

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

N° d'ordre : M2...../GP/2025

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

Élimination du bleu de méthylène sur Nanoparticules - Charbon Actif : étude thermodynamique et cinétique du processus d'adsorption

Présenté par :

- KRADIA Chaimâa

Soutenu le 30/06/ 2025 devant le jury composé de :

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

Année universitaire 2024 / 2025

Dédicaces

Louange à Dieu, le Très-Haut, pour m'avoir accordé la force, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je dédie ce mémoire à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce parcours universitaire.

À mes parents bien-aimés, piliers de ma vie, pour leur amour incommensurable, leurs sacrifices silencieux, leurs prières constantes et leur soutien indéfectible. Sans eux, rien n'aurait été possible.

À mes frères et sœurs, pour leur affection, leurs encouragements et leur présence bienveillante à mes côtés.

À mes enseignants, qui ont su m'inspirer par leur savoir, leur rigueur et leur passion pour la transmission.

À mon encadrant, pour son accompagnement, ses conseils précieux et sa disponibilité tout au long de ce travail.

À mes collègues, camarades et amis, à Insérer remerciements.

Remerciements

Louange à Dieu, le Clément, le Miséricordieux, de nous avoir accordé la patience, la force et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail, malgré les défis rencontrés tout au long de ce parcours.

Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de recherche 23 de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Nous exprimons notre sincère gratitude à cette institution pour les moyens mis à notre disposition.

Nous remercions chaleureusement les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer ce travail et pour l'attention qu'ils lui ont portée.

Nos remerciements les plus sincères vont à Monsieur M. Benzekri Benallou, pour ses conseils avisés, sa disponibilité, et l'encadrement précieux qu'il nous a accordé tout au long de ce travail.

Enfin, un grand merci à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire. Que chacun trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance et de notre gratitude.

المخلص

تناولت هذه الدراسة فعالية نوعين من الكربون المنشط (Fe-AC) و (Fe/Mg-AC) في إزالة صبغة قاعدية من الماء. دُرست ظاهرة الامتزاز تحديداً باستخدام أزرق الميثيلين.

تم تقييم أداء نوعي NPs-CAs المُصنَّعين في مختبر SEA2M من خلال سلسلة من المعايير التجريبية التي تؤثر على عملية الامتزاز. تشمل هذه العوامل كمية المادة المازة المستخدمة، ودرجة حموضة الوسط، وزمن التلامس بين المادة المازة والمادة المازة، والاختلافات في التركيز، والتي فُحصت لفهم تأثيرها على كفاءة العملية بشكل أفضل.

وُجد أن الامتزاز سريع، حيث يصل إلى حالة التوازن في غضون 60 دقيقة لكلا المادتين المازتين. يُظهر تحليل البيانات التجريبية أن نموذج الحركة شبه الثاني هو الأنسب للكربون المنشط Fe-CA، بينما يُعد نموذج الحركة شبه الأول أكثر ملاءمة للكربون المنشط Fe/Mg-CA. بالإضافة إلى ذلك، أتاح تطبيق نموذج لانجموير للامتزاز تقدير أقصى ساعات امتزاز لأزرق الميثيلين، وهي 50.5 ملغم/غم لامتزاز Fe-CA و108.7 ملغم/غم لامتزاز Fe/Mg-CA. يُعد امتزاز أزرق الميثيلين على ممتزات Fe-CA وFe/Mg-CA عملية ماصة للحرارة. وهي عملية مواتية في حالة Fe/Mg-CA، بينما لا تحدث تلقائياً في حالة Fe-CA عند درجات الحرارة المدروسة.

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط، الامتزاز، أزرق الميثيلين، الجسيمات النانوية، والمركبات.

Résumé

Ce travail étudie l'efficacité deux charbons actifs (Fe-CA et Fe/Mg-CA) pour l'élimination d'un colorant basique dans l'eau. Le phénomène d'adsorption a été spécifiquement étudié avec le bleu de méthylène.

Les performances des deux NPs-CAs synthétisés au laboratoire SEA2M ont été évaluées à travers une série de paramètres expérimentaux influençant le processus d'adsorption. Parmi ces facteurs figurent la quantité d'adsorbant utilisée, le pH du milieu, la durée de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que les variations de concentration ont été examinées pour mieux comprendre leur impact sur l'efficacité du processus.

L'adsorption s'est révélée rapide, atteignant l'équilibre en 60 minutes pour les deux adsorbants. L'analyse des données expérimentales montre que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus adapté au charbon actif Fe-CA, tandis que le modèle du pseudo-premier ordre offre une meilleure adéquation pour le charbon actif Fe/Mg-CA. De plus, l'application du modèle d'adsorption de Langmuir a permis d'estimer des capacités maximales d'adsorption du bleu de méthylène de 50,5 mg/g pour le Fe-CA et de 108,7 mg/g pour le Fe/Mg-CA. L'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants Fe-CA et Fe/Mg-CA est un processus endothermique. Elle est favorable dans le cas du Fe/Mg-CA, tandis que pour le Fe-CA, elle ne se produit pas spontanément aux températures étudiées.

Mots-clés : Charbon Actif, Adsorption, Bleu de Méthylène, Nanoparticules, Composites.

Abstract

This study examined the effectiveness of two activated carbons (Fe-AC and Fe/Mg-AC) in the removal of a basic dye from water. The adsorption phenomenon was specifically studied using methylene blue.

The performance of the two NPs-CAs synthesized at the SEA2M laboratory was evaluated through a series of experimental parameters that influence the adsorption process. These factors include the amount of adsorbent used, the pH of the medium, the contact time between the adsorbent and the adsorbate, and variations in concentration, which were examined to better understand their impact on the efficiency of the process.

Adsorption was found to be rapid, reaching equilibrium in 60 minutes for both adsorbents. Analysis of the experimental data shows that the pseudo-second-order kinetic model is best suited to Fe-CA activated carbon, while the pseudo-first-order model is more appropriate for Fe/Mg-CA activated carbon. In addition, the application of the Langmuir adsorption model made it possible to estimate maximum methylene blue adsorption capacities of 50.5 mg/g for Fe-CA and 108.7 mg/g for Fe/Mg-CA. The adsorption of methylene blue on Fe-CA and Fe/Mg-CA adsorbents is an endothermic process. It is favorable in the case of Fe/Mg-CA, while for Fe-CA, it does not occur spontaneously at the temperatures studied.

Keyword : Activated Carbon, Adsorption, Methylene Blue, Nanoparticles, Composites.

Liste des figures

Figure I-1 : Mécanisme de déplacement d'un adsorbat à l'intérieur d'un grain de matière solide.....	4
Figure I-2 : Modèle d'adsorption de multicouche	7
Figure I-3 : Modèle d'adsorption de monocouche	8
Figure I-4 : (a) la structure du Graphene et (b) schéma des microstructures de charbon actif	10
Figure II-1 : Structure chimique de bleu méthylène.....	14
Figure II-2 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	15
Figure II-3 : Effet de la dose sur l'adsorption de bleu méthylène pour les deux adsorbants	16
Figure II-4 : Effet de pH de la solution sur la fixation du Bleu de méthylène pour les deux adsorbants.....	17
Figure II-5 : Taux d'élimination de bleu de méthylène en fonction de temps pour les deux adsorbants.....	18
Figure II-6 : L'isotherme d'adsorption de Bleu de méthylène sur les deux adsorbants...	19
Figure II-7 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du bleu de méthylène sur les deux adsorbants étudiés	20
Figure II-8 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du bleu de méthylène sur les deux adsorbants étudiés	20
Figure II-9 : Modélisation linéaire par le modèle de Temkin de l'isotherme du bleu de méthylène sur les deux adsorbants étudiés	21
Figure II-10 : Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1000/T)$ pour l'adsorption de Bleu de méthylène par deux adsorbants	22
Figure II-11 : Cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène de pseudo-premier ordre....	23
Figure II-12 : Cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène de pseudo de deuxième ordre	23

