

THÈME

**Evaluation des performances adsorptives de support carboné composite
pour le bleu de méthylène : optimisation et modélisation**

Présenté par

1- BEDANI Aicha Hadjer

2- AZROUG Khawla

Soutenu le 23 /06/ 2026 devant le jury composé de :

Président :	Mokhtar Benzekri Benallou	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	Zohra Mekibes	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Benaouda Bestani	Pr.	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	Salah Gamal Salah Yaslam	Doctorant	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2025/2026

REMERCEMENTS

En premier lieu, je remercie Dieu le Tout-Puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de recherche de la faculté des Sciences et de la Technologie de l'université de Mostaganem, sous la direction de Monsieur le Professeur Benaouda BESTANI, à qui nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude pour son investissement tout au long de ce travail, pour ses conseils avisés et son écoute attentive.

Nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à Monsieur Salah YESLEM, doctorant à l'université de Mostaganem, pour son encadrement précieux au laboratoire, son suivi de ce mémoire et son attention constante à l'égard de nos travaux.

D'autre part, nous adressons nos respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail. Nos remerciements les plus sincères vont à Monsieur Mokhtar Benzakri BENALLOU, Maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour le grand honneur qu'il nous fait en présidant le jury de ce travail.

Enfin, nous exprimons notre profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, et plus particulièrement à la doctorante Khalili Khadidja.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail :

À celui qui a bravé toutes les difficultés pour nous. À mon modèle de labeur et de persévérance, à qui je dois la noblesse de mon éducation et la fierté de mon parcours : à mon cher père Bedani Touati. À la source de générosité et d'amour inconditionnel. À mon refuge sécurisant et mon jardin secret, à celle dont les mots ne sauraient décrire les vertus ni l'impact sur ma vie : à ma chère mère Hireche Chérifa.

À mes piliers et mon soutien dans la vie. À ceux avec qui je partage mes jours et mes souvenirs, et qui ont toujours été une source d'encouragement, mes frères, sœurs, neveu et nièce : à la mémoire de mon frère aîné Cheikh Ahmed (رحمه الله و اسكنه الفردوس الأعلى), à mon frère Said, à mes sœurs Fatima et Sara, ainsi qu'à mes précieux neveu et nièce Ahmed et Halima.

À l'âme pure qui nous a quittés mais dont l'empreinte guide chacun de mes pas... À celle qui a semé en moi les graines du savoir et de la passion ; c'est grâce à Dieu, puis à ses précieux conseils et à son soutien que je suis ici aujourd'hui à étudier et à réaliser ce rêve : à ma chère grand-mère Hadjah Fatima (رحمها الله و غفر لها و اسكنها الفردوس الأعلى يا رب).

Aux cœurs chaleureux qui m'entourent toujours de leurs prières. À celle qui se réjouit de mes succès et me pousse vers l'avant : à ma chère tante Bedani Fatiha, qui se tient à mes côtés dans les moments difficiles avant les moments de joie. À mes cousins et à leurs épouses... Qui ont été bien plus qu'un simple soutien, toujours présents à mes côtés comme de véritables frères avant d'être des cousins : à Mohamed et Kacem et Hamidou.

À mes deux précieuses compagnes au cœur sincère. À celles qui ont partagé avec moi la fatigue des jours et les nuits blanches, et qui ont été le meilleur des soutiens tout au long de mon parcours scolaire et dans la vie : à mes amies Nedjma et Manal.

À chacun d'entre vous... je dédie le fruit de ce travail.

BEDANI Aicha Hadjer

DIDECACES

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ: {وَأَنْ لَّيْسَ لِلْإِنْسَانِ إِلَّا مَا سَعَى * وَأَنَّ سَعْيَهُ سَوْفَ يُرَى}

À ceux qui ont veillé dans l'obscurité des nuits, à ceux qui ont goûté à l'amertume du sacrifice pour savourer aujourd'hui la douceur du succès...

À mon père... Mon pilier, toi qui ne t'es jamais lassé de me porter. Toi dont les mains se sont gercées pour que les miennes restent douces et tiennent le stylo. Toi dont la fatigue a consumé les années afin de m'offrir un avenir. Tu rentrais épuisé, mais tu cachais ton éreintement derrière un sourire de fierté chaque fois que tu me voyais grandir. Je te dédie ce succès et j'embrasse tes pieds qui ont parcouru la terre pour m'assurer le pain du savoir. Aujourd'hui, je ne porte pas seulement un diplôme, mais je porte le fruit de ton combat, nourri par des années de ton labeur. Pardonne-moi si j'ai un jour failli à mon devoir.

À ma mère... Le battement de mon cœur, l'âme qui fut mon refuge et ma sécurité. Toi qui partageais ma fatigue, veillant à mes côtés, et ne fermant les yeux que quelques minutes avant moi pour me réveiller ensuite par tes prières. Aujourd'hui, maman, lorsqu'on prononcera mon nom, je me tournerai vers toi. Car c'est toi qui as étudié dans l'ombre, c'est toi qui as tremblé de peur, et c'est toi qui as pleuré d'impatience en attendant cet instant. Chaque fois que je regarde tes yeux, j'y vois une histoire de sacrifices ; je vois des années où tu t'es privée de repos pour me voir là où je suis aujourd'hui. Ce diplôme est un baiser que je dépose sur ton front pur, et je te demande pardon pour chaque instant d'anxiété que je t'ai causé.

À mes frères et sœurs, Yasmine et Abderrahmane... Vous avez toujours été proches de mon chemin, me soutenant en silence et avec amour. Grâce à votre présence, le chemin était plus léger et l'espoir plus grand. Je vous voue mon affection la plus sincère et ma profonde gratitude, en vous souhaitant un succès éternel. Bon courage, mes chers.

Et enfin, à moi-même... À mon cœur qui a patienté, à mon âme qui a enduré la fatigue, à ma volonté qui n'a jamais reculé devant les difficultés, et à mon effort qui a persévéré sans relâche.

Pour conclure, merci à ceux qui sont présents, merci à ceux qui m'ont soutenu, et merci pour cet instant qui restera gravé à jamais dans nos mémoires.

AZROUG Khawla

Résumé

Dans le cadre de la préparation du mémoire de Master, le présent travail a été réalisé afin d'étudier l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le charbon actif composite. Cette étude vise à évaluer les performances adsorbantes de ce matériau et à contribuer au développement de solutions efficaces pour le traitement des effluents contenant des colorants. Ces travaux expérimentaux ont été menés au sein du laboratoire universitaire de recherche, en évaluant l'influence d'un ensemble de paramètres physico-chimiques, notamment le temps de contact, la température, le pH, la dose du charbon actif et les variations de concentration. Les résultats ont mis en évidence une adsorption relativement rapide, atteignant l'état d'équilibre au bout de 90 minutes. L'étude cinétique a également montré que les données expérimentales s'ajustent convenablement aux modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre. De plus, l'étude des différents modèles d'isothermes d'adsorption a permis d'identifier le modèle de Dubinin - Radushkevich comme étant le plus adapté pour décrire ce processus avec une capacité d'adsorption de 230,449 mg/g. Enfin, l'étude thermodynamique a permis de mettre en évidence le caractère spontané et endothermique de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif composite.

Mots-clés : Bleu de méthylène, charbon actif composite, Adsorption.

Abstract

As part of the preparation of the Master's thesis, the present work was carried out to investigate the adsorption of methylene blue dye onto composite activated carbon. This study aims to evaluate the adsorption performance of this material and contribute to the development of effective solutions for the treatment of dye-containing effluents. The experimental work was conducted in a university research laboratory by assessing the influence of several physicochemical parameters, including contact time, temperature, pH, activated carbon dosage, and concentration variations. The results revealed a relatively rapid adsorption process, with equilibrium being reached after 90 minutes. Kinetic studies also showed that the experimental data fit both the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models satisfactorily. Furthermore, the investigation of various adsorption isotherm models identified the Dubinin-Radushkevich model as the most suitable for describing the adsorption process, with an adsorption capacity of 230.449 mg/g. Finally,

thermodynamic analysis demonstrated that the adsorption of methylene blue onto composite activated carbon is a spontaneous and endothermic process

Keywords: Methylene blue, Activated carbon composite, Adsorption, Isotherms.

ملخص

في إطار اعداد مذكرة الماستر تم انجاز هذا العمل الذي بين ايديكم والذي كان مضمونه دراسة امتزاز صبغة ازرق الميثيلين على الفحم النشط المركب

تمت هذه الدراسات التجريبية داخل المختبر الجامعي للأبحاث وفي مجموعة من المعايير الفيزيائية والكيميائية مثل: زمن التلامس، درجة الحرارة، درجة الحموضة، جرة الفحم واختلافات التراكيز

كشفت النتائج ان الامتزاز سريع نوعا ما فهو يصل الى حالة التوازن عند 90 دقيقة ويخضع لكلا النماذج الحركية: الدرجة الأولى الزائفة والدرجة الثانية إضافة الى ذلك فان دراسة نماذج ثوابت الحرارة للامتزاز سمحت لنا بمعرفة النموذج الأكثر ملائمة لهذه العملية والذي هو نموذج ديبينين بسعة امتزاز 230.449مغ/غ وفي الأخير تأكدنا بان عملية امتزاز ازرق الميثيلين مع الفحم النشط المركب هي تلقائية وماصة للحرارة

الكلمات المفتاحية: ازرق الميثيلين، الفحم النشط المركب، امتزاز

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I.1</i>	<i>Principaux groupements chromophores et auxochromes</i>	<i>20</i>
<i>Tableau I.2</i>	<i>Classification chimique et tinctoriale des colorants</i>	<i>20</i>
<i>Tableau I.3</i>	<i>Propriétés chimiques et physique du BM</i>	<i>24</i>
<i>Tableau II.1</i>	<i>Comparaison entre la physisorption et la chimisorption</i>	<i>28</i>
<i>Tableau III.1</i>	<i>Produit chimiques</i>	<i>40</i>
<i>Tableau III.2</i>	<i>Matériels et leurs principes de fonctionnement</i>	<i>42</i>
<i>Tableau V.1</i>	<i>Effet de la concentration initiale de bleu de méthylène</i>	<i>47</i>
<i>Tableau V.2</i>	<i>L'effet de temps de contact</i>	<i>48</i>
<i>Tableau V.3</i>	<i>Effet de la dose</i>	<i>50</i>
<i>Tableau V.4</i>	<i>Effet de pH</i>	<i>51</i>
<i>Tableau V.5</i>	<i>Effet de force ionique</i>	<i>54</i>
<i>Tableau V.6</i>	<i>Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif composite à différentes concentrations</i>	<i>55</i>
<i>Tableau V.7</i>	<i>Constantes cinétiques de pseudo premier ordre</i>	<i>57</i>
<i>Tableau V.8</i>	<i>Constantes cinétiques de pseudo second ordre</i>	<i>58</i>
<i>Tableau V.9</i>	<i>Isotherme d'adsorption de BM par le charbon actif composite</i>	<i>60</i>
<i>Tableau V.10</i>	<i>Paramètres des différents modèles utilisés pour l'adsorption du bleu de méthylène</i>	<i>61</i>
<i>Tableau V.11</i>	<i>Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM</i>	<i>64</i>

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	<i>Types des colorants</i>	21
Figure I.2	<i>Structure du bleu de méthylène (formule chimique : $C_{16}H_{18}ClN_3S$)</i>	23
Figure II.1	<i>Classe des isothermes d'après Gilles et al</i>	33
Figure II.2	<i>Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène</i>	44
Figure III.2	<i>Courbe d'adsorption de bleu de méthylène</i>	44
Figure V.1	<i>Concentration d'équilibre en fonction concentration initiale</i>	47
Figure V.2	<i>Capacité d'adsorption en fonction de temps de contact</i>	49
Figure V.3	<i>Capacité d'adsorption en fonction de la dose</i>	50
Figure V.4	<i>Capacité d'adsorption en fonction de pH</i>	52
Figure V.5	<i>Capacité d'adsorption en fonction de la force ionique</i>	54
Figure V.6	<i>Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif</i>	56
Figure V.7	<i>Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène</i>	58
Figure V.8	<i>Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène par charbon actif composite</i>	60
Figure V.9	<i>Modalisation d'isotherme d'adsorption</i>	62
Figure V.10	<i>Effet de la température sur la capacité d'adsorption</i>	63
Figure V.11	<i>Evolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température</i>	63
Figure V.12	<i>Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du MB</i>	64

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : recherche bibliographique

<i>I-1-Pollution del'eau.....</i>	<i>16</i>
<i>I-1-1-Sources de la pollution des eaux.....</i>	<i>16</i>
<i>a) Sources anthropiques (d'origine humaine)</i>	<i>16</i>
<i>b) Pollution d'origine domestique et urbaine.....</i>	<i>16</i>
<i>c) Pollution d'origine agricole</i>	<i>17</i>
<i>d) Pollution industrielle</i>	<i>17</i>
<i>Sources naturelles.....</i>	<i>17</i>
<i>Lessivage ou lixiviation géologique (Arsenic et Fluor)</i>	<i>17</i>
<i>L'eutrophisation ou l'autotrophisation naturelle</i>	<i>17</i>
<i>Les impacts de l'activité volcanique</i>	<i>17</i>
<i>I-1-2-Types de polluants.....</i>	<i>18</i>
<i>Polluants organiques.....</i>	<i>18</i>
<i>Polluants inorganiques</i>	<i>18</i>
<i>Polluants émergents</i>	<i>18</i>
<i>Polluants biologiques.....</i>	<i>18</i>
<i>I-2-Les colorants.....</i>	<i>18</i>
<i>I-2-1-Classification des colorants.....</i>	<i>19</i>
<i>I-2-2- Impacts des rejets colorés.....</i>	<i>21</i>
<i>a) La pollution des eaux.....</i>	<i>21</i>
<i>b) La toxicité des colorants</i>	<i>21</i>

<i>I-3- Bleu de méthylène.....</i>	<i>22</i>
<i>I-3-1-Structure du bleu de méthylène.....</i>	<i>22</i>
<i>Composants structuraux</i>	<i>22</i>
<i>Formule structurale</i>	<i>22</i>
<i>Le Chromophore</i>	<i>23</i>
<i>I-3-2- Propriétés physiques et chimiques du Bleu de Méthylène.....</i>	<i>23</i>

CHAPITRE II : L'adsorption

<i>Introduction.....</i>	<i>26</i>
<i>II-1- d'adsorption.....</i>	<i>26</i>
<i>II-1-1-Type d'adsorption.....</i>	<i>26</i>
<i>a. L'adsorption physique</i>	<i>26</i>
<i>b. L'adsorption chimique</i>	<i>26</i>
<i>II-1-2- Les mécanismes de l'adsorption.....</i>	<i>27</i>
<i>II-1-3-Facteurs influençant l'équilibre de l'adsorption.....</i>	<i>27</i>
<i>Nature de l'adsorbant</i>	<i>27</i>
<i>Nature de l'adsorbat</i>	<i>28</i>
<i>Le pH</i>	<i>28</i>
<i>La concentration</i>	<i>28</i>
<i>La température</i>	<i>28</i>
<i>Temps de contact</i>	<i>28</i>
<i>II-2-Les adsorbants.....</i>	<i>28</i>
<i>II-2-1-Origine et classification des adsorbants.....</i>	<i>28</i>
<i>a. Les adsorbants naturels</i>	<i>28</i>
<i>b. Les adsorbants synthétiques</i>	<i>29</i>
<i>c. Les bio-adsorbants (Biosorbants)</i>	<i>29</i>
<i>II-3-Charbon actif.....</i>	<i>29</i>
<i>II-3-1- Origine des charbons actifs.....</i>	<i>30</i>
<i>II-3-2-Classification des charbons actifs.....</i>	<i>30</i>
<i>II-3-3-Charbon actif composite.....</i>	<i>31</i>

<i>II-3-4-Charbon actif nanostructuré d'origine lignocellulosique à base d'oxydes métalliques.</i>	<i>31</i>
<i>II-4- Les isothermes d'adsorption</i>	<i>31</i>
<i>II-4-1-Classification des isothermes d'adsorption selon Giles (1974)</i>	<i>31</i>
<i>II-4-2-Isotherme de Langmuir.....</i>	<i>33</i>
<i>II-4-3-Isotherme de Freundlich.....</i>	<i>33</i>
<i>II-4-4-Isotherme de Temkin -Pyzhev.....</i>	<i>33</i>
<i>II-5-Modèles d'études cinétiques.....</i>	<i>34</i>
<i>II-5-1-Modèle pseudo premier ordre de Lagergren.....</i>	<i>34</i>
<i>II-5-2- Modèle pseudo-second ordre de Blanchard.....</i>	<i>35</i>
<i>II-5-3-Modèle de diffusion intra-particulaire.....</i>	<i>35</i>
<i>II-6- Etude thermodynamique d'adsorption.....</i>	<i>35</i>
<i>II-6-1- Les paramètres thermodynamiques.....</i>	<i>36</i>

CHAPITRE III : Partie expérimentale

<i>Introduction.....</i>	<i>39</i>
<i>III-1-Produits chimiques.....</i>	<i>39</i>
<i>III-2-Matériels.....</i>	<i>39</i>
<i>III-4-Courbe d'étalonnage.....</i>	<i>42</i>
<i>III-5-Courbe d'adsorption.....</i>	<i>43</i>
<i>III-6-Préparation des solutions.....</i>	<i>44</i>

CHAPITRE IV : résultats et discussions

<i>Introduction.....</i>	<i>46</i>
<i>V-1- Effet des paramètres opératoires.....</i>	<i>46</i>
<i>V-1-1- Effet de concentration initiale.....</i>	<i>46</i>
<i>V-1-2- Effet de temps de contact.....</i>	<i>47</i>
<i>V-1-3- Effet de la dose.....</i>	<i>49</i>
<i>V-1-4- Effet de pH.....</i>	<i>50</i>

<i>V-1-5- Effet de la force ionique.....</i>	<i>53</i>
<i>V-2- RESULTATS ET DISCUSSION.....</i>	<i>54</i>
<i>V-2-1-ETUDE CINETIQUE.....</i>	<i>54</i>
<i>V-2-1-1-MODELE PSEUDO PREMIER ORDRE</i>	<i>56</i>
<i>V-2-1.2 MODELE PSEUDO SECOND ORDRE</i>	<i>57</i>
<i>V-2-2-Isotherme D'adsorption Du Bleu De Méthylène.....</i>	<i>59</i>
<i>V-2-3-ETUDE THERMODINAMIQUE</i>	<i>62</i>

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est source de toute vie et recouvre 70 % de la surface de la Terre. Malgré son importance vitale, depuis la fin de la Seconde Guerre Mondiale, les ressources en eau ont subi une transformation critique en raison d'une expansion industrielle sans précédent et d'une croissance démographique rapide. Cette évolution a engendré une consommation excessive d'eau et un déséquilibre écologique, les activités humaines intensives ayant entraîné le rejet de nombreux polluants organiques et industriels dans les milieux aquatiques [1].

L'eau constitue un vecteur essentiel des activités humaines, se déployant à travers deux usages majeurs : l'un domestique, garant de la santé publique, et l'autre industriel, pilier fondamental des processus de transformation.

À l'échelle domestique, l'utilisation de l'eau est partout. Elle est vitale non seulement pour l'hygiène personnelle et l'assainissement, mais aussi pour les tâches ménagères courantes et la préparation des repas. Le volume d'eau consommé pour l'entretien du cadre de vie et le fonctionnement des équipements électroménagers représente ainsi une composante significative des besoins hydriques quotidiens d'un foyer [2].

Toutefois, cette exploitation intensive et diversifiée n'est pas sans conséquences, car elle génère des flux massifs de rejets polluants. La pollution des ressources en eau constitue un problème environnemental majeur, principalement lié aux activités industrielles et urbaines. Parmi les polluants les plus préoccupants figurent les colorants synthétiques, en raison de leur stabilité chimique, de leur résistance à la biodégradation et de leur forte visibilité, même à faibles concentrations. Ces colorants sont largement utilisés dans diverses industries, notamment le textile, la papeterie, et la cosmétique. Les effluents colorés issus de ces secteurs sont souvent rejetés dans les milieux aquatiques sans traitement préalable ou utilisés directement pour l'irrigation, ce qui représente un risque sérieux pour la santé publique et les écosystèmes.

Face à cet impératif écologique et réglementaire, il devient crucial de développer des procédés de dépollution performants. La législation relative à la protection de l'environnement impose des normes plus strictes et encourage le développement de méthodes de traitement efficaces pour contrôler les rejets industriels. Parmi les procédés étudiés dans la littérature, ***l'adsorption*** est l'une des techniques les plus utilisées pour le traitement des eaux usées contenant des colorants, en raison de sa simplicité de conception, de son efficacité élevée et de sa sélectivité

Introduction générale

vis-à-vis des polluants ciblés. L'efficacité de ce procédé dépend fortement des propriétés de surface de l'adsorbant ainsi que des paramètres opératoires.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude, en prenant le bleu de méthylène comme colorant synthétique modèle, largement utilisé à l'échelle industrielle et fréquemment choisi pour évaluer les performances des adsorbants carbonés.

Ce projet de fin d'études de Master en génie des procédés de l'environnement vise à optimiser les paramètres opératoires de l'adsorption du bleu de méthylène sur un support carboné composite, notamment le temps de contact, la dose d'adsorbant, la température et le pH de la solution. Il comprend également la modélisation des données expérimentales à l'aide de modèles cinétiques et d'isothermes, ainsi que la détermination des paramètres thermodynamiques afin d'évaluer la faisabilité d'une régénération du support utilisé. Ainsi, ce mémoire s'articule autour de l'optimisation des performances adsorptives d'un support carboné composite pour l'élimination du bleu de méthylène. Dans une première partie, nous présenterons une synthèse bibliographique des procédés d'adsorption et des propriétés des adsorbants. Ensuite, nous détaillerons le protocole expérimental adopté, suivi d'une analyse approfondie des résultats obtenus, notamment à travers l'étude de la cinétique, des isothermes et des paramètres thermodynamiques, afin d'évaluer l'efficacité et la viabilité du matériau synthétisé.

Recherche bibliographique

Recherche bibliographique

I-1-Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est reconnue comme l'une des manifestations les plus marquantes de la dégradation environnementale contemporaine. Elle n'est plus seulement considérée comme inutilisable ou comme une perturbation de l'équilibre écologique ; ces dernières décennies, l'eau est devenue de plus en plus vulnérable aux activités humaines, tant chimiques que biologiques. Ceci a entraîné des modifications cumulatives chez les organismes vivants, notamment les organismes aquatiques qui en dépendent pour leur survie [3].

La pollution de l'eau peut être définie comme un ensemble de milliers de composés chimiques organiques et inorganiques résultant des activités humaines. Ces composés sont présents à de très faibles concentrations (de l'ordre du μg au ng par litre) mais possèdent le potentiel d'avoir des impacts environnementaux et sanitaires à long terme en raison de leurs propriétés chimiques et physiques individuelles [4, 5].

I-1-1-Sources de la pollution des eaux

Les sources de pollution de l'eau se divisent en deux catégories : la pollution naturelle et la pollution anthropique (ou d'origine humaine), qui résulte des activités de l'homme. Dans les paragraphes suivants, nous aborderons ces deux catégories plus en détail :

- a) **Sources anthropiques (d'origine humaine) :** La dégradation de la qualité des ressources hydriques est intrinsèquement liée aux flux polluants issus des activités anthropiques (urbaines, agricoles et industrielles...etc). En s'appuyant sur l'approche de (Castany, 1982), le milieu aquatique constitue le vecteur physique par excellence et le moteur principal assurant le transport et la dissémination de ces contaminants à travers les différents écosystèmes, agissant ainsi comme le véhicule majeur de la pollution hydrique.[5]
- b) **Pollution d'origine domestique et urbaine :** Elle est engendrée par le rejet des déchets ménagers et des résidus qui accompagnent, tels que les eaux turbides provenant des toilettes et des activités ménagères quotidiennes, les produits chimiques des cosmétiques, en plus des résidus pétroliers des voitures et autres [6]

- c) **Pollution d'origine agricole** : Elle résulte de l'utilisation des pesticides chimiques et des déjections animales dans les activités agricoles, ces polluants s'infiltrant à travers le sol jusqu'à atteindre les nappes phréatiques ^[6]
- d) **Pollution industrielle** : Ce type de pollution est généralement engendré par les rejets industriels et les substances chimiques qui en découlent, telles que les hydrocarbures et les polychlorobiphényles (PCB) ^[6]
- e) **Sources naturelles**
- **Lessivage ou lixiviation géologique (Arsenic et Fluor)** : Il est établi que le sous-sol est constitué de diverses strates rocheuses dont certaines formations recèlent intrinsèquement des métaux lourds et des substances toxiques. Par conséquent, la structure géologique constitue une source majeure de contamination naturelle des ressources hydriques. Ce phénomène survient lors de l'infiltration des eaux pluviales ou de l'écoulement des eaux souterraines à travers ces formations rocheuses ; le contact prolongé entre l'eau et la roche favorise la solubilisation de ces éléments nocifs et leur transfert vers les milieux aquatiques. Ce processus, qui entraîne une augmentation des concentrations de polluants tels que le fluor, est communément appelé lessivage géologique (ou lixiviation) ^[7].
 - **L'eutrophisation ou l'autotrophisation naturelle** : Indépendamment des causes industrielles et agricoles, l'eutrophisation constitue une étape biologique inévitable du cycle de vie des écosystèmes lacustres et fluviaux. Ce phénomène résulte de l'accumulation spontanée de nutriments, tels que le phosphore et l'azote, issus du substrat rocheux environnant. L'excès de ces éléments engendre une rupture de l'équilibre biochimique des masses d'eau, provoquant une prolifération algale intensive. En dernier lieu, ce processus conduit à l'épuisement de l'oxygène dissous et à l'altération des propriétés physico-chimiques de l'eau, et ce, en l'absence de toute intervention anthropique ^[8].
 - **Les impacts de l'activité volcanique** : Bien que les éruptions volcaniques soient des événements naturels épisodiques, elles exercent un impact sévère sur la dégradation de la qualité des eaux de surface. Ce phénomène se manifeste par d'importantes émissions de gaz acides et des retombées massives de cendres volcaniques. Sur le plan physico-chimique, l'interaction entre l'eau et les cendres déclenche un processus de lixiviation rapide, libérant des ions et des métaux traces toxiques — tels que les fluorures, l'aluminium

et le fer initialement adsorbés à la surface des téphras (fragments volcaniques). La mise en solution de ces éléments entraîne une acidification du milieu (chute du pH) ainsi qu'une augmentation de la charge polluante et de la turbidité de l'eau [9].

I-1-2-Types de polluants

Un polluant est défini comme toute substance (solide, liquide ou gazeuse) ou toute forme d'énergie (chaleur, rayonnement, etc.) introduite dans l'eau. Les polluants sont nombreux et peuvent être classés selon leur nature chimique et leurs propriétés physiques en plusieurs grandes catégories :

- **Polluants organiques** : Ce sont parmi les types les plus complexes et les plus répandus. Ils comprennent des substances contenant du carbone, comme les colorants, les pesticides, les phénols et les hydrocarbures [10].
- **Polluants inorganiques** : Ils comprennent des éléments et des substances chimiques qui ne sont pas à base de carbone. Les plus importants sont les métaux lourds et les phytonutriments [10, 5].
- **Polluants émergents** : Ce sont des composés chimiques fins, notamment les déchets pharmaceutiques et les produits de soins personnels [11].
- **Polluants biologiques** : Ils sont constitués de micro-organismes pathogènes, comme les bactéries.

I-2-Les colorants

Les colorants sont des polluants très visibles et indésirables. Leur structure complexe les rend extrêmement stables à la lumière et résistants à la biodégradation, ce qui signifie qu'ils ne se décomposent pas facilement dans la nature. Nombre de ces colorants possèdent également des propriétés toxiques et peuvent être cancérogènes ou mutagènes, rendant leur élimination de l'eau essentielle à la protection de la santé publique et de l'environnement [12].

Les colorants sont également définis comme des molécules complexes contenant un groupe « chromophores » et un groupe « auxochromes », ce qui les rend très stables et résistants à la fois à la biodégradation et à la dégradation chimique, et difficiles à éliminer par les méthodes conventionnelles. Le tableau ci-dessous présente les groupements chromophores ainsi les groupements auxochromes.

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxchromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupeur donneur d'électrons

I-2-1-Classification des colorants

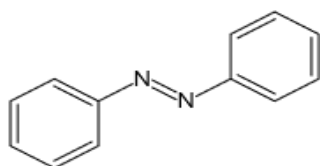
Les colorants se caractérisent par la diversité de leurs structures chimiques, critère sur lequel se sont appuyés les chercheurs pour classer les colorants et déterminer leurs modes d'application sur différents supports (tels que les textiles, le papier, le cuir, les plastiques, etc.). Outre la structure chimique, certains scientifiques ont également orienté leurs travaux vers une classification des colorants selon leur domaine d'application. Ce dernier fournit des informations essentielles concernant la solubilité du colorant dans le bain de teinture ainsi que le mécanisme de sa fixation sur le matériau ^[13].

Tableau I.2: Classification chimique et tinctoriale des colorants ^[13]

Classification chimique	Classification tinctoriale
- Colorants azoïques	- Colorants acides ou anioniques
- Colorants anthraquinoniques	- Colorants basiques ou cationiques
- Colorants de triphénylméthane	- Colorants de cuve
- Colorants indigoïdes	- Colorants à complexe métallique
- Colorants phtalocyanines	- Colorants réactifs
- Colorants au soufre	- Colorants développés ou azoïques insolubles

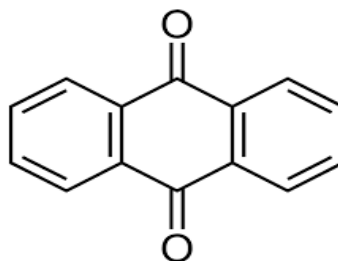
- Les structures chimiques de quelques exemples types de colorants sont montrées dans la figure suivante

Azobenzène



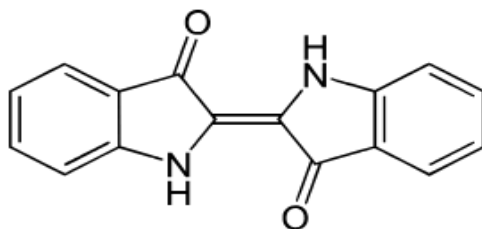
a) - Colorants azoïques

Anthraquinone



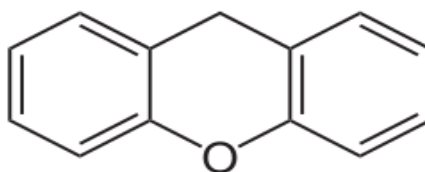
b) - Colorants anthraquinoniques

Indigo



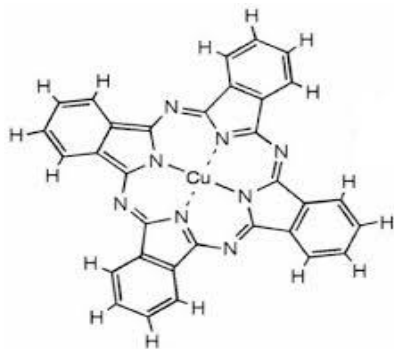
c) - colorants indigoïdes

xanthène



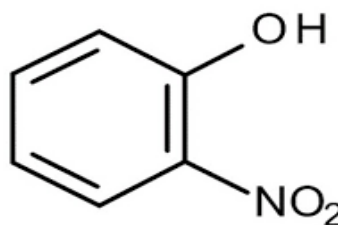
d) - colorants xanthènes

Pigment synthétique



e) - Les phthalocyanines

Ortho nitrophénol



f) - colorants nitrés et nitrosés

Figure I- 1 : Types de colorants

I-2-3- Impacts des rejets colorés

- a) **La pollution des eaux** : Certains scientifiques considèrent que la pollution de l'eau par les colorants et les produits chimiques n'est pas seulement un problème technique, mais une véritable « agression contre le milieu vital » :
- **Les risques perçus** : La pollution de l'eau représente une « peur fondamentale » car l'eau est un élément vital. La coloration de l'eau est la seule preuve visuelle permettant à la société de réaliser l'existence d'un « danger chimique » caché ^[14].
 - **La perte de contrôle technique** : Certains chercheurs soulignent que l'incapacité des stations de traitement à éliminer totalement la couleur reflète les « limites des connaissances scientifiques » face à la complexité des matières synthétiques. Cela transforme les cours d'eau en « vecteurs de risques » ^[14].
- b) **La toxicité des colorants** : Dans le chapitre des « risques chimiques », l'accent est mis sur la toxicité invisible à l'œil nu (la génotoxicité et la cancérogénicité) :
- **La toxicité cumulative** : Les colorants représentent un danger de « toxicité lente » ou « silencieuse ». Ils ne tuent pas immédiatement, mais s'accumulent dans l'environnement, ce qui crée une inquiétude permanente concernant l'avenir sanitaire des générations futures
 - **Les risques génétiques (L'atteinte à l'ADN)** : Des scientifiques font le lien entre les produits chimiques (comme les colorants aminés) et la « menace biologique ». Ils considèrent que la capacité de ces substances à pénétrer dans la cellule et à modifier l'ADN est le sommet du « risque technique » auquel l'homme moderne est confronté. Ici, la science devient un moyen de produire des substances dont on ne peut prédire tous les effets secondaires ^[15].