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Différences clés entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	4
Tableau I-2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, disposés par ordre croissant d'intensité	12
Tableau II-1 : Caractéristique physico-chimiques du bleu de méthylène	14
Tableau II-3 : Résultats obtenus des isothermes d'adsorption de Bleu de méthylène pour le modèle de Freundlich, de Langmuir et de Temkin	21
Tableau II-4 : Paramètres thermodynamique d'adsorption de Bleu de méthylène par deux adsorbants.....	22
Tableau II-5 : Résultats obtenues de la cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène de pseudo de premier ordre et de pseudo de second ordre	24

Table des matières

Dédicaces	I
Remerciements.....	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux.....	IV
المخلص.....	V
Résumé.....	VI
Abstract.....	VII
Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	3
I.1 Généralités sur L’adsorption	3
I.2. Types d’adsorption	3
I.2.1 Adsorption physique (ou physisorption)	3
I.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)	3
I.3 Mécanisme d’adsorption d’un colorant	4
I.4 Les éléments influençant l’équilibre d’adsorption	4
I.4.1 Influence du pH sur l’adsorption	5
I.4.2 Influence du Température sur l’adsorption	5
I.4.3 Influence de la nature de l’adsorbant sur l’adsorption	5
I.4.4 Influence de l’adsorbat sur l’adsorption	5
I.5 Caractéristiques de l’adsorbant	5
I.6 La cinétique d’adsorption	5
I.6.1 Modèle pseudo premier ordre.....	6
I.6.2 Modèle pseudo – second- ordre.....	6
I.7 Thermodynamique d’adsorption.....	6
I.8 Isothermes d’adsorption	7
I.8.1 Les modèles des isothermes d’adsorption	7
I.8.1.1 Modèle de Freundlich	7
I.8.1.2 Modèle de Langmuir	8
I.8.1.3 Isotherme de Temkin	8
I.9. Le charbon actif	9

I.9.1 Le principe de production du charbon actif	9
I.9.2. Production de charbon actif	9
I.9.3 Structure interne du charbon actif	10
I.9.4 Adsorption sur charbon actif	10
I.10 Généralités sur les colorants	11
I.10.1 Définition	11
I.10.2 Classification des colorants	12
I.10.2.1 Classification basée sur la composition chimique	12
I.10.2.2 Classification basée sur la couleur	12
Chapitre II : Matériel et Méthodes.....	13
II.1. Introduction	13
II.2 Appareillage et Produits	13
II.2.1 Appareillages	13
II.2.2 Produits	14
II.3 Préparation de solution du Bleu de méthylène	14
II.3.1 Courbe d'étalonnage	14
II.4 Etude de l'élimination du Bleu de méthylène	15
II.4.1 Effet de dose	16
II.4.2 Effet de pH	17
II.4.3 Effet du temps	17
II.4.4 Isotherme d'adsorption	18
II.4.5 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	19
II.4.6 Thermodynamique	21
II.4.7 Effet de cinétique	22
Conclusion	25
Références bibliographiques	26

Introduction générale

Les rejets industriels teintés posent un problème de persistance des contaminants et d'influence sur l'environnement. Effectivement, la présence de substances organiques ou minérales non biodégradables, voire toxiques, dans ces rejets génère un effet néfaste sur l'environnement récepteur (sol, cours d'eau, mer...). Il devient donc nécessaire de les traiter avant leur dispersion dans cet environnement [1].

En particulier, les eaux de l'Algérie sont souvent caractérisées par des propriétés physico-chimiques médiocres, en raison de la présence divers polluants d'origine géochimique ou liés aux actions humaines comme les colorants artificiels utilisés dans l'industrie du textile constituent ce genre de polluants [2].

Les colorants sont des substances colorées contenant une partie chromophore et des groupements chimiques qui leur permettent d'interagir soit avec la fibre (groupements « réactifs »), soit avec leur environnement de solvant (groupements solubilisants ou dispersants). Ainsi, les colorants peuvent être soit solubles, soit dispersés dans un liquide (habituellement l'eau) [3].

Il y a de nombreuses techniques physiques, chimiques et biologiques pour le traitement et la décoloration des effluents pollués tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques ainsi que l'adsorption..... [4].

Actuellement, la technique de séparation par adsorption est l'une des technologies majeures, largement mise en œuvre pour la dépollution et la purification dans divers secteurs d'activité [4], cette méthode implique de remuer des suspensions d'adsorbants comme le charbon actif dans des liquides aqueux contenant l'adsorbât, soit dans des contenants clos ou non, et ce, jusqu'à obtenir un équilibre d'adsorption [5].

Le charbon actif est employé comme un adsorbant multifonction dans le but de purifier l'eau et l'air. On l'utilise principalement pour capter et évacuer les contaminants présents dans les gaz et les liquides, et on le retrouve aussi dans diverses applications en médecine en industrie et en pharmacie [6]. Pour Ce mémoire est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous fournissons des informations générales sur l'adsorption et le charbon actif et les colorants.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des protocoles expérimentaux visant à étudier l'adsorption du bleu de méthylène sur deux charbons actifs enrichis en nanoparticules. Cette étude paramétrique du phénomène d'adsorption a permis d'examiner l'influence de plusieurs facteurs sur le pouvoir décolorant, notamment le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH et la température. Elle inclut également les études cinétique et thermodynamique, ainsi que l'analyse des isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Enfin, les capacités d'adsorption des deux matériaux ont été déterminées en mode discontinu (batch).

Chapitre I :

Etude bibliographique

I.1 Généralités sur L'adsorption

Le terme adsorption est généralement compris comme l'accumulation d'un ou plusieurs composants de la région entre les deux phases globales (Intercouches ou chambres d'adsorption). Dans le contexte actuel, l'une de ces phases est nécessairement solide, et l'autre est un liquide (gaz ou du liquide). Sur un système spécifique (p. Ancien. Les métaux spécifiques exposés à l'hydrogène, à l'oxygène ou à l'eau), rephrasa procédés d'adsorption sont fixes après absorption par la pénétration des solides, c'est-à-dire la phase liquide [3].

L'adsorption se produit lorsque la surface fixe est exposée au gaz. Dans certaines conditions, il y a une amélioration de, où la concentration de certains composants est sensible, et l'effet global dépend de. Pour cette raison, toutes les publicités industrielles ont une zone spécifique d'une surface particulière (généralement supérieure à 100 m²/g), et sont donc composées de particules très poreuses ou très fines [7].

I.2. Types d'adsorption

Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

I.2.1 Adsorption physique (ou physisorption)

Il s'agit de l'adsorption physique, également connue sous le nom d'adsorption de Van Der Waals, un processus réversible causé par les forces d'attraction intermoléculaires entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Ce phénomène implique principalement la condensation de molécules à la surface du solide, favorisée par une baisse de la température [8].

I.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption également appelée adsorption activée, se produit lorsque l'adsorbant interagit chimiquement avec l'adsorbat. Ce processus entraîne des énergies d'adsorption significative set est favorisé par des températures élevées [9].

Le tableau ci-dessous illustre les distinctions entre les deux formes d'adsorption.

Tableau I-1 : Différences clés entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	50 kcal/mol environ	10 kcal/mol environ
Cinétique	Rapide, réversible	Lente irréversible
Désorption	Facile	Difficile
Couche formée	Multicouche	Monocouche
Spécifique	Non spécifique	Spécifique

I.3 Mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption se réalise en trois phases distinctes

1-Émission externe : Déplacement du soluté de l'intérieur de la solution vers l'extérieur des particules. Le transfert de matière externe se base sur les conditions hydrodynamiques du flux d'un fluide à travers un adsorbant.

2- Pénétration interne : Les particules de fluide traversent les pores. Elle est déterminée par le gradient de concentration du soluté.

3- Diffusion de surface : Accrochage des molécules à la superficie des pores. Ainsi, l'étape de l'adsorption [8].

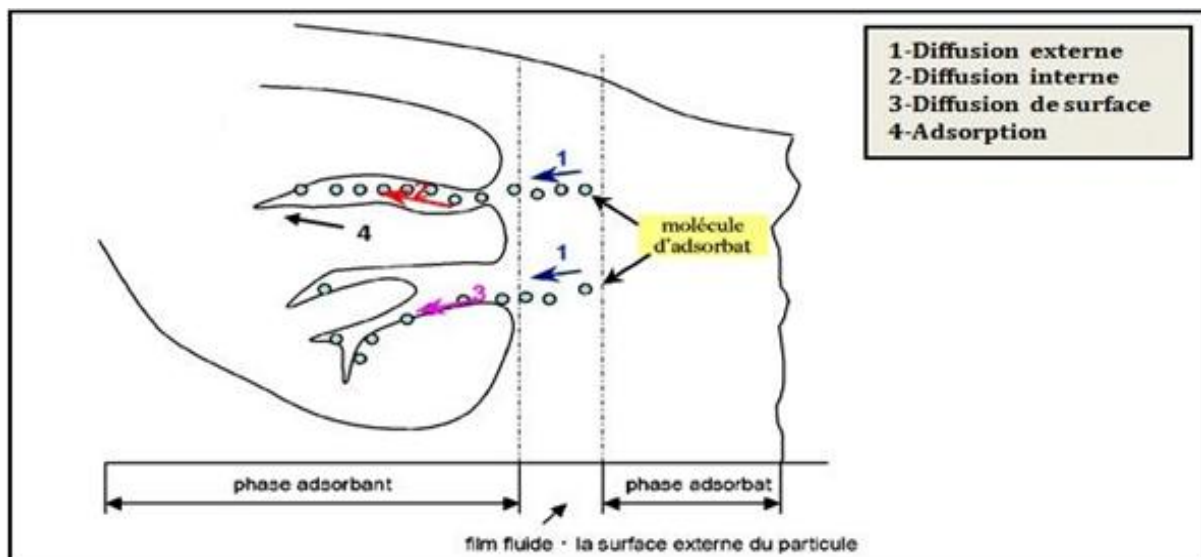


Figure I-1 : Mécanisme de déplacement d'un adsorbant à l'intérieur d'un grain de matière solide (1-diffusion à l'extérieur ; 2-diffusion à l'intérieur (dans les pores) ; 3-migration en surface) [11]

I.4 Les éléments influençant l'équilibre d'adsorption

Le processus d'adsorption liquide-solide se produit lorsque le soluté se répartit entre l'adsorbant et la solution. Ce phénomène est influencé par les caractéristiques des trois éléments du système l'adsorbant, l'adsorbant et la solution. Dans ce système, le solvant (généralement de l'eau) et le soluté rivalisent, et des facteurs tels que le pH, la température, la

nature de l'adsorbant et l'influence de l'adsorbat jouent un rôle majeur dans la régulation des propriétés d'adsorption [12].

I.4.1 Influence du pH sur l'adsorption

Elle est aperçue parfois, le pH peut avoir un impact significatif sur les propriétés de l'adsorption. En général, les performances optimales sont obtenues à des valeurs de pH plus basses. Cela est particulièrement vrai pour l'adsorption de substances acides [13].

I.4.2 Influence du Température sur l'adsorption

La nature de l'adsorption peut être endothermique ou exothermique en fonction du matériau adsorbant et des molécules adsorbées. La littérature présente de nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption qui démontrent la diversité des processus thermodynamiques [13].

I.4.3 Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption

Les adsorbants peuvent être rangés dans différentes catégories :

- Les adsorbants apolaires, tels que le charbon, le graphite, le talc, etc., se caractérisent par leur forte affinité pour les substances non polaires.
- Adsorbat polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixé parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicagel et les argiles diverses.

I.4.4 Influence de l'adsorbat sur l'adsorption

L'adsorption est affectée par la structure chimique des substances dissoutes. En général, les composés aromatiques ont une meilleure capacité d'adsorption que les composés aliphatiques ayant un nombre équivalent de carbones. De plus, l'incorporation de groupes hydroxyle dans les composés tend à réduire l'adsorption [14].

I.5 Caractéristiques de l'adsorbant

Afin de déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés de l'adsorbant tel que la surface spécifique, la distribution des tailles des pores, la nature physico-chimique de la surface ainsi que le milieu doivent être considérées [10].

I.6 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption qui est l'étude de la vitesse à laquelle les molécules d'une substance sont adsorbées sur une surface, est un domaine important en chimie et en génie chimique. Cette branche de la science examine comment les processus d'adsorption se déroulent dans le temps, en analysant les différentes étapes et mécanismes impliqués dans ce phénomène.

I.6.1 Modèle pseudo premier ordre

Modèle pseudo premier ordre a été proposé par Lagergren en 1898. La loi de vitesse s'écrit [15]:

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

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

I.6.2 Modèle pseudo – second- ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et d'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [16]:

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

k_2 : Constante de vitesse du second ordre ($\text{mg}/(\text{g min})$).

I.7 Thermodynamique d'adsorption

Tout processus d'adsorption s'accompagne d'un échange de chaleur, exothermique (dans le cas où $\Delta H < 0$) ou endothermique (dans le cas où $\Delta H > 0$). Le critère majeur qui distingue la chimisorption de la physisorption est l'énergie d'adsorption ΔH , exprimée par l'équation de Gibbs-Hel [7, 17].

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln(K_d)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \times T$$

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

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e}$$

Ou :

ΔG° : l'enthalpie libre (J/mol) ;

K_d : Constante d'équilibre ;

ΔH° : L'enthalpie (joule/mol) ;

T : Température absolue (K) ;

ΔS° : L'entropie (J/ mol K) ;

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

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

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

I.8 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption représente la variation $q_e = f(C_e)$ de la quantité d'adsorption Q sur un solide à l'équilibre, en relation avec la concentration d'équilibre C_e de la substance adsorbable, à une température précise. On peut exprimer la quantité adsorbée à l'équilibre en diverses unités ; dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse, on privilégie généralement l'utilisation de la mole d'adsorbat par unité de masse du solide ou de la masse d'adsorbat par unité de masse du solide [18].

I.8.1 Les modèles des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Les équations de Langmuir, Freundlich et BET ont l'avantage d'être simples et souvent appropriées à la modélisation de cinétiques d'adsorption en milieu aqueux, que nous citons ci-dessous [18].

I.8.1.1 Modèle de Freundlich

C'est une formule empirique fréquemment employée pour illustrer de manière concrète l'équilibre d'adsorption. Elle ne s'appuie sur aucune théorie. Cependant, les observations démontrent qu'elle reflète fidèlement les données d'adsorption des micropolluants par des matériaux tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle est représentée sous la forme [19].

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

K_F : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbat (mg/g)/(L/mg)^{1/n}.

n : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

C_e : Concentration des polluants sur le solide (mg/L).

Les constantes K_F et n sont définies par la linéarisation de l'équation, à partir d'une série des points expérimentaux suivant :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \times \ln(C_e)$$

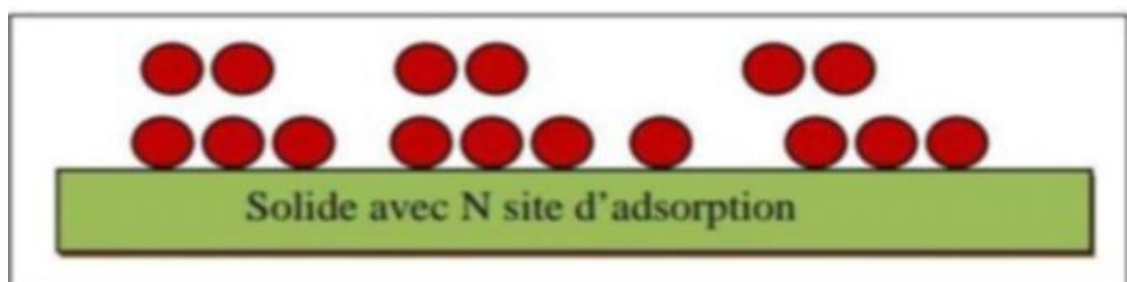


Figure I-2 : Modèle d'adsorption de multicouche [20]

I.8.1.2 Modèle de Langmuir

On connaît cette équation sous l'appellation d'équation de Langmuir, proposée en 1915 et validée en 1916. Elle caractérise les isothermes de type I.