I-3- Bleu de méthylène

Le Bleu de Méthylène, connu chimiquement sous le nom de « chlorure de tétraméthylthionine », est l'un des colorants organiques synthétiques les plus importants et les plus anciens appartenant à la famille des « phénothiazines ». Ce composé se caractérise par sa nature cationique (charge positive) très forte. Il est largement utilisé dans la teinture du coton, de la soie et du papier. Le bleu de méthylène est également connu pour sa grande solubilité dans l'eau, ce qui lui donne une couleur bleue intense même à des concentrations très faibles. Bien qu'il soit considéré comme moins toxique par rapport à d'autres colorants, sa présence dans l'eau peut causer des dommages importants tels que des vomissements, des maux de tête et une augmentation du rythme cardiaque en cas d'exposition excessive ^[16].

I-3-1-Structure du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant appartenant à la famille des colorants thiaziniques. À l'état sec, il se présente sous la forme d'une poudre cristalline de couleur vert foncé, mais il donne une solution d'un bleu intense lorsqu'il est dissous dans l'eau. Il se caractérise par une structure plane, ce qui facilite son intercalation entre les molécules d'autres substances ^[17].

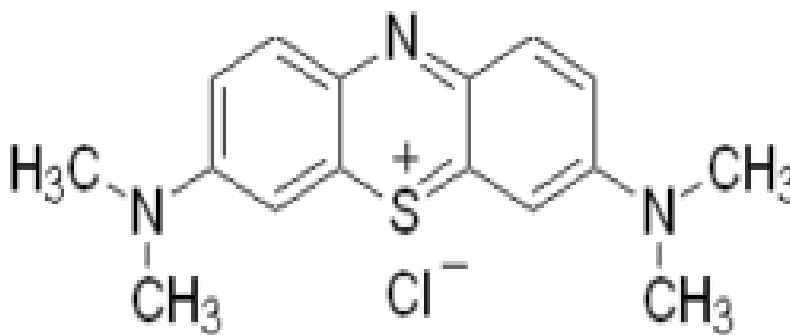


Figure I- 2 : Structure du bleu de méthylène (formule chimique : $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)

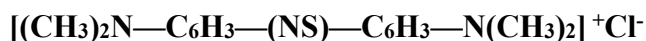
a) Composants structuraux

- **Noyau phénothiazinique :** La structure centrale est composée de trois cycles fusionnés ; deux cycles benzéniques reliés par un cycle hexagonal contenant un atome de soufre (S) et un atome d'azote (N) ^[17].

- **Groupements auxochromes** : La molécule possède deux groupements "diméthylamine" —N(CH₃)₂ fixés aux positions 3 et 7 du squelette aromatique. Ce sont ces groupes qui sont responsables du renforcement et de la modulation de l'intensité de la couleur ^[17].

b) Formule structurale

La molécule est généralement représentée dans un état de résonance, où la charge positive est délocalisée à travers le système conjugué ^[17].



c) Le Chromophore

Selon l'analyse scientifique, le chromophore du bleu de méthylène n'est pas un atome unique, mais plutôt le système conjugué étendu (Extended Conjugated System) qui s'étend sur les trois cycles aromatiques avec les atomes d'azote et de soufre centraux. Ce système permet la libre circulation des électrons (électrons π), ce qui amène la molécule à absorber la lumière dans la région rouge du spectre électromagnétique (à une longueur d'onde d'environ 664 nm), apparaissant ainsi sous sa couleur complémentaire : le bleu ^[17].

I-3-2- Propriétés physiques et chimiques du Bleu de Méthylène

Les propriétés du Bleu de Méthylène sont résumées dans le tableau suivant ^[17] :

Tableau I- 3 : Propriétés chimiques et physiques du BM

Propriétés chimiques du Bleu de Méthylène	
Synonyme	Basic Blue 9 / Methylthioninium chloride
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Index de couleur	52015
Nombre de C. A. S	61-73-4
Caractères ionique	Cationique (Basique)
pKa	3,8
Réactivité (Redox)	Réductible en forme Leuco (incolore)
Propriétés physiques du Bleu de méthylène	
Masse molaire	319,85 g/mol

Recherche bibliographique

Aspect physique	Poudre cristalline vert foncé (éclat métallique)
λ max (nm)	664
T Fusion	100-110
Pression	760 mmHg
Log P (Octanol/Eau)	0,58
Solubilité dans l'eau	~40 - 50 g/L à 20°C (Très soluble)
Solubilité organique	Soluble dans l'éthanol ; insoluble dans l'éther

L'Adsorption

Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface essentiel. Elle est largement utilisée en chimie analytique et pour le traitement des eaux pour le piégeage de polluants. Ce processus consiste en la fixation sélective de molécules ou de substances chimiques sur une surface solide ou liquide. Cette interaction crée des phénomènes physiques ou chimiques entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. L'adsorption est donc d'une grande importance dans de nombreux domaines.

II-1- d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface physique et chimique qui consiste en l'accumulation de molécules ou d'ions (l'adsorbat) à partir d'une phase liquide ou gazeuse sur la surface d'un solide (l'adsorbant). Ce processus résulte d'un déséquilibre des forces moléculaires à l'interface entre les deux phases. Il se distingue de l'absorption car il se limite à la surface et aux pores sans pénétrer dans tout le volume du solide. Cette opération repose sur une grande sélectivité de la surface envers certains polluants et se poursuit jusqu'à atteindre un état d'équilibre dynamique. Cela en fait une technique essentielle et efficace en génie de l'environnement et pour le traitement des eaux, notamment pour l'élimination des polluants fins comme les colorants et les métaux lourds [18].

II-1-1-Type d'adsorption

- a. **L'adsorption physique :** Elle est causée par des forces d'attraction moléculaires faibles appelées forces de Van der Waals, semblables aux forces responsables de la liquéfaction des gaz. Ce type se caractérise par sa réversibilité (l'adsorbât peut-être régénérer facilement). La chaleur d'adsorption est faible et il est possible de former plusieurs couches de molécules sur la surface [18].
- b. **L'adsorption chimique :** Elle résulte de la formation de liaisons chimiques fortes (covalentes ou ioniques) entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant. Ce type est souvent irréversible (difficile de séparer le polluant après sa fixation). La chaleur d'adsorption est très élevée par rapport à l'adsorption physique. Elle est aussi très spécifique et conduit toujours à la formation d'une seule couche (monocouche) de molécules sur la surface [18].

Tableau II.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [19]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaisons	Liaisons de Van Der Waals	Liaisons chimiques
Température de processus	Relativement faible par rapport aux températures d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	Conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide indépendante de la température	Très lente
Chaleurs d'adsorption	< (80kJ/mol)	>(80kJ/mol)
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation de monocouches et multicouches	Formation de monocouches

II-1-2- Les mécanismes de l'adsorption

L'adsorption est régie par des phénomènes moléculaires qui se déroulent en quatre étapes successives [19]. :

- **Transfert externe :** Transfert de l'adsorbat depuis la solution vers les environs de l'adsorbant,
 - **Diffusion de film :** Passage de l'adsorbât à travers la couche liquide entourant le grain,
 - **Diffusion interne :** Pénétration de la matière à l'intérieur des pores vers les sites actifs,
 - **Réaction de surface :** Fixation finale de la molécule sur le site actif [20].
- **Nature des liaisons (Adsorbat / Adsorbant) :** La force de fixation dépend de la nature des interactions. On distingue deux types de liaisons selon leur énergie [21].
- **Liaisons fortes (> 80 kJ/mol) :** Concernent l'adsorption chimique (ex : liaisons ioniques).
 - **Liaisons faibles (< 80 kJ/mol) :** Concernent l'adsorption physique (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène).

II-1-3-Facteurs influençant l'équilibre de l'adsorption

De nombreux paramètres influencent l'équilibre d'adsorption, tels que la nature du soluté, les caractéristiques de l'adsorbant, le pH, la température et la présence d'autres composés [22, 23].

- **Nature de l'adsorbant :** Les propriétés de l'adsorbant (telles que la taille des pores et la surface spécifique) influencent l'adsorption physique et chimique. La polarité du matériau

L'adsorption

est un facteur essentiel ; le traitement chimique qui augmente l'acidité de surface accroît la polarité, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes [23].

- **Nature de l'adsorbat** : La taille de la molécule, sa polarité et sa solubilité jouent un rôle clé. Plus la structure moléculaire est grande, plus elle est difficile à retenir. De plus, la présence de plusieurs substances dans la solution crée une compétition pour les sites d'adsorption [24, 25].
- **Le pH** : C'est un paramètre fondamental qui modifie la charge de l'adsorbant et de l'adsorbât. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats d'élimination des polluants sont obtenus à des valeurs de pH faibles [24, 25].
- **La concentration** : Une concentration initiale élevée augmente la vitesse d'adsorption car un plus grand nombre de molécules est exposé aux sites actifs du matériau. Cependant, cela peut entraîner une diminution du rendement global [25].
- **La température** : L'adsorption peut être un processus exothermique ou endothermique. En général, l'augmentation de la température favorise la chimisorption [25].
- **Temps de contact** : La vitesse d'adsorption est très rapide au début du processus, puis elle ralentit à mesure que le système s'approche de la saturation (l'équilibre) [25].

II-2-Les adsorbants

Les adsorbants sont des matériaux solides, naturels ou synthétiques, caractérisés par une grande capacité à attirer et à retenir des molécules (gaz ou liquides) sur leur surface ou à l'intérieur de leurs pores. Ils possèdent une surface spécifique interne très élevée par rapport à leur volume externe, ce qui offre un grand nombre de sites actifs pour l'adsorption. L'adsorbant a également la capacité de retenir préférentiellement un polluant spécifique en fonction des forces physiques ou des liaisons chimiques.

II-2-1-Origine et classification des adsorbants

Les adsorbants sont classés selon leur origine et leur mode de préparation en trois catégories principales :

- a. **Les adsorbants naturels** : Ce sont des matériaux présents dans la nature, utilisés directement ou après un traitement simple.

L'adsorption

- **Les minéraux argileux** : tels que la bentonite, le kaolin et la pyrophyllite. Ils se caractérisent par une structure en feuillets et une bonne surface spécifique.
- **Les zéolites naturelles** : des minéraux silicatés ayant une structure poreuse très régulière, agissant comme des tamis moléculaires.
- **Les oxydes métalliques** : comme les oxydes de fer, d'aluminium et la silice naturelle.
- b. **Les adsorbants synthétiques** : Ce sont des matériaux préparés industriellement pour obtenir des propriétés spécifiques (surface spécifique immense ou pores très fins).
 - **Le charbon actif** : le plus célèbre mondialement, caractérisé par une surface spécifique très élevée pouvant dépasser 1000 m²/g.
 - **Le gel de silice** : un matériau amorphe largement utilisé pour la déshydratation des gaz.
 - **Les polymères synthétiques** : des résines échangeuses d'ions ou des polymères poreux conçus pour l'adsorption de polluants spécifiques.
- c. **Les bio-adsorbants (Biosorbants)** : Ce sont des matériaux dérivés de la biomasse ou de déchets agricoles. Ils représentent une bonne option économique et écologique.
 - **Déchets agricoles** : tels que les balles de riz, le marc de café et les écorces de fruits.
 - **Biomasse microbienne** : comme les algues, les champignons et les bactéries, qui possèdent des groupements fonctionnels sur leurs parois cellulaires capables de fixer les métaux lourds et les composés organiques tels que les colorants.

II-3-Charbon actif

Le charbon actif est défini comme un terme large englobant une vaste gamme de matériaux carbonés amorphes, traités pour acquérir des propriétés spécifiques. Bien qu'il soit décrit comme une substance amorphe, il possède une structure microcristalline qui diffère de celle du graphite par les distances entre ses couches. Il se caractérise par un développement exceptionnel de sa structure poreuse et une surface spécifique interne très vaste. Le charbon actif est principalement composé de carbone, avec une teneur variante entre 85 % et 95 %, en plus d'autres éléments tels que l'hydrogène, l'azote, le soufre et l'oxygène, qui s'y lient lors du processus de préparation ou d'activation. Ainsi, sa grande capacité d'adsorption provient de sa large surface spécifique, de sa structure dominée par des micropores et d'une réactivité de surface élevée [26, 27].

II-3-1- Origine des charbons actifs

Toutes les matières riches en carbone peuvent être utilisées pour la fabrication du charbon actif. On distingue trois origines principales :

- a. **Origine végétale** : C'est la source la plus renouvelable. Elle inclut le bois, les coques de noix de coco (très appréciées pour leur structure microporeuse) et divers résidus agricoles [26, 27].
- b. **Origine minérale** : Elle regroupe les différents types de charbons fossiles tels que la houille (Coal), le lignite, l'antracite et la tourbe. Ces sources sont privilégiées pour la production industrielle à grande échelle [26 ; 27].
- c. **Origine animale** : Elle concerne principalement les os d'animaux. Le charbon d'os (noir d'os) est obtenu par calcination et est utilisé spécifiquement pour certaines applications comme la décoloration des sirops de sucre ou l'élimination du fluor [26, 27].

II-3-2-Classification des charbons actifs

Les charbons actifs sont classés principalement selon leur forme physique et la taille de leurs particules :

- a. **Le Charbon Actif en Poudre (CAP)** : Il est constitué de particules broyées d'une taille inférieure à 0,177 mm, Il est principalement utilisé dans le traitement des eaux par adsorption discontinue (mode Batch).
- b. **Le Charbon Actif en Grain (CAG)** : Il possède une taille de particule plus grande, ce qui permet son utilisation dans des lits fixes (colonnes) sans provoquer de perte de charge importante. Ce type présente l'avantage d'être régénérable.
- c. **Le Charbon Actif Extrudé (Pellets)** : Il se présente sous forme de petits cylindres obtenus par extrusion. Ce type est privilégié pour les applications en phase gazeuse en raison de sa faible résistance au flux d'air.
- d. **Les Fibres de Carbone Activé (FCA)** : Ce sont des matériaux fibreux caractérisés par une cinétique d'adsorption très rapide. Elles sont utilisées dans des applications spécifiques telles que les vêtements de protection ou le domaine médical.