Après avoir déterminé expérimentalement les valeurs de q_e et C_e , cette équation offre un moyen d'obtenir les valeurs de K_L et q_m , qui sont des paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir décrit des adsorptions à une seule couche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface dotée d'un nombre limité de sites d'adsorption ayant une énergie identique [19].

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)}$$
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{1}{q_m} \times C_e$$

q_e : quantité adsorbée par l'adsorbant (mg/g).

q_m : quantité maximale de l'adsorbat adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/L).

K_L : Constant de Langmuir ou la constante d'adsorption à l'équilibre (L/mg).

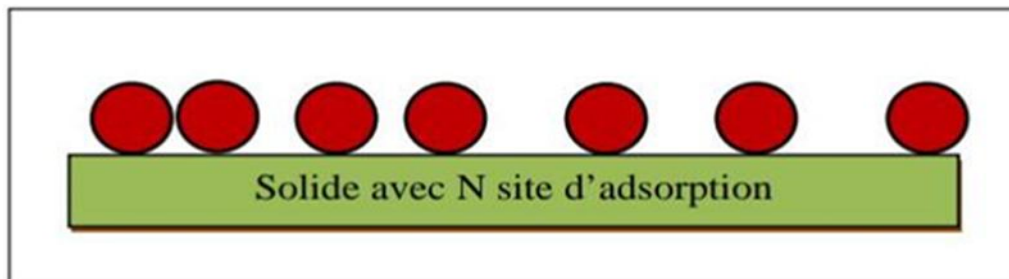


Figure I-3 : Modèle d'adsorption de Langmuir [20]

I.8.1.3 Isotherme de Temkin

Ce modèle l'isotherme de Temkin considère que la chaleur d'adsorption pour toutes les molécules de la couche de couverture décroît de façon linéaire avec le recouvrement, en raison de la réduction des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme :

$$q_e = B_T \times \ln(K_T) + B_T \times \ln(C_e)$$
$$B_T = \frac{R \times T}{b_T}$$

Avec :

B_T (J/mol) la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_T (L/mg), la Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale [21].

I.9 Le charbon actif

Le charbon actif, aussi connu sous le nom de charbon activé, est un matériau noir qui se présente principalement en forme granulaire ou pulvérulente. Il est constitué majoritairement de matière carbonée dotée d'une structure poreuse. Grâce à sa porosité, le charbon actif possède une surface développée gigantesque, un gramme de ce dernier pouvant offrir une surface interne de plus de 1500 m²/g et cette caractéristique particulière est la cause de ses propriétés d'adsorption [22].

I.9.1 Le principe de production du charbon actif

La fabrication de charbons actifs s'effectue par la création d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques qui contiennent du carbone initialement. La carbonisation ou pyrolyse est un processus qui convertit la matière initiale en matériau carbonisé par décomposition thermique à haute température, sous l'effet d'un flux continu de gaz inerte [22].

I.9.2 Production de charbon actif

La production de charbon actif se déroule en plusieurs phases. Une fois nettoyée et séchée, la matière première est dirigée vers l'étape de broyage puis de tamisage, ce qui permet d'obtenir deux fractions distinctes en fonction de leur taille : une fraction poudreuse et une autre granuleuse. Par la suite, elle passe par un processus de calcination et/ou d'activation afin d'amplifier son pouvoir d'adsorption. Ces deux phases sont cruciales dans le processus de production du charbon actif [23].

* *Processus de calcination* ou carbonisation (aussi appelée pyrolyse), cette phase est essentielle pour convertir la matière première en charbon carbonisé, qui constitue le premier pas vers la production de charbon actif. Le charbon dérivé de matières premières carbonées possède des caractéristiques bien précises : c'est un matériau qui présente une multitude de pores (quelques Angströms) bloqués par une substance organique.

Pour être convertie en charbon actif, cette substance carbonée doit être dépouillée de tous ses composants organiques.

* *Processus d'activation* vise à accroître le pouvoir adsorbant, en particulier par l'élimination des goudrons qui bouchent les pores, et ce grâce à deux méthodes différentes :

- **L'activation physique** : implique une oxydation du carbonisé obtenu à haute température (750-1000 °C) par un agent gazeux légèrement oxydant pendant une durée de 24 à 72 heures. Les gaz couramment employés, que ce soit individuellement en combinaison, comprennent l'air, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Cette méthode produit un charbon à pores restreints et engendrera des millions de minuscules alvéoles sur la surface du charbon [22].
- **L'activation chimique** : au contraire de l'activation physique, l'activation chimique est traditionnellement effectuée en même temps que la phase de carbonisation, généralement en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, divers sels de cuivre ou encore la potasse [22].

I.9.3 Structure interne du charbon actif

La structure des charbons actifs se compose d'une combinaison aléatoire de couches d'atomes de carbone. Ces atomes sont disposés en cycles aromatiques qui créent des couches de carbone connues sous le nom de graphène. La structure bidimensionnelle du graphène, composée d'atomes de carbone, évoque celle d'un nid d'abeilles (figure I-4.a). Le carbone bénéficie d'une qualité supérieure en tant qu'agent adsorbant grâce au nuage délocalisé d'électrons π sur ces cycles. La disposition des cycles aromatiques est effectuée de manière non uniforme, formant entre les feuilles des espaces appelés pores. Ces derniers sont responsables de la vaste surface spécifique des charbons actifs (figure I-4.b) [4].

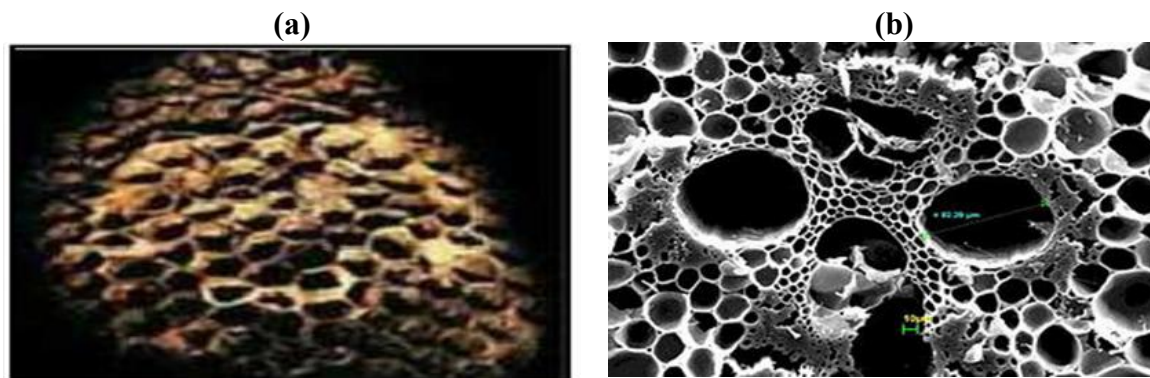


Figure I-4 : (a) la structure du Graphene et (b) schéma des microstructures de charbon actif

I.9.4 Adsorption sur charbon actif

Adsorption sur charbon actif on peut recourir à du charbon actif ou à d'autres substances adsorbant pour retirer divers colorants des eaux résiduaires. Étant donné que tous les colorants ne sont pas ioniques, la majorité des adsorbants ne parviennent pas à éliminer l'ensemble des colorants [24, 25]. Le charbon actif, L'adsorbant le plus couramment employé pour la

diminution de la couleur (en raison de sa haute capacité d'adsorption) peut adsorber la majorité des colorants. Cependant, cette méthode ne résout pas le problème, elle se contente de transférer la pollution de l'état liquide à l'état solide. En outre, ces méthodes non destructives requièrent des procédures de régénération et de traitement final coûteuses pour les déchets solides [26, 27].

I.10 Généralités sur les colorants

I.10.1 Définition

Un colorant est une substance qui se colore elle-même, et qui peut adhérer à un support. L'intensité variable de la coloration des diverses substances est associée à leur composition chimique [28].