II-3-3-Charbon actif composite

Le charbon actif composite est défini comme un matériau issu de la combinaison du charbon actif avec d'autres substances (telles que des métaux, des oxydes métalliques ou des polymères) afin d'améliorer ses propriétés physico-chimiques et de l'adapter à des applications spécifiques. Il diffère fondamentalement du charbon actif ordinaire par sa structure de surface fonctionnelle et son mécanisme d'action. Il est d'ailleurs considéré comme un véritable laboratoire chimique miniature, conçu pour capturer et décomposer des polluants spécifiques avec une grande précision ^[27].

II-3-4-Charbon actif nanostructuré d'origine lignocellulosique à base d'oxydes métalliques

C'est un matériau d'adsorption hybride avancé, classé comme un charbon actif composite, car il est préparé à partir de résidus végétaux (lignocellulosiques) combinés à une phase inorganique. Il se caractérise par une structure poreuse très fine à l'échelle nanométrique, renforcée et fonctionnalisée par l'incorporation de nanoparticules d'oxydes métalliques. Cette structure composite vise à améliorer sa sélectivité pour capturer et décomposer des polluants complexes dans des milieux liquides ou gazeux, offrant ainsi une efficacité largement supérieure à celle du charbon actif conventionnel ^[27].

II-4- Les isothermes d'adsorption

À l'hypothèse de l'isotherme d'adsorption, nous pouvons déterminer comment les molécules se répartissent entre la surface solide et la solution à l'équilibre. Cette dernière établit une corrélation mécanique entre la capacité d'adsorption et la concentration résiduelle dans le milieu aqueux, le tout à une température constante.

II-4-1-Classification des isothermes d'adsorption selon Giles (1974)

Ces classifications se basent sur la forme initiale de la pente des courbes, ce qui permet d'interpréter et d'expliquer la nature des interactions entre les deux substances : l'adsorbant et l'adsorbat. En phase liquide, on distingue quatre types fondamentaux :

L'adsorption

La classe S (Adsorption Coopérative) : Elle se caractérise par une courbe en forme de "S" (sigmoïde), où l'affinité de la surface augmente avec le taux de recouvrement. Cela indique l'existence d'interactions attractives entre les molécules d'adsorbat déjà fixées sur la surface.

Classe L (Saturation Progressive) : C'est le type le plus fréquemment rencontré. Il se présente sous une forme concave par rapport à l'axe des concentrations. Cela s'explique par le fait qu'à mesure que la saturation de la surface par l'adsorbat augmente, le nombre de sites actifs disponibles diminue.

Classe H (Haute Affinité) : On peut dire que ce type est similaire à la classe L, mais il présente une pente initiale quasi verticale. Ceci témoigne de l'existence de liaisons fortes (chimiques), ce qui permet d'extraire la totalité du soluté, même à des concentrations très faibles (traces).

Classe C (Partition Linéaire) : La classe C se présente sous la forme d'une droite passant par l'origine. On en déduit que l'adsorbat ne se fixe pas uniquement sur la surface, mais pénètre également dans la structure interne de la matière solide (l'adsorbant) [28].

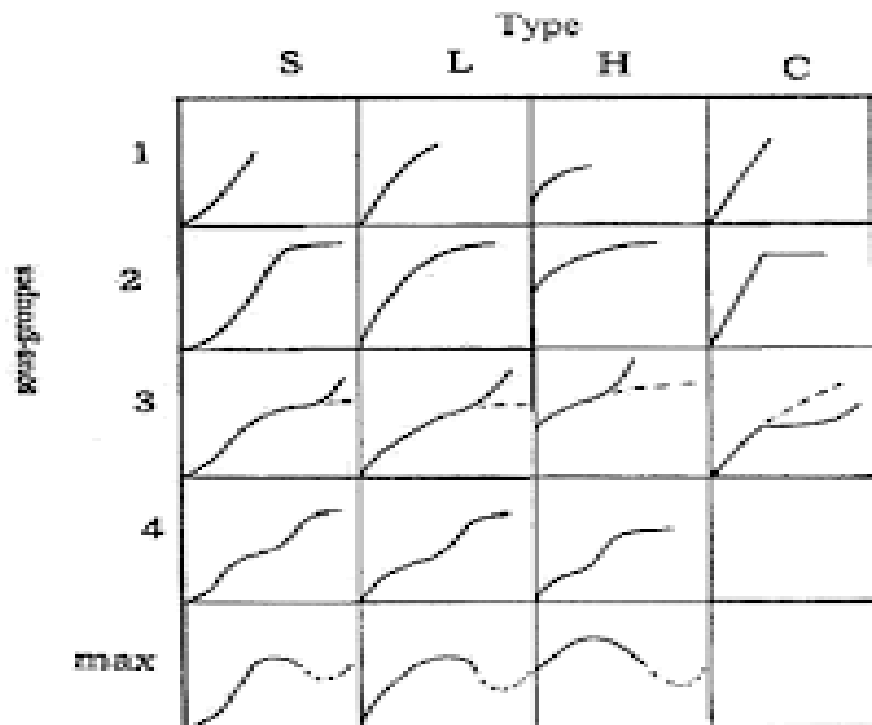


Figure II.1: Classes des isothermes d'après Gilles *et al.* [28]

II-4-2-Isotherme de Langmuir

L'hypothèse du modèle de Langmuir (1916) pour la description de l'équilibre d'adsorption de surface repose sur le fait que cette dernière se produit en une seule couche (monocouche) sur une surface aux propriétés physico-chimiques uniformes. Sur cette base, on considère que l'énergie de liaison est constante sur l'ensemble des sites actifs et qu'il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées sur la surface [29]. L'équation est donnée par :

$$q_e = \frac{(b \cdot K_L \cdot C_e)}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

- b : Capacité maximale d'adsorption (monocouche) en mg/g
- K_L : Constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption.

II-4-3-Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été proposé sous la forme d'une équation empirique afin de pallier les insuffisances et les limites de l'hypothèse de Langmuir. Ce modèle est utilisé pour décrire les systèmes d'adsorption impliquant des surfaces hétérogènes et la formation de couches moléculaires multiples (multicouches). Le principe de ce modèle repose sur le fait que l'énergie d'adsorption n'est pas constante ; au contraire, l'augmentation du taux de recouvrement des sites actifs sur la surface entraîne une décroissance exponentielle de cette énergie [30]. L'équation est :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

- K_F : Capacité d'adsorption relative.
- $1/n$: Intensité de l'adsorption (si $1/n < 1$, l'adsorption est favorable).

II-4-4-Isotherme de Temkin -Pyzhev

Le modèle de Temkin et Pyzhev repose sur l'idée que les molécules adsorbées sur la surface interagissent entre elles, ce qui entraîne une modification des propriétés énergétiques de cette surface. En d'autres termes, ce modèle indique que l'augmentation de la saturation de la surface conduit à une diminution de l'énergie d'adsorption. Cela se traduit par une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement de l'adsorbant, le tout est résumé par la relation suivante [31] :

$$q_e = B \ln (A C_e)$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (3)$$

$$\text{Où : } B = RT/bT$$

Avec

- B : constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol),
- A : constante de l'isotherme de Temkin (L/g),
- R : constante des gaz parfaits (J/mol K),
- T : température (K),
- C_e : concentration à l'équilibre (mg/L),
- bT : fonction de la chaleur d'adsorption

II-5-Modèles d'études cinétiques

II-5-1-Modèle pseudo premier ordre de Lagergren

Le modèle pseudo-premier ordre également connu sous le nom de modèle Lagergren (Eq. 6) était le premier modèle pour la sorption du système liquide solide basé sur la capacité solide. L'équation de Lagergren est l'une des équations de vitesse de sorption les plus utilisées pour la sorption d'un soluté à partir d'une solution liquide [32]. De plus, dans la plupart des cas, l'équation du premier ordre de Lagergren ne convient pas bien pour toute la gamme de temps de contact et est généralement applicable au cours des 20 à 30 premières minutes du processus d'adsorption [32].

Ce modèle est représenté par la relation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1 \times t) \quad (4)$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée au temps d'équilibre (mg /g)

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg / g)

t : constante du processus d'adsorption temps de (min)

k_1 : constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹)

II-5-2- Modèle pseudo-second ordre de Blanchard

Le modèle du pseudo-second ordre également connu sous le nom de modèle Blanchard (Eq. 10) suppose que la vitesse d'adsorption d'un soluté est proportionnelle au nombre de sites disponibles sur l'adsorbant [33]. Contrairement au premier modèle, le modèle du pseudo second ordre prédit le comportement sur toute la plage d'adsorption et est en accord avec un mécanisme d'adsorption étant l'étape de contrôle de vitesse tels que les procédés de transfert de masse et de réaction chimique [32][34]. En outre, les limitations de transfert de masse externe dans le système peuvent être négligées et que la sorption chimique est l'étape limitant la vitesse [35]. Alors, il est pris en compte ici l'adsorption des solutés d'une manière rapide et celle d'une manière lente sur les sites de haute énergie et ceux d'énergie faible respectivement.

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2}\right) q_e^2 + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (5)$$

- k_2 : constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

II-5-3- Modèle de diffusion intra-particulaire

Puisque les équations (pseudo-1 ordre Eq. 4) et (pseudo-2 ordre Eq. 6) ne peuvent identifier les mécanismes de diffusion, le modèle de diffusion intra-particulaire a été établi [35,36,37,38,39]. Les paramètres de vitesse pour la diffusion intra particule (k_{int}) à différentes concentrations initiales sont déterminés à l'aide de l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (6)$$

Où k_{int} est la constante de vitesse de diffusion intra particule ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg g^{-1}).

II-6- Etude thermodynamique d'adsorption

L'étude thermodynamique de l'adsorption constitue un outil d'analyse fondamental pour interpréter et décrire le transfert de masse entre les phases solide et liquide. Cette étude repose sur le calcul des grandeurs énergétiques standards, à savoir : les variations de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°). À travers ces paramètres, il est possible de confirmer la spontanéité du processus, de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption, et d'évaluer les variations du désordre moléculaire au cours de l'opération [40].

II-6-1- Les paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption (ΔH , ΔS et ΔG) de l'adsorbant par l'adsorbant peuvent être liés au coefficient de distribution (K_d) du corps dissous entre la phase solide et la phase liquide par la relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

- a. **Énergie libre de Gibbs (ΔG°)** : L'énergie libre de Gibbs constitue un indicateur essentiel pour déterminer la spontanéité du processus. Selon l'approche de [41], ce paramètre doit être dérivé de la constante d'équilibre thermodynamique adimensionnelle (K_d), afin de garantir la précision et la validité des calculs, exprimés par la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (8)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{C_e \times m} \quad (9)$$

Où R représente la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température absolue en Kelvin. Ainsi, lorsque la valeur de ΔG° est inférieure à zéro, le processus est considéré comme spontané, tandis qu'une valeur positive indique une non-spontanéité du point de vue thermodynamique

- b. **Enthalpie (ΔH°) et Entropie (ΔS°) standards** : La linéarisation de l'équation de Van't Hoff permet de déterminer les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie.

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

Les grandeurs (ΔH°) et (ΔS°) sont extraites à partir de l'exploitation graphique de $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$)

- **L'enthalpie standard (ΔH°)** : Ses valeurs permettent de distinguer et de classer les processus en exothermiques ($(\Delta H^\circ) < 0$) ou endothermiques ($(\Delta H^\circ) > 0$). Elle constitue également un critère déterminant la nature des interactions : une valeur absolue inférieure à 40 kJ mol^{-1} indique une physisorption, tandis qu'une valeur supérieure à 80 kJ mol^{-1} traduit une chimisorption

L'adsorption

- *L'entropie standard (ΔS°)* : Elle permet de suivre les variations du désordre à l'interface solide-liquide. Une valeur positive de ΔS° est, le plus souvent, corrélée à une augmentation de l'aléa structurel. Ce phénomène résulte de la libération des molécules de solvant lors de la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs ^[32].

Partie

expérimentale

Introduction

Dans cette partie, nous aborderons en premier lieu : les matériaux et les réactifs, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisées pour l'élimination du bleu de méthylène. En second lieu, nous présenterons l'étude expérimentale de l'adsorption du bleu de méthylène sur un charbon actif composite en poudre. Nous avons également étudié l'influence de divers paramètres sur le processus d'adsorption, tels que : le temps de contact, la concentration initiale, la température, la force ionique...etc.

Enfin, nous avons procédé à la modélisation des résultats obtenus et à l'examen des isothermes d'adsorption, ainsi qu'à l'étude de la cinétique d'adsorption et des paramètres thermodynamiques.

Partie I : Matériaux, Méthodes et Moyens expérimentaux

III-1-Produits chimiques

Tableau III-1 : Les produits chimiques

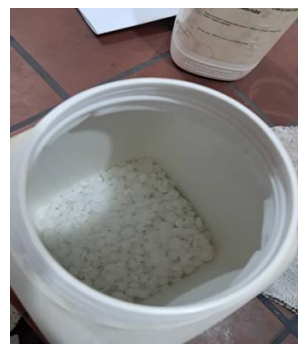
Bleu de méthylène

- Nom commercial : Sigma-Aldrich
- Formule chimique : $C_{16}H_{18}ClN_3S$
- Masse molaire : 319.85g/mol



Hydroxyde de sodium

- Nom commercial : La soude caustique
- Formule chimique : NaOH
- Masse molaire : 40g/mol



Acide chlorhydrique

- Nom commercial : Acide muriatique
- Formule chimique : HCl
- Masse molaire : 36,46 g/mol



Chlorure de Sodium

- Nom commercial : Sel
- Formule chimique : NaCl
- Masse molaire : 58,44 g/mol



Charbon actif

- Synthétisé et commercial



➤ L'eau distillée.

III-2-Materiels

Tableau III-2 : Matériels et leurs principes de fonctionnement

Balance de précision	Compensation de force électromagnétique : Équilibre le poids de l'échantillon par une force magnétique pour le convertir en valeur numérique.	
--	--	---

Parties expérimentales

Centrifugeuse	Force centrifuge : Séparation des composants selon leur densité par une rotation à haute vitesse.	
Spectrophotomètre UV	Loi de Beer-Lambert : Mesure de l'absorbance d'une solution, qui est proportionnelle à sa concentration.	
Thermomètre et thermostat	Thermomètre : Dilatation thermique : Variation du volume d'un liquide ou de la résistance électrique en fonction de la température. Thermostat : Rétroaction (Feedback) : Maintien d'une température constante en comparant la valeur réelle à la consigne.	
pH mètre	Potentiomètre : Mesure de la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence selon l'activité des ions H^+ .	
Étuve	Convection thermique : Circulation d'air chaud pour le séchage ou la stérilisation thermique des échantillons	

Parties expérimentales

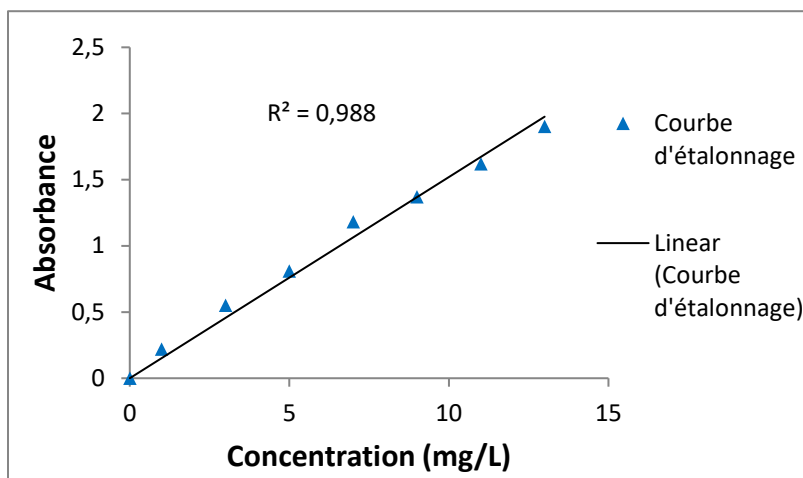
Agitateur magnétique	Champ magnétique ou mécanique : Rotation d'un barreau aimanté ou d'une hélice pour assurer l'homogénéité du mélange.	
Dessiccateur	Adsorption physique : Élimination de l'humidité ambiante à l'aide d'un agent déshydratant.	
Verrerie	Les fioles. / - Les béchers. / - Pipette & pro-pipette. / - Barreau magnétique. / - Entonnoir. / - Les tubes. / - Seringue. / - Verre de montre. / - Spatule. / - Flacon ambré.	