On se sert de ces composés pour la coloration des textiles, des encres, des peintures, des vernis, ainsi que pour certains produits alimentaires, et plus encore. Selon la définition contemporaine de l'industrie, un colorant est un produit qui renferme un pigment organique pur associé à divers additifs et agents de dilution, simplifiant ainsi son application. Les substances colorantes se distinguent par leur aptitude à capturer les radiations lumineuses dans le spectre visible (400 à 700 nm). Un spectrophotomètre est utilisé pour déterminer cette absorbance, fournissant l'absorbance du colorant en fonction de la longueur d'onde.

Les colorants sont un ensemble varié de composés qui partagent la caractéristique de colorer durablement les tissus, le cuir ou le papier. Ces colorants sont tous des composés aromatiques dont les électrons largement délocalisés ont la capacité d'absorber la lumière à certaines longueurs d'onde [29].

La structure et la composition chimique des composés organiques déterminent leur capacité à colorer. Habituellement, les produits utilisés pour la coloration sont des composés organiques qui sont insaturés et aromatiques [30].

Les colorants évacués par les usines de textile et les blanchisseries de vêtements sont à peine biodégradables et résistent efficacement aux procédés traditionnels d'épuration. Bien qu'une partie d'entre eux soit mutagène et cancérigène, ils génèrent principalement un désagrément visuel dans les eaux polluées [17].

Tableau I-2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, disposés par ordre croissant d'intensité [18]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Vinyl(-C=C-)	Hydroxyl(-HO)
Sulfure (C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.10.2 Classification des colorants

La classification peut être effectuée de diverses façons : par composition chimique, par couleur, ou selon les standards commerciaux. Cependant, le classement chimique et tinctorial est la méthode la plus courante.

I.10.2.1 Classification basée sur la composition chimique

La classification des colorants en fonction de leur structure chimique est basée sur le type de groupement chromophore, qui représente l'ossature requise pour la coloration de la molécule [31].

I.10.2.2 Classification basée sur la couleur

Tandis que le producteur de colorants s'intéresse à la classification chimique, l'agent teinturier privilégie plutôt le classement selon les domaines d'utilisation. Par conséquent, il est informé sur la capacité du colorant à se dissoudre dans le bain de teinture, son affinité pour différents types de fibres et la nature du processus de fixation. Sa force varie en fonction du type de liaison entre le colorant et le substrat, qu'elle soit ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On identifie différentes catégories de teintures déterminées cette fois-ci par les auxochromes [4].

Chapitre II :

Matériel et Méthodes

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons d'abord examiner l'effet des principaux paramètres physico-chimiques tels que la durée de contact, la quantité d'adsorbant (Fe-CA et Fe/Mg-CA), la température, les concentrations initiales du colorant et le pH sur l'élimination de Bleu de Méthylène via des procédés d'adsorption.

II.2 Appareillage et Produits

II.2.1 Appareillages

- Erlenmeyer ;
- Barreaux magnétiques ;
- Chronomètre ;
- Thermomètre ;
- Pipette graduée ;
- Spatule ;
- Fiole jaugée (200, 250, 50,10) mL ;
- Balance analytique ;
- pH-mètre ;
- Etuve ;
- Spectrophotomètre UV/VIS.

❖ *Principe de la spectrophotométrie UV/Visible*

La spectrophotométrie est une technique d'analyse quantitative qui implique la mesure de l'absorbance ou de la densité optique d'un composé chimique spécifique en solution. Plus cette espèce est dense, plus elle capte la lumière en respectant les limites de proportionnalité définies par la loi de Beer-Lambert [32].

II.2.2 Produits

- Hydroxyde de sodium NaOH (0,1N).
- Acide chlorhydrique HCl (0,1N).
- L'eau distillé.
- Bleu de Méthylène (**BM**) :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique qui se présente sous la forme d'une poudre vert foncé. Sa formule moléculaire est $C_{16}H_{18}ClN_3S$. En raison de sa structure moléculaire stable, il est souvent utilisé comme modèle de polluant organique. Le Bleu

Méthylène est largement employé dans divers secteurs tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et le domaine des colorants.



Figure II-1 : Structure chimique de bleu méthylène.

Tableau II-1 : Caractéristique physico-chimiques du bleu de méthylène.

Non Usuel	Bleu de Méthylène (BM)
Formule Chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Type	Colorant basique
Poids moléculaire (g/mol)	319,86
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g/L)	35,5

II.3 Préparation de solution du Bleu de méthylène

On a préparé une solution mère de bleu de Méthylène (BM) ayant une concentration de 1000 ppm en combinant 1 g de BM avec un litre solution. La solution mère a été soigneusement mélangée pour obtenir une solution homogène prête à l'emploi [33].

II.3.1 Courbe d'étalonnage

Afin d'élaborer les courbes d'étalonnage, une solution mère de BM a été constituée avec une concentration mère de $C_{mer} = 1000$ ppm.

Puis, une série de solutions avec des concentrations clairement définies a été préparée en prélevant divers volumes via des dilutions successives de la solution mère, afin d'obtenir les concentrations désirées : 4 mg/L ; 6 mg/L ; 8 mg/L ; 12 mg/L ; 16 mg/L ; 20 mg/L ; 24 mg/L ; 28 mg/L.

Les résultats suivants ont été obtenus grâce à l'analyse par spectrophotométrie UV-visible à des longueurs d'onde appropriées égale 665 nm.

Tableau II-2 : Les absorbances obtenus par l'analyse spectrophotométrique de BM

C(mg/L)	4	8	12	16	20	24	28
Abs	0,145	0,327	0,485	0,625	0,760	0,863	1,021

En utilisant les pics d'absorption de BM à différentes concentrations et à la longueur d'onde de 665 nm, nous pouvons dessiner la courbe d'étalonnage illustrée sur la figure II-2. Le résultat est jugé comme une bonne ligne d'ajustement avec un coefficient d'extinction $\epsilon = 0,0373$ (L/mg) et un coefficient de régression $R^2 = 0,9855$. Pour Bleu Méthylène, la régression linéaire est donnée par $\text{Abs} = 0,0373 \times C$.

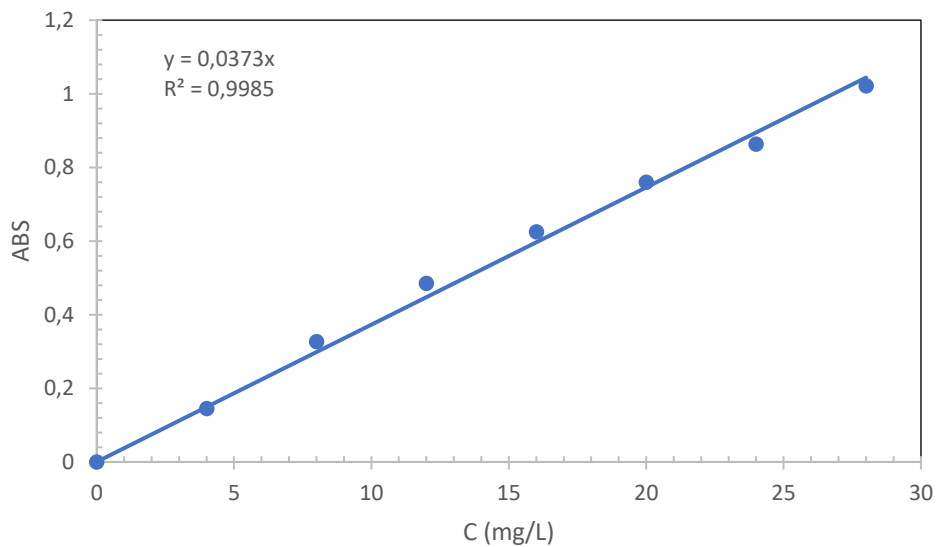


Figure II-2 : courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

II.4 Etude de l'élimination du Bleu de méthylène

❖ Établissement de la capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption du matériau est mesurée pour évaluer son efficacité, elle est exprimée en mg d'adsorbat/g d'adsorbant. On la définit selon l'équation suivante [34] :

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

Où : q_e : Il s'agit de la quantité adsorbée à un moment donné (mg/g) ;

C_0 : Concentration de départ en substance polluante (mg/L) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L) ;

m : quantité d'adsorbant ajoutée à la solution (g) ;

V : quantité de solution traitée (en litres).

❖ Établissement du taux d'adsorption

Nous avons employé l'équation ci-après pour déterminer le taux d'élimination du BM (T%) :

$$T(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0}$$

Avec

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre (mg/L).

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L).

II.4.1 Effet de dose

Dans le but d'évaluer l'effet de la dose d'adsorbant sur sa capacité d'adsorption, nous avons mis en place le protocole suivant : différentes masses d'adsorbant (0,010 ; 0,015 ; 0,020 ; 0,025 ; 0,030 ; 0,035 g) ont été introduites dans une série de béchers contenant chacun 25 mL de solution de bleu de méthylène. Après une agitation de 2 heures à température ambiante, les suspensions ont été filtrées, puis la concentration résiduelle des solutions a été analysée afin de déterminer le pourcentage d'élimination du colorant. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la figure II-3.

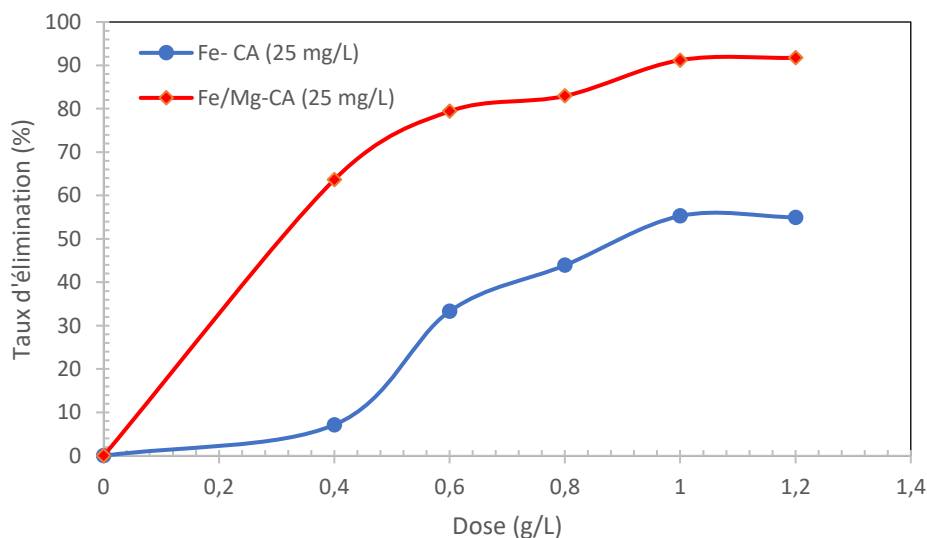


Figure II-3 : Effet de la dose sur l'adsorption de bleu méthylène pour les deux adsorbants

La figure II-3 illustre le taux d'élimination du bleu de méthylène adsorbé en fonction de la dose des deux adsorbants. Il apparaît que le pourcentage d'élimination du colorant augmente proportionnellement à la masse de chaque adsorbant. L'adsorption du bleu de méthylène atteint son optimum pour une concentration de 1 g/L avec l'adsorbant Fe-CA et de 1,2 g/L avec

l'adsorbant Fe/Mg-CA. Par conséquent, ces valeurs ont été retenues pour l'ensemble du processus d'adsorption.

II.4.2 Effet de pH

Le pH initial de la solution constitue un paramètre clé dans le contrôle du processus d'adsorption. L'influence du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène par les deux charbons actifs sont réalisées en faisant varier le pH de 2 à 10. L'ajustement du pH est effectué avec les solutions d'acide chlorhydrique 0,1N et hydroxyde de sodium 0,1 N. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure II-4.

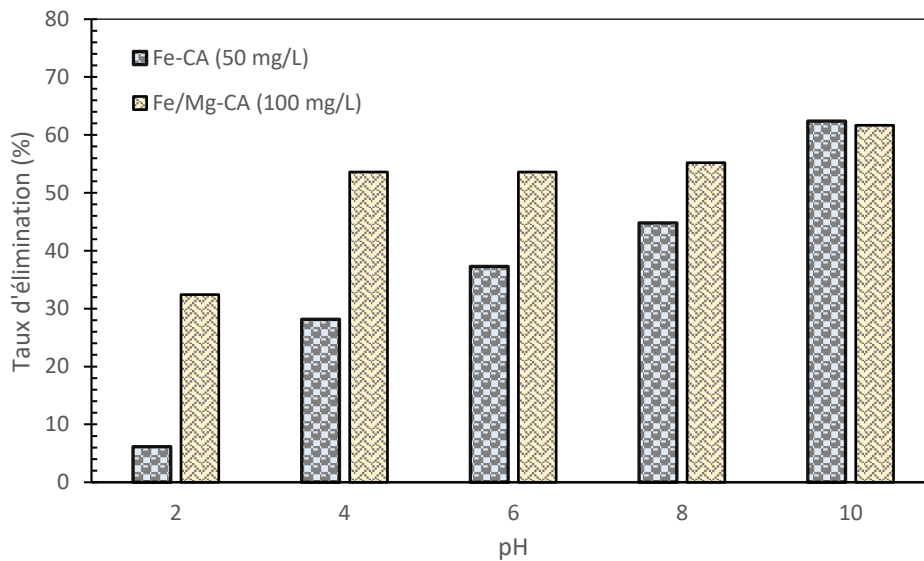


Figure II-4 : Effet de pH de la solution sur la fixation du Bleu de méthylène pour les deux adsorbants

Comme l'illustre la figure II-4, le taux d'élimination varie significativement avec l'augmentation du pH (de 2 à 10), atteignant un optimum à pH 10. C'est à cette valeur que seront étudiés l'effet du temps ainsi que l'isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène pour les deux adsorbants.

II.4.3 Effet du temps

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur deux charbons actifs en fonction du temps permet d'établir le temps de contact optimal entre l'adsorbant et l'adsorbat nécessaire à l'équilibre du processus. Les essais ont été réalisés en batch à température ambiante (25°C), avec agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. Une masse de 0,025 g de charbon actif Fe-CA et 0,03 g de Fe/Mg-CA a été introduite dans 25 mL de solution de bleu de méthylène, préparée à deux concentrations distinctes : 50 mg/L pour l'adsorbant Fe-CA et 100 mg/L pour l'adsorbant Fe/Mg-CA, à un pH de 10. L'agitation a été effectuée sur des durées variant entre

10 et 120 minutes, puis les échantillons ont été centrifugés avant d'être analysés par spectrophotométrie. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure II-5.

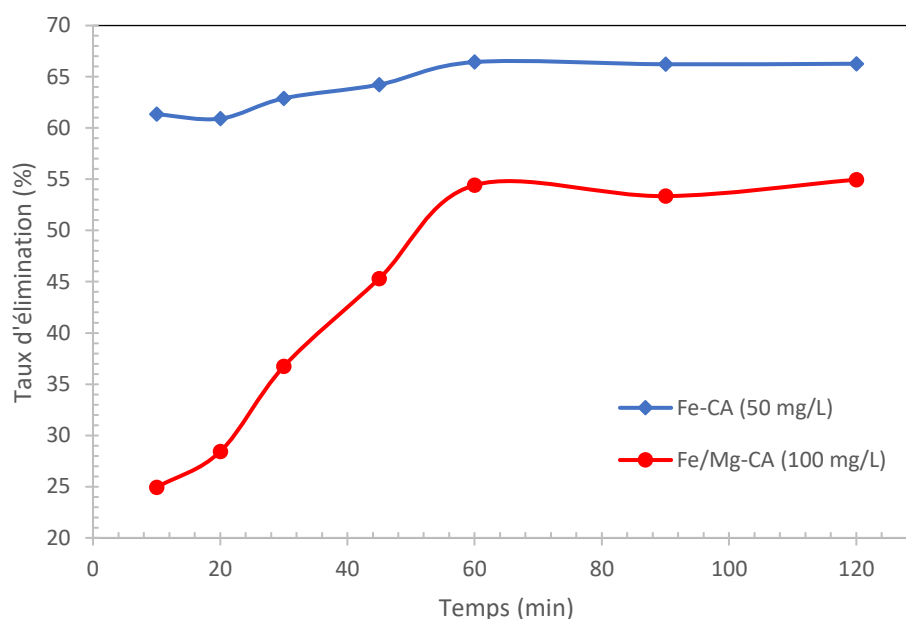


Figure II-5 : Taux d'élimination de bleu de méthylène en fonction de temps pour les deux adsorbants

D'après ces résultats, le taux d'élimination du bleu de méthylène (BM) par les deux charbons actifs augmente progressivement avec le temps, jusqu'à atteindre un palier de saturation après 60 minutes. Ainsi, une durée de contact de 60 minutes a été retenue comme condition optimale pour les essais d'adsorption dans ce système.