Partie II : Modes opératoires de préparation des solutions

III-4-Courbe d'étalonnage

A partir d'une solution mère préalablement préparée en faisant dissoudre 0,5 g de bleu de méthylène dans 500 mL d'eau distillée permettant ainsi d'obtenir une solution de concentration de 1000 mg/L. A partir de cette solution mère, on prépare des solutions filles de différentes concentrations de 1, 4, 7, 9, 11, 13... mg/L par des dilutions successives. Ensuite on mesure l'absorbance de chaque solution fille afin d'établir la courbe d'étalonnage qui nous permet la détermination des concentrations inconnues des solutions étudiées.

Figure III-1 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène



D'après la linéarité de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène, nous constatons que la loi de Beer-Lambert est parfaitement respectée. Cela prouve que la substance a été quasi totalement adsorbée par le charbon actif.

III-5-Courbe d'adsorption

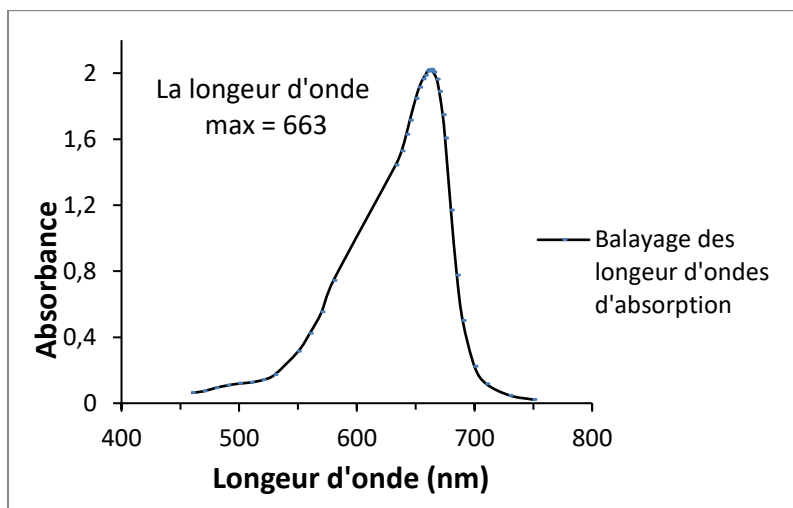


Figure III-2 : Courbe d'adsorption de bleu de méthylène

La courbe représente l'évolution de l'absorbance (Abs) en fonction de la longueur d'onde. On observe une absorption quasi nulle dans la gamme comprise entre 410 et 530 nm. Ensuite, une augmentation soudaine et forte de l'absorption se manifeste à partir de 580 nm, atteignant un premier pic à environ 610 nm avec une intensité d'absorption de 1,5. La courbe

Parties expérimentales

atteint ensuite sa valeur maximale $\lambda_{\max}$ à 662 nm avec une intensité de 2. Par la suite, on note une chute brutale et rapide de l'absorbance pour revenir à zéro vers 750 nm. Ceci prouve que cette substance est sélective dans son absorption, car elle possède une grande capacité à absorber les photons dont l'énergie correspond aux radiations orangées et rouges.

III-6-Préparation des solutions

Pour certaines études que nous aborderons ultérieurement, nous préparerons une série de solutions diluées avec des concentrations allant de 100 mg/L à 450 mg/L. La préparation s'effectue comme suit :

- Pour préparer une solution diluée de bleu de méthylène à 100 mg/L, nous prélevons 2,5 mL de la solution mère que nous introduisons dans une fiole jaugée de 25 mL, puis nous complétons avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Par conséquent, toutes les solutions sont préparées de la même manière, mais chacune nécessite un volume spécifique (de la solution mère), comme cela est illustré dans le tableau suivant :

C (mg/L)	Fiole (mL)
150 ,200 ,300, 350,400 ,450 ,500 ,550 600 ,650, 700	25 ,50 ,250 ,200

- Pour préparer une solution d'hydroxyde de sodium à 1M, nous prélevons 8g de NaOH et les faire dissoudre dans un peu d'eau distillé (~50%) et diluer jusqu'à trait de jauge de 200mL.

Pour préparer une solution diluée d'acide chlorhydrique à 1M de $C_i=12$ mg/L, nous prélevons 16,67 mL d'HCl concentré que nous introduisons dans une fiole jaugée de 200 mL, puis nous complétons avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Résultats et discussions

Introduction

Dans cette partie, nous avons fait des essais de fixation du polluant choisi (bleu de méthylène) sur le charbon actif composite afin de déterminer sa capacité d'adsorption par des isothermes tels de Langmuir et de Freundlich, étudier sa cinétique d'adsorption par des modèles cinétiques tels du pseudo-premier, pseudo-second ordre et le modèle inter-particulaire, et déterminer ses paramètres thermodynamiques.

Avant d'entamer ces tests, nous avons étudié l'influence de divers paramètres influençant d'adsorption de ce polluant tels que les effets de la concentration initiale, le temps de contact, la dose de l'adsorbant et le pH.

V-1- Effet des paramètres opératoires

V-1-1- Effet de concentration initiale

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale, des expériences ont été menées à un pH naturel et à température ambiante. Les essais ont porté sur différentes concentrations comprises entre 100 mg/L et 200mg/L tout en gardant les autres paramètres constants. L'ensemble des résultats est montré dans le tableau et le graphe ci-dessous.

Tableau V-1 : Effet de la concentration initiale du bleu de méthylène

Concentration initiale(mg/L)	Concentration d'équilibre (mg/ L)	Taux d'élimination %	Capacité d'adsorption (mg/g)
100	0,48	99,51	99,51
150	63,65	57,57	86,35
200	66,29	66,85	133,71

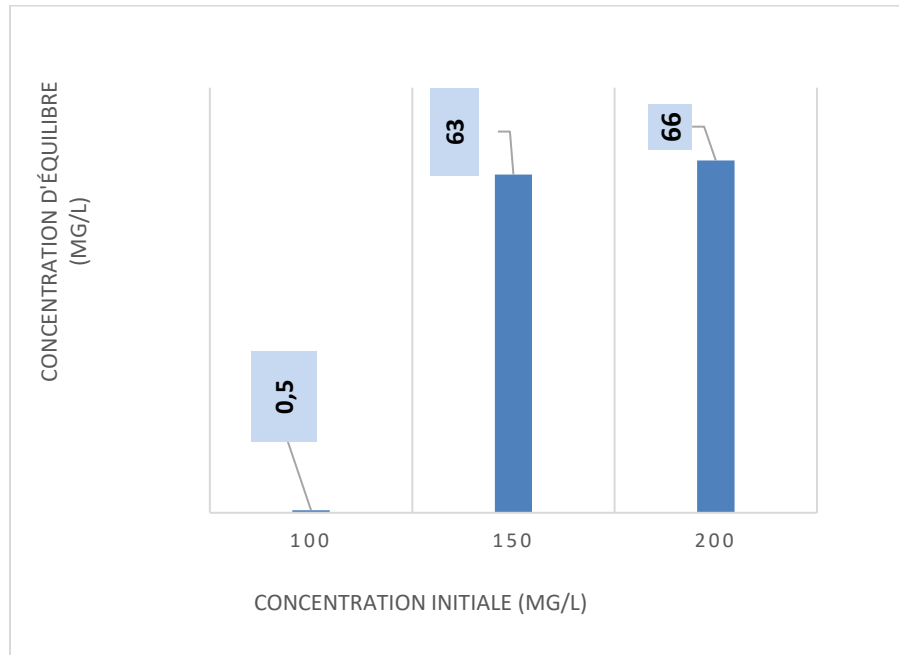


Figure V-1 : Concentration d'équilibre en fonction concentration initiale

Le tableau V-1 montre que le taux d'élimination de ce polluant diminue à mesure que la concentration initiale du colorant augmente, ce qui indique une saturation des sites actifs du charbon actif. Pour une concentration initiale est de 100 mg/L, le taux d'élimination atteint 99.51 %, tandis qu'il diminue à 66,85 % pour une concentration de 200mg/ L.

Conclusion :

L'augmentation de la concentration entraîne une intensification de la compétition entre les molécules, ce qui crée une force motrice vers les sites vacants (les pores du charbon actif).

V-1-2- Effet de temps de contact

Afin d'étudier l'effet du temps de contact sur le processus d'adsorption, nous avons réalisé une série d'expériences sous des conditions opératoires spécifiques, notamment à température ambiante et à un pH naturel et une masse de charbon actif composite $m = 0,025$ g. Pour valider la fiabilité de nos résultats, deux concentrations initiales ont été choisies pour le même test : 120 mg/ L et 150 mg/ L. L'ensemble des résultats est montré dans le tableau et le graphe ci-dessous :

Tableau V-2 : L'effet de temps de contact

Concentration 120 mg/ L			
Le temps de contact (min)	Concentration d'équilibre (mg/ L)	Taux d'élimination %	Capacité d'adsorption (mg/g)
30	33,774	71,8555	86,226
60	13,5091	88,742	106,490
90	12,003	89,998	107,997
120	19,828	83,476	100,172
Concentration 150 mg/ L			
30	84,997	43,336	65,003
60	63,648	57,568	86,352
90	41,110	72,593	108,890
120	45,076	69,949	104,924

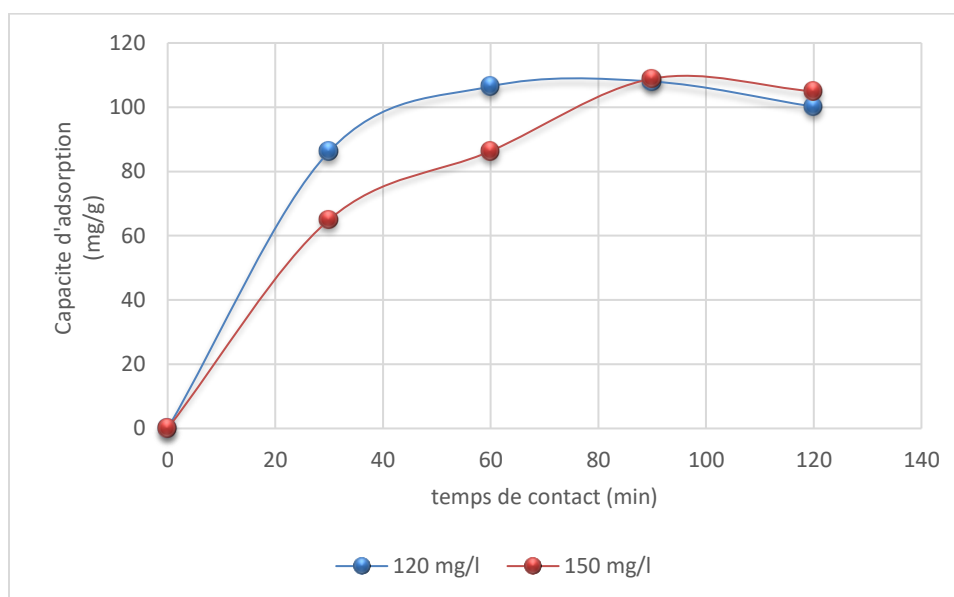


Figure V-2 : Capacité d'adsorption en fonction de temps de contact

D'après les données obtenues, nous observons une augmentation rapide de la capacité d'adsorption entre la 30 et la 60 min, atteignant sa valeur maximale approximative à 90 min. Cette cinétique rapide s'explique par la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs vacants à la surface du charbon actif composite. De plus, le gradient de concentration élevé entre la solution et la surface de l'adsorbant favorise le transfert des molécules de bleu de méthylène d'une phase vers une autre. À partir de 90 min, nous constatons une stabilisation des valeurs, ce qui indique que le système a atteint la saturation. À ce stade, la majorité des sites actifs sont occupés par les molécules du colorant, établissant ainsi un équilibre entre la vitesse d'adsorption et celle de désorption.

Conclusion :

Les résultats démontrent que 90 minutes est le temps de contact optimal permettant d'atteindre la capacité d'adsorption maximale.

V-1-3- Effet de la dose

Afin d'étudier l'effet de la masse de l'adsorbant, les expériences ont été menées à un pH naturel et à température ambiante. Les essais ont porté sur l'utilisation de différentes masses d'adsorbant allant de 0,0125 g à 0,075 g et volume 25 mL, tout en maintenant tous les autres paramètres constants. Après un temps de contact de 90 minutes, les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux et les courbes suivants :

Tableau V-3 : Effet de la dose

Pour concentration 120 mg/L			
La dose (g/L)	Concentration d'équilibre (mg/L)	Taux d'élimination %	Capacité d'adsorption (mg/g)
0,5	38,07005948	68,27495043	163,859881
1	12,00264375	89,99779687	107,9973562
2	0,535360212	99,55386649	59,73231989
3	0,978189028	99,18484248	39,67393699
Pour concentration 150 mg/L			
0,5	85,72372769	42,8508482	128,5525446
1	1,533377396	98,9777484	148,4666226
2	1,01784534	99,32143644	74,49107733
3	0,826173166	99,44921789	49,72460894

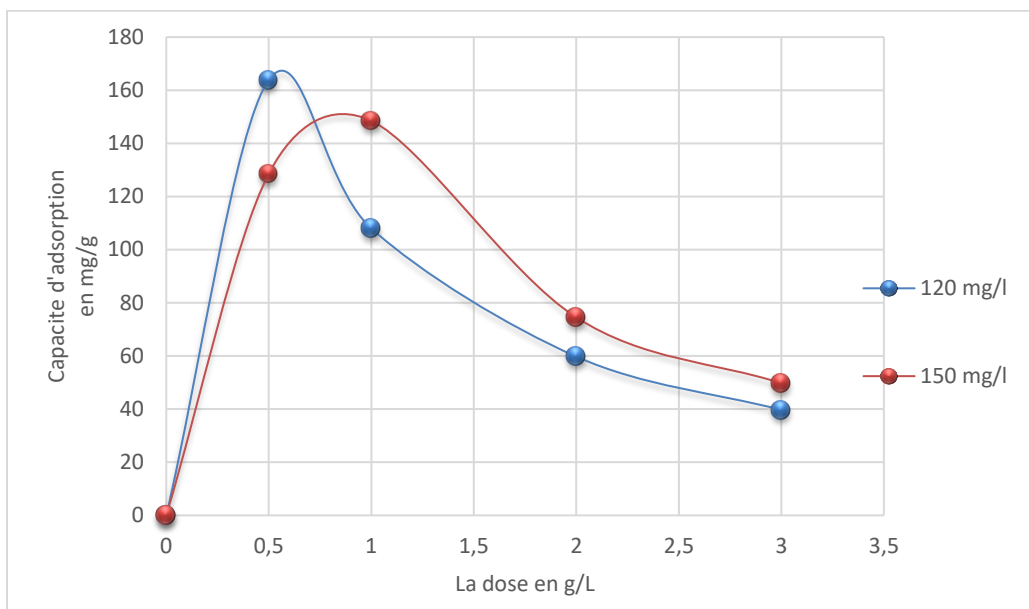


Figure V-3 : Capacité d'adsorption en fonction de la dose

Les résultats montrent qu'en augmentant la masse du charbon actif, le taux d'élimination augmente, passant de (68,26 % à 99,55 % pour une concentration de 120 mg/L) et (42,85% à 99,32 % pour une concentration de 150 mg/L), avant de se stabiliser quasiment à ce seuil. Cela est dû à l'augmentation de la masse de l'adsorbant ; plus la masse est importante, plus la probabilité de collision entre les sites actifs et les molécules polluantes augmente. En revanche, on observe que la capacité d'adsorption diminue de manière significative après la masse de 1 g/L. Cela est dû à l'agglomération des particules du charbon actif, ce qui masque certains sites actifs et réduit la surface spécifique totale efficace par unité de masse de l'adsorbant.