II.4.4 Isotherme d'adsorption

L'approche expérimentale de ce protocole consiste à introduire 0,025 g de Fe-CA dans des bouteilles en verre teinté contenant 25 mL de solution de bleu de méthylène, dont la concentration varie de 25 mg/L à 600 mg/L, à un pH de 10. Le même procédé est appliqué à Fe/Mg-CA, avec une dose d'adsorbant de 1,2 g/L. L'ensemble est soumis à une agitation pendant 60 minutes à température ambiante, suivi d'une centrifugation, avant analyse par spectrophotométrie. Les valeurs obtenues sont représentées dans la Figure II-6.

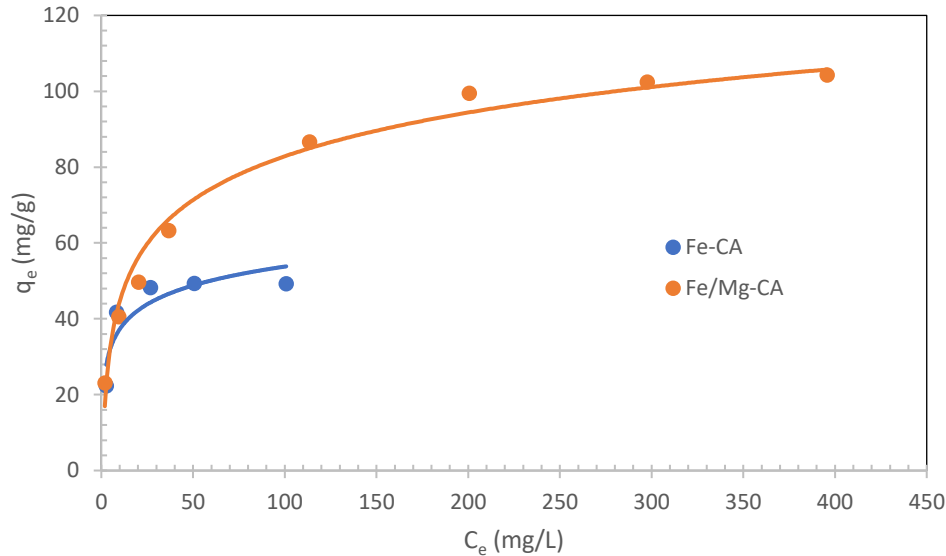


Figure II-6 : L'isotherme d'adsorption de Bleu de méthylène sur les deux adsorbants

D'après la figure II.6 on remarque que la capacité d'adsorption de bleu méthylène par les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat. Cela pourrait être expliqué par la présence de sites actifs sur les surfaces des deux adsorbants, jusqu'à leur occupation complète par l'adsorbat, ce qui entraîne une stabilisation de la quantité adsorbée. Les deux isothermes présentent un palier de saturation, traduisant l'occupation complète des sites actifs sur la surface des adsorbants et la formation d'une monocouche. Selon la classification de Giles, ces isothermes adoptent une forme en L, indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

II.4.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles d'isotherme d'adsorption existent, notamment ceux de Freundlich, Langmuir et Temkin.

Les données expérimentales de fixation du bleu de méthylène sur les adsorbants Fe-CA et Fe/Mg-CA ont été modélisées à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les paramètres de ces modèles sont regroupés dans le tableau II-3, et les isothermes d'adsorption sont représentées graphiquement dans les Figures II-7, II-8 et II-9.

Le modèle de Langmuir montre un coefficient de corrélation R^2 proche de l'unité (tableau II-3), indiquant une bonne adéquation avec les données. La capacité d'adsorption du bleu de méthylène estimée selon ce modèle est de **50,5 mg/g** pour le Fe-CA et de **108,7 mg/g** pour le Fe/Mg-CA. Ces résultats suggèrent une distribution homogène de l'énergie de liaison sur la surface des adsorbants et confirment l'adsorption sous forme de monocouche [35].

Le modèle de Freundlich décrit à la fois l'adsorption monocouche (chimisorption) et multicouche (physisorption), en supposant que l'adsorption se produise sur une surface hétérogène de l'adsorbant [36]. Les données d'équilibre ont été examinées plus précisément en utilisant la forme linéarisée de l'isotherme de Freundlich, où $\ln(q_e)$ est tracé en fonction de $\ln(C_e)$ (Fig. II-7). Les constantes de l'isotherme de Freundlich (K_F , n) ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont regroupés dans le tableau II-3.

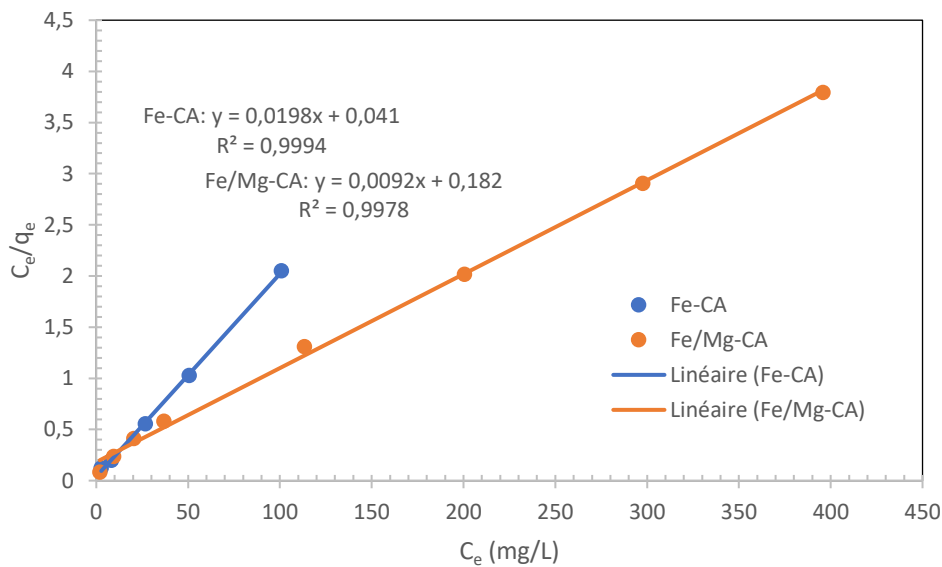


Figure II-7 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du bleu de méthylène sur les deux adsorbants étudiés