Conclusion :

Nous concluons que l'augmentation de la masse de l'adsorbant influence positivement l'efficacité d'élimination et négativement la capacité d'adsorption. Quant à la masse optimale dans ce cas, elle est de 2 g/L, car elle a permis d'atteindre une efficacité très élevée de 99 %.

V-1-4- Effet de pH

Plusieurs expériences ont été réalisées afin d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption du colorant, dans des conditions spécifiques telles que la température ambiante et une gamme de pH allant de 2 à 12. La dose de l'adsorbant a été fixée à 2 g/L avec un temps de contact de 90 minutes. Pour valider la fiabilité de nos résultats, La concentrations initiale a été choisie : 350

mg/ L. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau V-4 e et la figure V-4.

Tableau V-4 : L'effet de pH

Pour concentration 350 mg/L			
pH	Concentration d'équilibre (mg/ L)	Taux d'élimination %	Capacité d'adsorption (mg/g)
2,98	51,421	85,308	149,289
4	25,446	92,730	162,277
5	6,722	98,079	171,639
5,98	8,387	97,603	170,806
7,02	5,935	98,304	172,032
8,14	9,667	97,237	170,165
9,02	15,400	95,600	167,300
9,98	10,317	97,052	169,841
11,05	6,583	98,119	171,708
12,02	6,2657	98,209	171,867

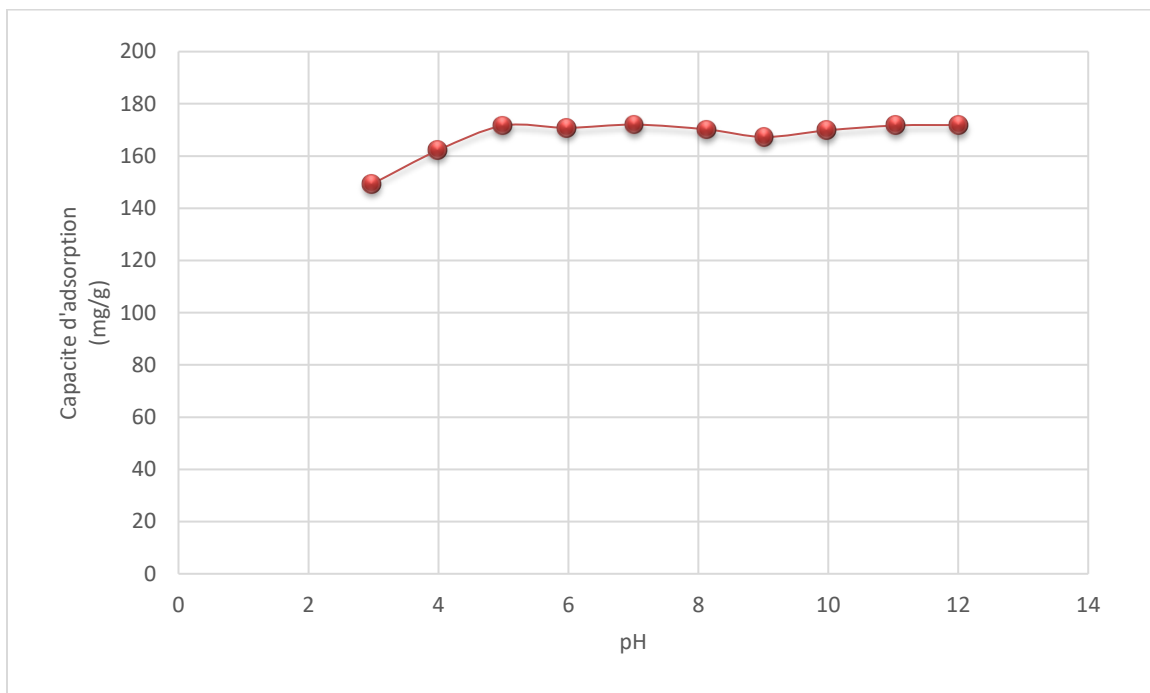


Figure V-4 : Capacité d'adsorption en fonction de pH

Les résultats indiquent que plus la concentration initiale du colorant augmente, plus les fluctuations du taux d'élimination en fonction du pH deviennent marquées. À la concentration de 350 mg/L, on observe des fluctuations nettes : le taux d'élimination est plus faible en milieu acide, tandis qu'il augmente et se stabilise en milieu basique. Ce phénomène est dû aux interactions électrostatiques. En milieu acide, la présence massive d'ions H^+ crée une répulsion électrostatique avec les molécules de bleu de méthylène chargé aussi positivement. À l'inverse, en milieu basique, l'abondance des ions OH^- favorise l'attraction entre la surface (chargée négativement) et les molécules de colorant. Cela est lié à la nature du bleu de méthylène, classé comme un colorant cationique portant une charge positive.

Conclusion :

Nous concluons qu'il existe une relation complémentaire entre la concentration initiale et la valeur du pH, cette dernière régulant les forces électrostatiques. En milieu basique, des forces d'attraction électrostatique s'établissent entre la surface négative de l'adsorbant et les charges positives du bleu de méthylène, permettant ainsi une adsorption plus importante de polluants, contrairement au milieu acide. Le pH optimal dans ce cas est de 12, ayant atteint une efficacité d'élimination maximale de 98 %.

V-1-5- Effet de la force ionique

Nous avons réalisé plusieurs expériences afin d'étudier l'influence de la force ionique sur le processus d'adsorption. Ces tests ont été effectués dans des conditions spécifiques : température ambiante, pH naturel, et une dose d'adsorbant de 2 g/L. Pour confirmer la fiabilité des résultats, nous avons choisi une gamme de concentrations allant de 200 mg/L à 350 mg/L. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux et les courbes suivants :

Tableau V-5 : Effet de force ionique

Pour concentration 200 mg/L			
La concentration de NaCl (M)	Concentration d'équilibre (mg/L)	Taux d'élimination %	Capacité d'adsorption (mg/g)
0	1,057	99,471	99,471
0,01	0,971	99,514	99,514
0,05	0,919	99,541	99,541
0,1	1,82419035	99,088	99,088
Pour concentration 350 mg/L			
0	2,128	99,392	173,935
0,01	10,079	97,120	169,9603
0,05	37,673	89,236	156,163
0,1	35,525	89,8450	157,237

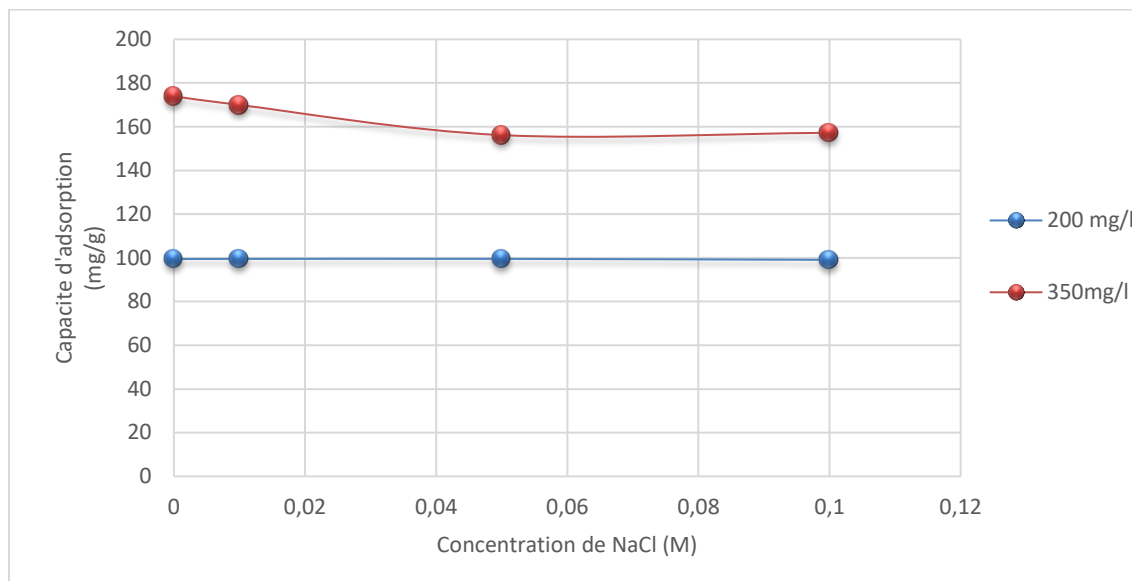


Figure V-5 : Capacité d'adsorption en fonction de la force ionique

D'après les résultats, nous remarquons que l'augmentation de la concentration du sel (NaCl) de 0 à 0,1 M entraîne une diminution très légère de la capacité d'adsorption ainsi que du rendement d'élimination.

Ce phénomène est dû à la compétition pour les sites actifs : en ajoutant du NaCl, la concentration d'ions Na^+ augmente dans la solution. Ces ions peuvent alors entrer en compétition avec les molécules de bleu de méthylène pour occuper les sites disponibles à la surface de l'adsorbant.

Conclusion

On en conclut que le charbon actif composite présente une très bonne stabilité face aux variations de la force ionique de la solution. Par conséquent, ce charbon actif peut être utilisé de manière efficace pour le traitement et la purification des eaux usées.

V-2- RESULTATS ET DISCUSSION

V-2-1-ETUDE CINETIQUE

Afin d'étudier la cinétique de transfert des molécules adsorbées du bleu de méthylène et leur fixation sur la surface du charbon actif, ainsi que pour déterminer le temps nécessaire à la saturation complète de la surface, une série d'expériences a été réalisée en préparant 06 béchers contenant chacun 25 mL d'une solution de bleu de méthylène à 400mg/L et 450 mg/L mélangées séparément avec 0,05 g de charbon actif, sous un pH de 12 et à une température ambiante de 25 °C. Ces suspensions ont été soumises à une agitation magnétique pendant des durées de 5, 15, 30,

Résultats et discussions

45, 60 et 90 minutes, suivies d'une séparation par centrifugation pendant 20 minutes, avant de procéder à la lecture de l'absorbance par spectrophotométrie à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 663\text{nm}$

Tableau V-6 : cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif composite à différentes concentrations

t (min)	$C_0 = 400\text{mg/L}$			$C_0 = 450\text{mg/L}$		
	C_e (mg/L)	$Eff.$ (%)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	$Eff.$ (%)	Q_e (mg/g)
90	5,968	98,508	197,016	10,1128	97,753	219,465
60	5,605	98,599	197,197	7,6608	98,298	221,170
45	8,2089	97,948	195,895	12,56448	97,208	218,718
30	20,886	94,778	189,557	37,9378	91,5698	206,032
15	33,443	91,639	183,278	68,3418	84,81318	190,830
5	144,878	63,780	127,561	191,9368	57,3478	129,031

En se référant sur les résultats présentés dans le tableau 11, le tracé de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène par le charbon actif en fonction du temps est présenté dans la figure V-6. On remarque qu'un temps de contact de 90 minutes était amplement suffisant pour atteindre l'équilibre, avec des taux d'élimination avoisinant les 98,50% et 97,75% pour chaque concentration choisie.

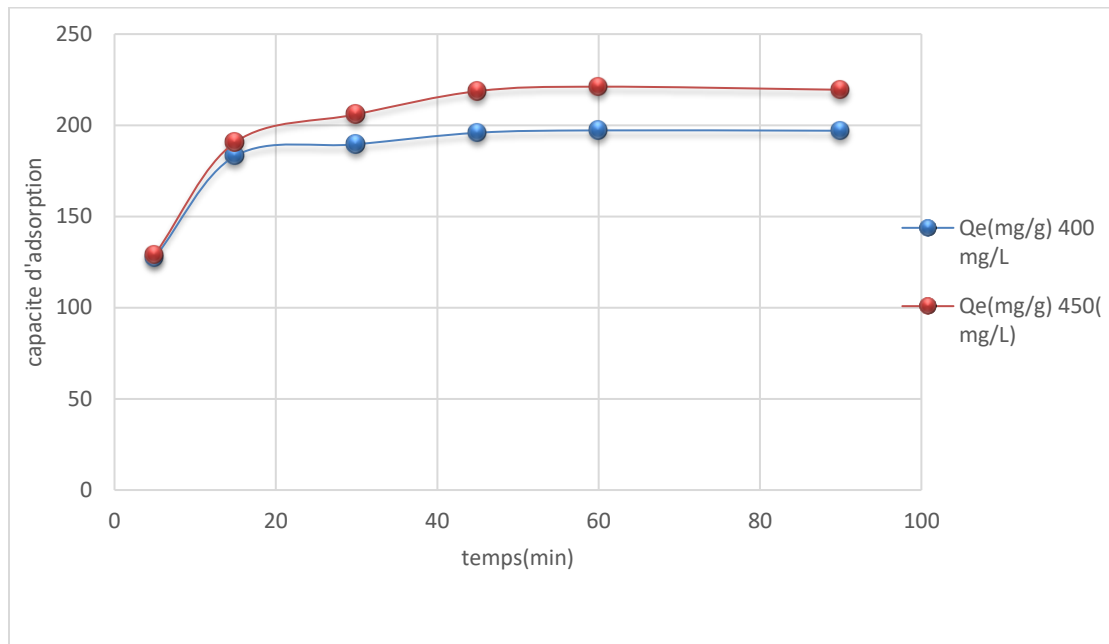


Figure V-6 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif

La Figure V-6 illustre les variations de la quantité de bleu de méthylène adsorbée en fonction du temps. On observe, dans un premier temps, une augmentation rapide et importante de la quantité adsorbée, atteignant une valeur de 189,55 (mg/g) pour une concentration initiale de 400mg/L et 206,03(mg/g) pour celle de 450 mg/L. Ensuite, cette valeur commence à se stabiliser progressivement à partir de la 45ème minute, jusqu'à atteindre un équilibre total à la 90ème minute avec des valeurs maximales d'adsorption de 197,01 et 219,46 (mg/g) pour chaque concentration initiale choisie. Cela prouve que le charbon actif ne peut plus adsorber davantage de bleu de méthylène, signalant ainsi son état de saturation.

Par conséquent, nous considérons que la durée de 90 minutes est le temps de contact optimal pour atteindre l'état d'équilibre, lequel sera adopté pour des expériences ultérieures. Afin de modéliser les données expérimentales obtenues, des modèles cinétiques spécifiques, tels que les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été adaptés.

V-2-1-1-MODELE PSEUDO PREMIER ORDRE

Dans le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre on suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre (Q_e) et celle adsorbée à l'instant t (Q_t). La loi de vitesse est exprimée comme suit :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (6)$$

En intégrant et en appliquant les conditions initiales (à $t = 0$, $Q_t = 0$ et à $t = t_e$, $Q_t = Q_e$), l'équation prend la forme suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 | 2.303).t \quad (7)$$

- Q_e et Q_t : sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg g^{-1} à l'équilibre et à un instant t . k_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).
- k_1 et Q_e sont obtenues en graphiquement par le tracé de $\log (qQ_e - Q_t)$ en fonction de t .

Les résultats de l'étude de la cinétique d'adsorption de modèle pseudo premier ordre du bleu de méthylène sont illustrés dans le tableau suivant.

Tableau V-7 : Constantes cinétiques de pseudo premier ordre

Concentration inhale = 400mg/L				
K_1 (g/mg. min)	Q_e cal. (mg/g)	Q_e exp. (mg/g)	R^2	χ_1^2
0,211	194,509	197,015	0,994	0,242
Concentration inhale = 450mg/L				
K_1 (g/mg. min)	Q_e cal. (mg/g)	Q_e exp. (mg/g)	R^2	χ_1^2
0,172	215,55	219,464	0,98	9,154

1.2 MODELE PSEUDO SECOND ORDRE

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique d'adsorption des polluants, car elle prend en compte à la fois l'adsorption rapide sur les sites en surface et le phénomène de diffusion. La forme linéaire obtenue après intégration de l'équation de vitesse correspondante est la suivante :

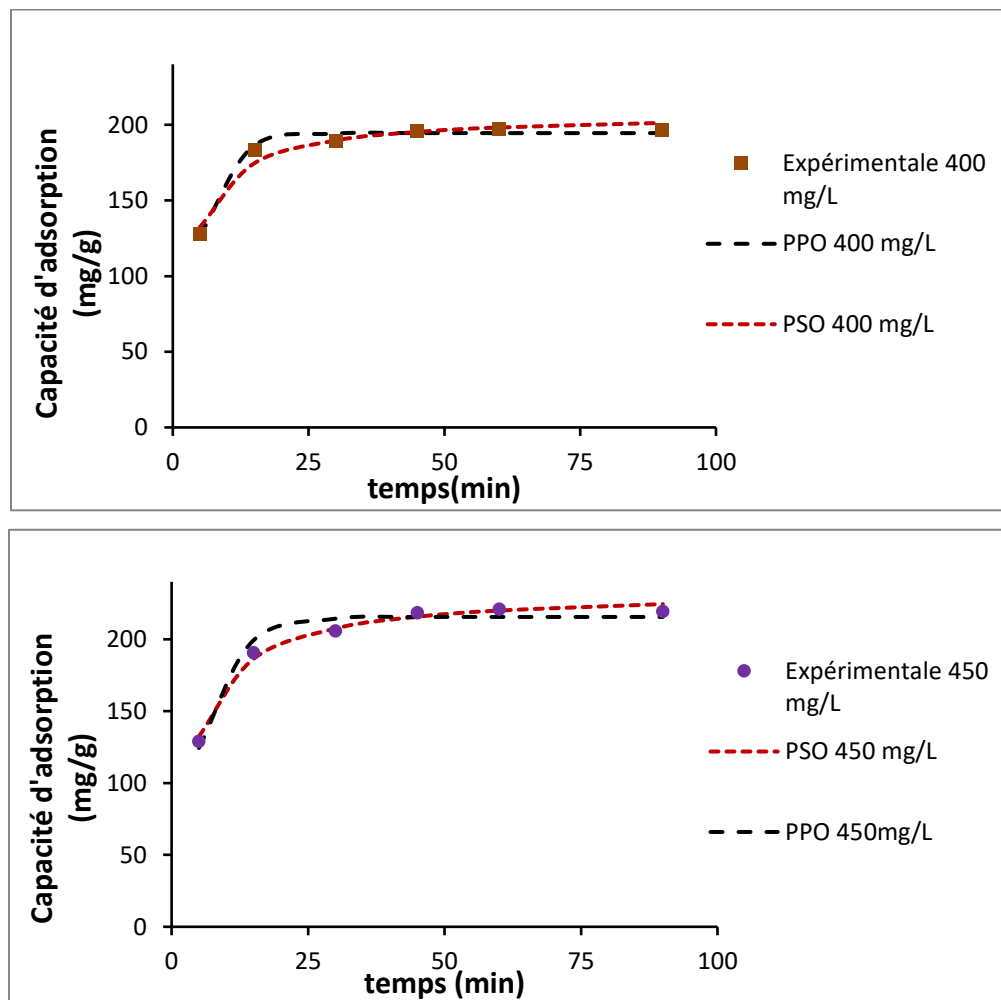
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(k_2 \times Q_e^2)} + \frac{t}{Q_e} \quad (8)$$

Résultats et discussions

La représentation graphique de $\frac{t}{Qt}$ en fonction du temps t permet de déterminer les constantes de la cinétique de pseudo second ordre, lesquelles sont détaillées dans le tableau suivant.

Tableau V-8 : Constantes cinétiques de pseudo second ordre

Concentration inhale = 400mg/L				
K_2 (g/mg min)	$Q_{e\text{ cal.}}$ (mg/g)	$Q_{e\text{ exp.}}$ (mg/g)	R^2	χ_1^2
0,002	207,582	197,015	0,985	0,697
Concentration inhale = 450mg/L				
K_2 (g/mg min)	$Q_{e\text{ cal.}}$ (mg/g)	$Q_{e\text{ exp.}}$ (mg/g)	R^2	χ_1^2
0,001	234,081	219,464	0,994	9,292



Figures V-7 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

Les figures représentent l'évolution de la capacité d'adsorption Q_t (mg/g) en fonction du temps pour les deux concentrations initiales de 400 et 450 mg/L. On observe une corrélation précise entre la courbe du modèle cinétique de pseudo-second ordre et les données expérimentales obtenues comparativement au modèle de pseudo- premier ordre.

De ce fait, nous pouvons conclure que le processus d'adsorption suit une cinétique de pseudo- second ordre, indiquant ainsi une chimisorption (adsorption chimique), impliquant des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. À la lumière des résultats présentés dans les tableaux précédents, nous constatons que les deux modèles sont relativement proches et décrivent bien la cinétique d'adsorption du polluant choisi. Par contre, pour le modèle de pseudo-premier ordre, on remarque que la capacité d'adsorption expérimentale $Q_{e\text{ exp.}}$ est nettement plus proche de la valeur calculée $Q_{e\text{ cal.}}$, avec une valeur de X^2 tendant davantage vers zéro. En plus, les coefficients de corrélation R^2 sont les plus proches des résultats idéaux, tendant vers l'unité.

Par conséquent, nous pouvons conclure que l'adsorption du bleu de méthylène s'ajuste de manière satisfaisante aux deux modèles cinétiques.

V-2-2-Isotherme D'adsorption Du Bleu De Méthylène

Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants organiques et pour l'identification du type d'adsorption ainsi que les informations importantes sur son mécanisme. Les résultats dénommés selon les modèles mathématiques de Langmuir et de Freundlich. Le modèle le plus adapté parmi ceux que nous avons appliqué sera évalué selon le coefficient de corrélation R^2 et la valeur de la quantité maximale est obtenue à partir des différents modèles obtenus expérimentalement

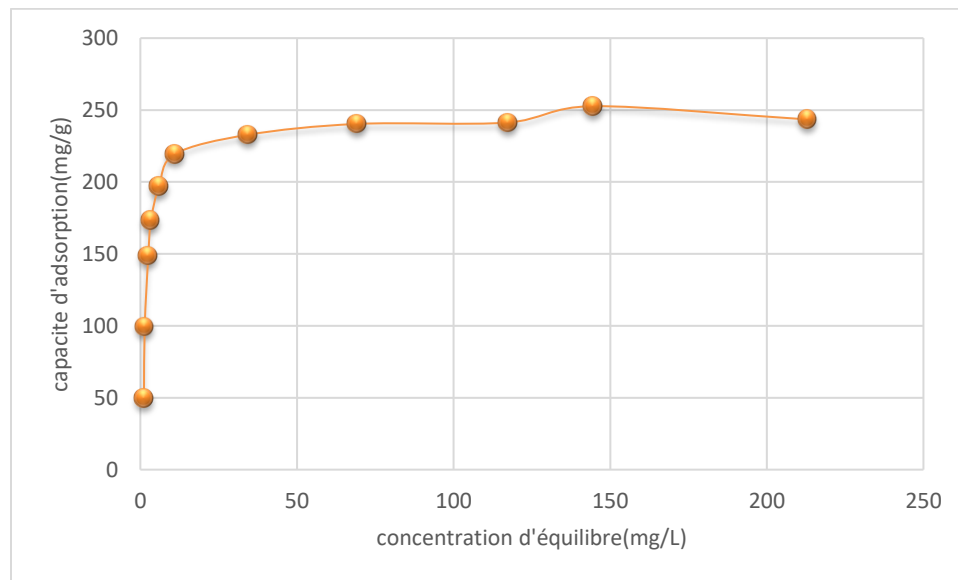
Pour cette étude, une série d'expériences a été réalisée en utilisant des échantillons de 25 mL de bleu de méthylène à différentes concentrations initiales (allant de 100 à 700 mg/L) auxquelles une masse de 0,05 g de charbon actif a été ajoutée. Les conditions opératoires ont été fixées à un pH de 12 et un temps de contact de 90 minutes déterminés préalablement.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V-9 : Isotherme d'adsorption de BM par le charbon actif composite

$C_i(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$	$Q_e(\text{mg/g})$	Eff. (%)
100	1,1566	49,4216	98,8433
200	1,3813	99,30931	99,3093
300	2,5314	148,7343	99,1562
350	3,3774	173,3113	99,0350
400	5,9682	197,0158	98,5079
450	11,0707	219,4646	97,53983
500	34,3688	232,8156	93,1262
550	69,2663	240,3668	87,4061
600	117,3826	241,3086	80,4362
650	144,613	252,6933	77,7518
700	213,0865	243,4567	69,5590

FigureV-8 : isotherme d'adsorption de bleu de méthylène par charbon actif composite



La Figure V-8 représente l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e). On observe une augmentation rapide de la capacité d'adsorption aux faibles concentrations $C_e < 50$ mg/g due à la présence d'un grand nombre de sites actifs vacants à la surface de l'adsorbant.

En augmentant la concentration ($C_e > 50$ mg/g), on remarque que cette progression ralentit progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation à des concentrations $C_e > 50$ mg/g. Cela s'explique par le fait que les sites d'adsorption actifs sont désormais occupés, atteignant ainsi l'état d'équilibre de saturation. On en conclut que ce processus est efficace aux faibles concentrations et que la courbe suit une isotherme d'adsorption de type I (la classe S).

Nous avons appliqué certains modèles d'isothermes tels de Freundlich, Langmuir, Temkin et Dubinin-Radshkevich, afin de déterminer le degré de corrélation et leurs validations vis-à-vis les résultats expérimentaux. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau suivant

Tableau V-10 : Paramètres des différents modèles utilisés pour l'adsorption du bleu de méthylène

Modèles	Paramètres	Valeurs
Langmuir	Q_m (mg/g)	252,653
	K_L	0,475
	R^2	0,938
	X^2	21,842
Freundlich	K_F	118,944
	n_F	5,601
	R^2	0,712
	X^2	74,284
Temkin	b_T	69,648
	K_T	17,398
	R^2	0,795
	X^2	54,753
Dubinin-Radshkevich	Q_m (mg/g)	230,449
	B	0,579
	R^2	0,971
	X^2	8,796

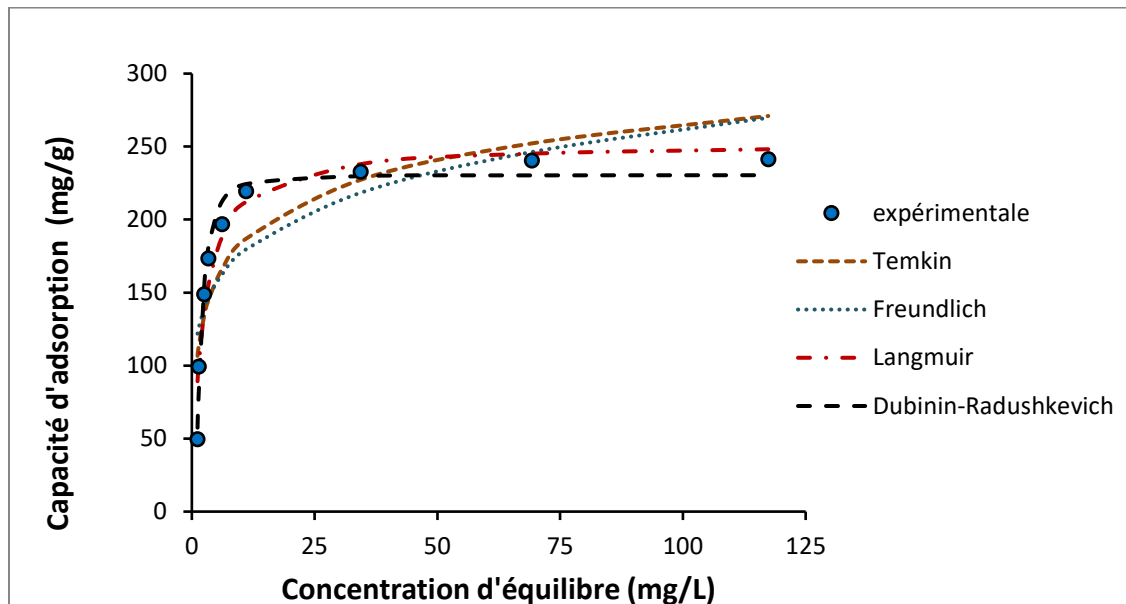


Figure V-9 : modalisation d'isotherme d'adsorption

La Figure V-9 montre la représentation des modèles sous leurs formes non linéaires. Selon les résultats obtenus, le modèle de Dubinin-Radushkevich décrit mieux l'adsorption du BM sur le charbon actif composite car son coefficient de corrélation R^2 est le plus élevé comparé à ceux obtenus par les autres modèles. Il est suivi par le modèle de Langmuir, qui affiche un $R^2=0,938$ et une capacité maximale d'adsorption $Q_m=252,653$. En revanche, les modèles de Temkin et de Freundlich ont enregistré les valeurs plus faibles, soient respectivement 0,795 et 0,712. De plus, on observe que la constante de Freundlich (n_F) est supérieure à 1, ce qui indique que l'adsorption est favorable.

Conclusion :

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est le plus approprié pour décrire ce phénomène, suivi du modèle de Langmuir. Cela nous permet de déduire que l'adsorption suit une distribution énergétique spécifique sur la surface et qu'elle s'effectue sous forme d'une monocouche.

V-2-3-ETUDE THERMODINAMIQUE

Afin d'étudier l'influence de la température sur le processus d'adsorption du BM, une série d'expériences a été réalisée dans des conditions spécifiques. Un volume de 25 mL de bleu de méthylène a été utilisé pour chaque concentration (350 et 400 mg/L), mis en contact avec 0,05 g de charbon actif. Après agitation pendant 90 min à différentes températures (26, 30, 35 et 40 °C)

Résultats et discussions

avec un pH initial fixe. Ensuite les mélanges ont été centrifugés pendant 20 minutes et les solutions obtenues sont analysées par spectrophotométrie pour déterminer les concentrations. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement (**Figure V-10**).

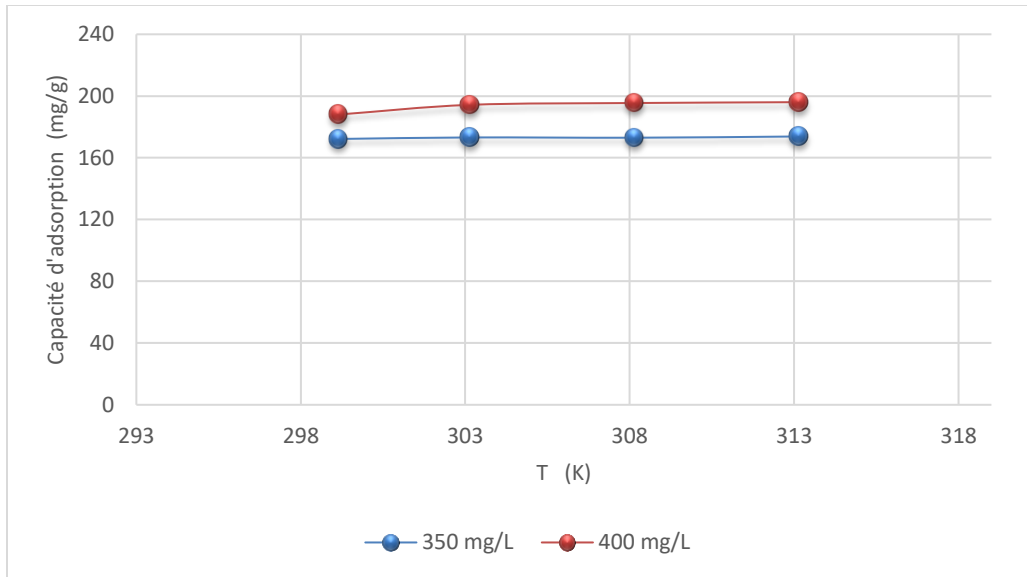


Figure V-10 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption

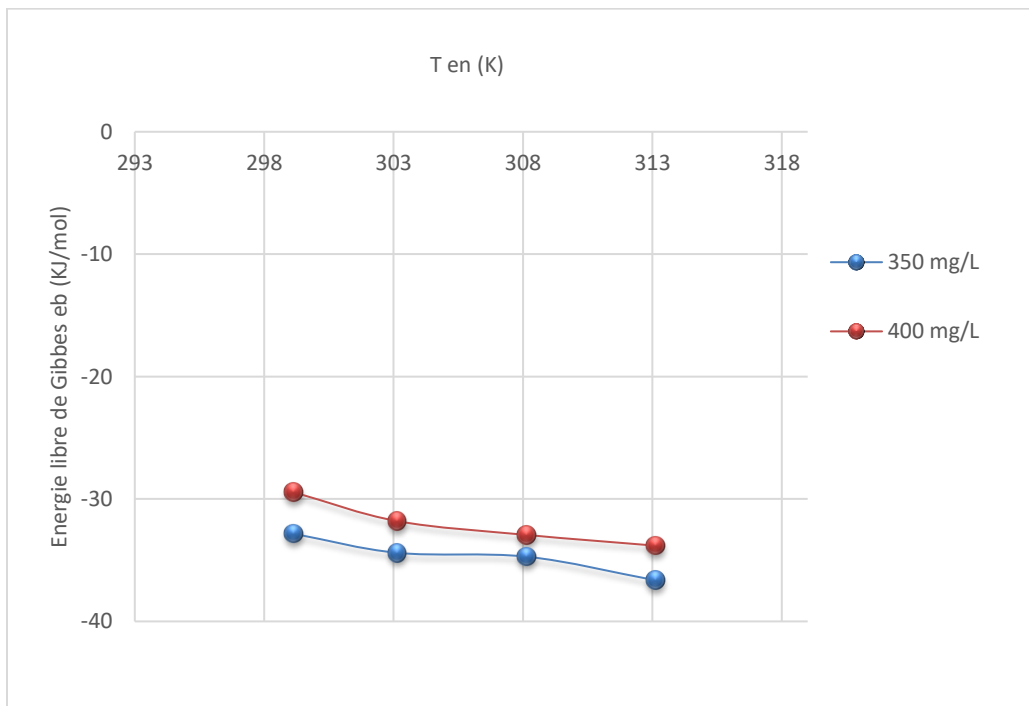


Figure V-11 : Evolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température

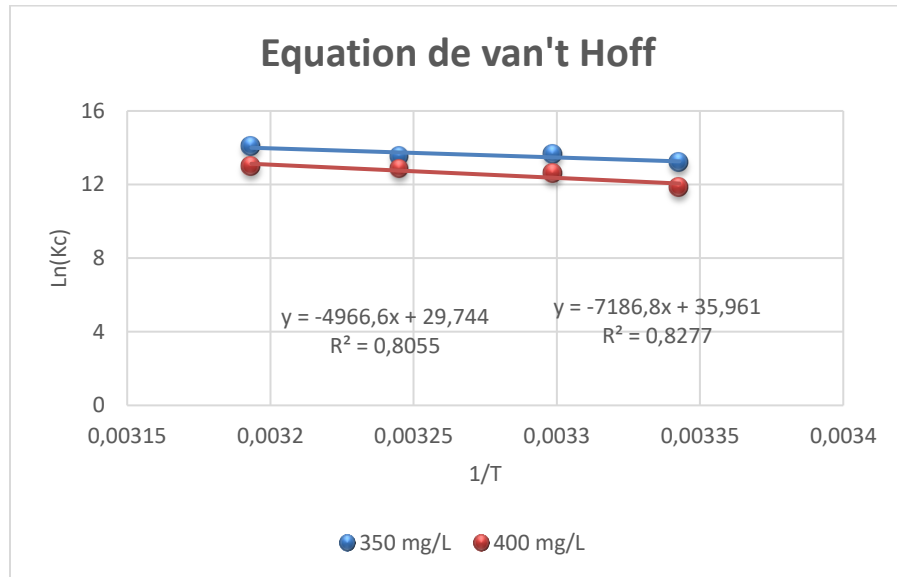


Figure V-12 : Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du MB

Tableau V-11 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MB

Temperature (K)	K _c	-ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	R ²
C _i = 350mg/L					
298,15	544088,839	-32,847	41,292	0,247	0,8055
303,15	845705,935	-34,398			
308,15	766734,682	-34,714			
313,15	1300372,003	-36,653			
C _i = 400mg/L					
298,15	139307,8	-29,459	59,751	0,299	0,8277
303,15	302886,023	-31,810			
308,15	383215,904	-32,937			
313,15	438017,412	-33,820			

D'après les données présentées dans le tableau V-11 et les tracés précédents, on observe que pour les deux concentrations (350 et 400 mg/L), les valeurs de ΔG° sont négatives et que leur négativité diminue avec l'élévation de la température. Cela prouve que le processus d'adsorption est spontané. En ce qui concerne ΔH° et ΔS° , on remarque que toutes leurs valeurs sont positives, ce qui signifie que ce processus d'adsorption est endothermique. De plus, le coefficient de corrélation (R^2) confirme que les résultats expérimentaux sont en bonne adéquation avec le modèle de Van 't Hoff.

Résultats et discussions

En conclusion, nous pouvons affirmer que l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif composite est un phénomène spontané, endothermique, et que son efficacité s'améliore avec l'augmentation de la température.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Dans le but d'évaluer des méthodes de traitement efficaces visant à réduire la pollution des eaux causée par les colorants textiles, l'adsorption par le charbon actif, largement utilisée pour sa simplicité et son efficacité, a fait l'objet de notre étude. Ainsi, un charbon actif composite en poudre a été utilisé comme adsorbant dans le but d'éliminer le bleu de méthylène choisi comme polluant modèle.

Afin de mieux cerner et estimer la capacité d'adsorption du charbon actif, l'influence de divers paramètres tels que le temps d'équilibre, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la force ionique et la température a été étudiée, ainsi que la modélisation de la cinétique des isothermes d'adsorption et l'étude thermodynamique.

À travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Efficacité de l'adsorbant :

➤ Le charbon actif composite en poudre s'est avéré un excellent adsorbant pour éliminer le bleu de méthylène, présentant un rendement d'élimination de l'ordre de (98% à 99%) à un pH de 12 et à température ambiante. Ceci peut être attribuable notamment à sa grande surface spécifique et à sa porosité appréciable.

➤ Effet du pH et de la température sur le processus d'adsorption : Les résultats expérimentaux ont montré que l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène par le charbon actif est légèrement influencée par la variation du pH de la solution ; où la capacité d'adsorption a enregistré une valeur faible en milieu acide, puis a augmenté progressivement pour atteindre des valeurs élevées en milieu basique. D'autre part, il s'est avéré que la température exerce un effet neutre en termes de maintien de l'efficacité du processus : plus la température augmente, plus l'efficacité d'adsorption maintient sa stabilité et reste presque constante. Cela indique la stabilité thermique du processus d'adsorption, où l'énergie thermique contribue au maintien de la cinétique des molécules du bleu de méthylène et facilite leur pénétration à l'intérieur de la structure poreuse de l'adsorbant sans affecter l'efficacité globale d'élimination.

Références

bibliographiques

- [1] Lin L, Yang H and Xu X (2022). Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. *Front. Environ. Sci.* 10 : 880246. doi : 10.3389/fenvs.2022.880246
- [2] Hoekstra, A. Y., Chapagain, A. K., Aldaya, M. M., & Mekonnen, M. M. (2011). *The Water Footprint Assessment Manual: Setting the Global Standard*. Earthscan.
- [3] Daughton C. G.; Ternes, A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.*, vol. 107, no suppl 6, p. 907-938,
- [4] Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A., Von Gunten, U., & Wehrli, B. (2006). "Le défi des micropolluants dans les systèmes aquatiques". *Science*, 313(5790), 1072-1077.
- [5] Bestani B. (2005). Doctorat thesis. Algeria : Université des sciences et de la technologie-Mohamed Boudiaf-Oran ;
- [6] Zerhouni Anissa, Bestani Benaouda, Benderdouche Nouredine, Attouti Salima, (2021). Capture of toxic pollutants by Pistacia lentiscus leaves as a low cost Biosorbent: equilibrium, Kinetics and thermodynamic studies. *Indian Journal of Environmental Protection*. Volume 41 (7) pp. 723-735.
- [7] Organisation Mondiale de la Santé (OMS), Fiche d'information sur l'Arsenic (2022).
- [8] L'encyclopédie de l'environnement, "L'eutrophisation des lacs et des rivières".
- [9] Stewart, C., et al. (2006). The impact of volcanic ash falls on water supplies. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 157.
- [10] Boucherdoud, A; Kherroub, D.E; Bestani, B; Benderdouche, N; Douinat, O. (2022) Fixed-bed adsorption dynamics of methylene blue from aqueous solution using alginate-activated carbon composites adsorbents. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology* 8 (1)
- [11] Zohra Mekibes, Benaouda Bestani, Nadia Douara, Nouredine Benderdouche, Mokhtar Benzekri Benallou, (2021). Simultaneous activation of Ficus Carica L. leaves for emerging pollutants removal from synthetic water. *Desalination and water treatment*. Volume 222, pp. 322-335. (2021) www.deswater.com, doi: 10.5004/dwt.2021.27085.
- [12] Nemchi F; Bestani B; Benderdouche N; Belhakem M. (2012). Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solutions onto an activated carbon prepared from seawater algae. *Adsorption science and technology*. Vol 30, 1, pp 81-95

- [13] Benaouda Bestani, Iman Gouaich, Beata Michalkiewicz, (2024). Study on anionic dye toxicity reduction from simulated media by MnO₂/Agro-Biomass based-AC composite adsorbent. *Industrial Crops and Products Journal* Volume 208 117789
- [14] Kusuma, H. S., Jaya, D. E. C., Illiyanasafa, N., Ikawati, K. L., Kurniasari, E., Darmokoesoemo, H., & Amenaghawon, A. N. (2024). A critical review and bibliometric analysis of methylene blue adsorption using leaves. *Chemosphere*, 356, 141867.
- [16] Boucherdoud, A; Kherroub, DE; Dahmani, K; Douinat, O; Seghier, A; Bestani, B; Benderdouche, N. (2024). Polyaniline/cupric oxide organometallic nanocomposites as a sonocatalyst for the degradation of methylene blue: Experimental study, RSM optimization, and DFT analysis”. *Journal of Organometallic chemistry*. Vol 1022, 123386.
- [17] Zollinger, H. (2003). *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments* (3rd rev. Ed.). Wiley-VCH.
- [18] -Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons.
- [19] Chitour, S.E. : *Physico-chimique des surfaces*, volume II, éd OPU. (1992).
- [20] Derylo-Marczewska, A., Swiatkowski, A., Buczek, B., Biniak, S.: Adsorption equilibria in the systems: aqueous solutions of organics-oxidized activated carbon samples obtained from different parts of granules. *Fuel*. 85, 410–417 (2006).
- [21] Derylo-Marczewska, A., Swiatkowski, A., Biniak, S., Walczyk, M.: Effect of properties of chemically modified activated carbon and aromatic adsorbate molecule on adsorption from liquid phase. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 327, 1–8 (2008).
- [22] Dattatraya Saratale, G., Bhosale, R., Shobana, S., Banu, J. R., Pugazhendhi, A., Mahmoud, E., Sirohi, R., Kant Bhatia, S., Atabani, A. E., Mulone, V., Yoon, J.-J., Seung Shin, H., & Kumar, G. (2020). A review on valorization of spent coffee grounds (SCG) towards biopolymers and biocatalysts production. *Bioresource Technology*, 314, 123800. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123800>
- [23] Benderdouche Noureddine, Bestani Benaouda, Benstaali Baghdad, Derriche Zoubir, “Enhancement of the Adsorptive Properties of a Desert *Salsola Vermiculata* species” *Adsorption science and technology* volume 21 (8) (2003)
- [24] Belhaj, A. F., Elraies, K. A., Mahmood, S. M., Zulkifli, N. N., Akbari, S., & Hussien, O. S. (2020). The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant

adsorption for chemical enhanced oil recovery: à review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10, 125–137. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0685-y>

[25] Mekibes Zohra, Boucherdoud Ahmed, Bestani Benaouda, Benderdouche Nouredine. “Activator Effect on Sawdust-Based Adsorbents Preparation. Application to Hydroxybenzene Removal from Industrial Effluents: Kinetic and Thermodynamic Study”. *Studies in Engineering and Exact Sciences*, Curitiba, v.5, n.1, p. 847-875, 2024

[26] Mehmed, A. H. (2018). A General Overview on the Adsorption. (Technical Report/Review Article).

[27] Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption. CRC Press, Taylor & Francis Group.

[28] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *J. Colloid Interface Sci.*, 47(3), 755-765.

[29] Langmuir, I. (1916). "The constitution and fundamental properties of solids and liquids". *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295.

[30] Freundlich, H. M. F. (1906). "Over its adsorption in solution". *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-470.

[31] DJELLOUL A. Étudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), thèse de magister

[32] Ho, Y-S; MC-Kay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, vol. 34, no 5, p. 451-465

[32] Alhaji, Mustapha Hassan, SANAULLAH, Khan, KHAN, Ahmed, et al. (2019). Recent advancement in adsorption kinetics models: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (Ou la publication spécifique d'Alhaji et al. De 2019 que vous utilisez pour Blanchard)

[33] -Ho, Y-S; MC-Kay, G. (1999). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 1999, vol. 33, no 3, p. 746-754

[34] Özer, A., Özer, D., Et Özdemir, O. The adsorption of Cr (VI) ions on Bioshea (*Butyrospermum parkii*) bark: kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 2004. (Ou ÖZER, A. et al., 2004, *Process Biochemistry* selon l'article exact sur l'adsorption/cinétique).

[35] Kumar, S., Upadhyay, S. N., et Upadhre, Y. D. Removal of phenols by adsorption on fly ash. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1987, vol. 37, no 4, p. 281-290.

- [36] Ahmed Boucherdoud, Khedidja Dahmani, Abdelkarim Seghier, Oukacha Douinat, Djamal Eddine Kherroub, Benaouda Bestani.” Experimental exploration and DFT analysis of the kinetics and mechanism of malachite green photodegradation catalyzed by polyaniline-copper oxide nanocomposite *Journal of Molecular Modeling*. (2024) 30:235 <https://doi.org/10.1007/s00894-024-06039-3>
- [37] Wu, Feng-Chin, TSENG, Ru-Ling, et JUANG, Ruey-Shin. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and sodium dodecyl sulfate on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, vol. 84, no 1, p. 39-53.
- [38] Annadurai, G., Juang, R. S., et Lee, D. J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 92, no 3, p. 263-274.
- [39] Özacar, Mahmut. Contact time optimization of adsorption of reactive dyes on calcined alunite. *Environmental Geology*, 2003, vol. 43, no 8, p. 938-945.
- [40] Gouaich, I; Bestani, B; Boubarka, Z; Sreńscek-Nazza, J; Michalkiewicz, B; Benzekri-Benallou, M; Boucherdoud, A; Benderdouche, N. (2023). Characterization of a low-cost Eucalyptus camaldulensis leaves based activated. carbon for pharmaceutical residues removal from aqueous solutions” *Desalination and Water Treatment*. 296 (2023) 19–31.
- [41] Douinat, O; Bestani, B; Benderdouche, N; Boucherdoud A. (2121). The use of *Olea-europaea* leaves-based activated carbon for pollutants captures from liquid effluents. *Desalination and water treatment*. Volume 210, pp. 258-272. doi: 10.5004/dwt.2021.26551, ISSN: 1944-399, Elect: 1944-3986, www.deswater.com