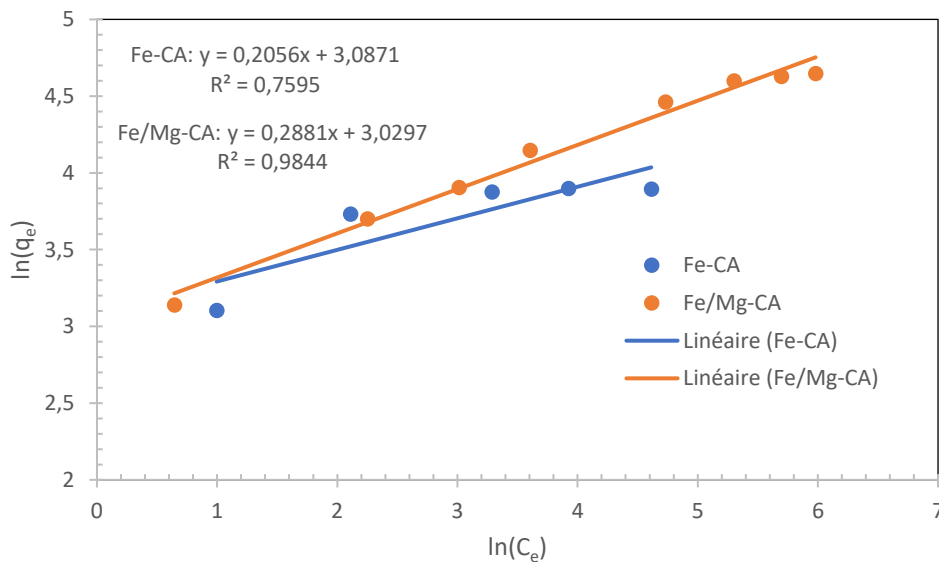


Figure II-8 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du bleu de méthylène sur les deux adsorbants étudiés

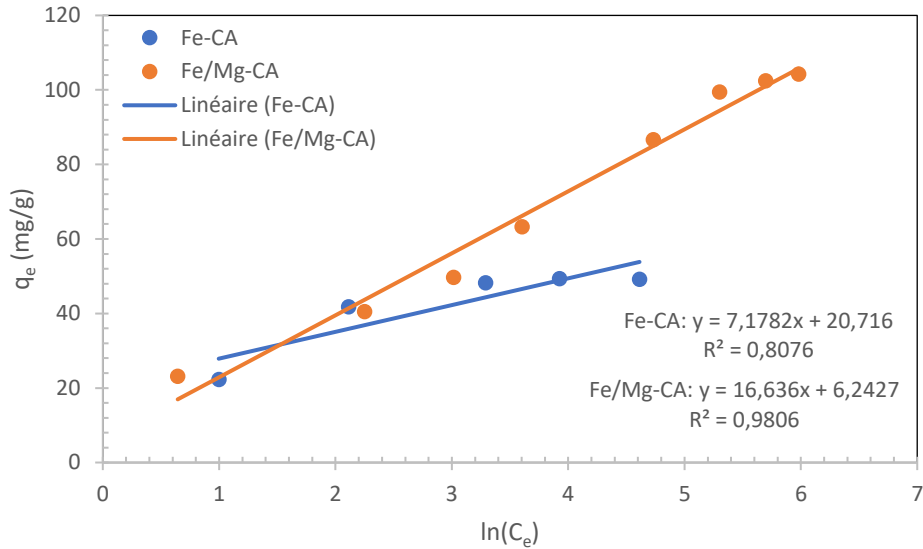


Figure II-9 : Modélisation linéaire par le modèle de Temkin de l'isotherme du bleu de méthylène sur les deux adsorbants étudiés

Tableau II-3 : Résultats obtenus des isothermes d'adsorption de Bleu de méthylène pour le modèle de Freundlich, de Langmuir et de Temkin

Modèles	Paramètres	Fe-CA	Fe/Mg-CA
Freundlich	$1/n$	3,0871	3,0298
	K_F	1,228	1,334
	R^2	0,7595	0,9844
Langmuir	q_m	50,5	108,7
	K_L	0,4829	0,0505
	R^2	0,9994	0,9978
Temkin	B_T	7,18	16,64
	K_T	17,92	1,455
	R^2	0,8076	0,9806

En comparant les coefficients de corrélation des trois modèles (Tableau II-3), il apparaît que l'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants Fe-CA et Fe/Mg-CA est mieux décrite par le modèle de Langmuir que par ceux de Freundlich et Temkin, confirmant ainsi une adsorption en monocouche sur une surface homogène.

II.4.6 Thermodynamique

Dans cette étude, la température a été ajustée entre 25°C et 40°C. Une série de flacons a été préparée, contenant 0,025 g de Fe-CA et 0,03 g de Fe/Mg-CA, ainsi que 25 mL de solution de bleu de méthylène à une concentration initiale de 100 mg/L et un pH de 10. Les flacons ont été placés dans un bain thermométrique sous contrôle constant afin de maintenir la température stable. Le mélange a ensuite été agité pendant 60 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique

pour assurer une bonne interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les résultats de cette étude sont regroupés dans la figure II-10 et présentés dans le tableau II-4.

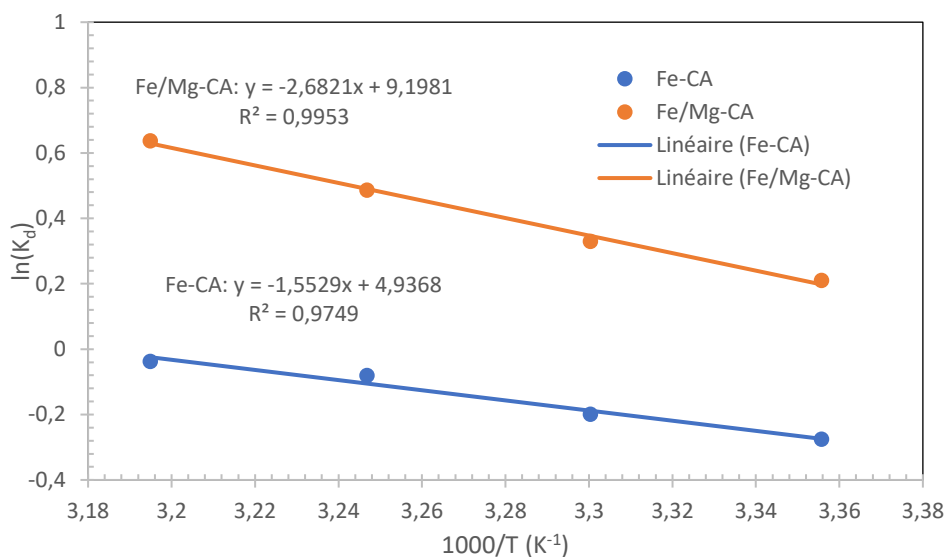


Figure II-10 : Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1000/T)$ pour l'adsorption de Bleu de méthylène par deux adsorbants

Tableau II-4 : Paramètres thermodynamique d'adsorption de Bleu de méthylène par deux adsorbants

Adsorbants	ΔG° (kJ/mol)				ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	R^2
	298 K	303 K	308 K	313 K			
Fe-CA	0,068	0,501	0,201	0,098	12,91	0,041	0,9749
Fe/Mg-CA	-0,52	-0,83	-1,25	-1,66	22,30	0,076	0,9953

D'après le tableau II-4, les valeurs positives d'entropie ($\Delta S^\circ > 0$) indiquent une augmentation du désordre du système au cours de l'adsorption sur les deux adsorbants. De même, les valeurs positives d'enthalpie ($\Delta H^\circ > 0$) confirment le caractère endothermique du processus, nécessitant un apport énergétique, ce qui implique que l'élévation de la température favorise l'adsorption pour les deux charbons actifs étudiés. Par ailleurs, les valeurs négatives de ΔG° ($\Delta G^\circ < 0$) confirment que l'adsorption du bleu de méthylène se produit spontanément sur l'adsorbant Fe/Mg-CA. À l'inverse, les valeurs positives de ΔG° ($\Delta G^\circ > 0$) observées pour Fe-CA montrent que le processus n'est pas spontané dans les conditions expérimentales analysées.

II.4.7 Effet de cinétique

Divers modèles cinétiques ont été appliqués afin d'analyser les données expérimentales, fournissant des éléments clés pour l'optimisation de l'utilisation de ces charbons actifs dans le cadre de l'adsorption. Deux modèles ont été considérés : le modèle cinétique du pseudo-

premier ordre et celui du pseudo-second ordre, en prenant en compte des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, ainsi que les doses et le pH optimaux définis précédemment. Les résultats de l'étude cinétique sont exposés dans les figures II-11 et II-12 et regroupés dans le tableau II-5.

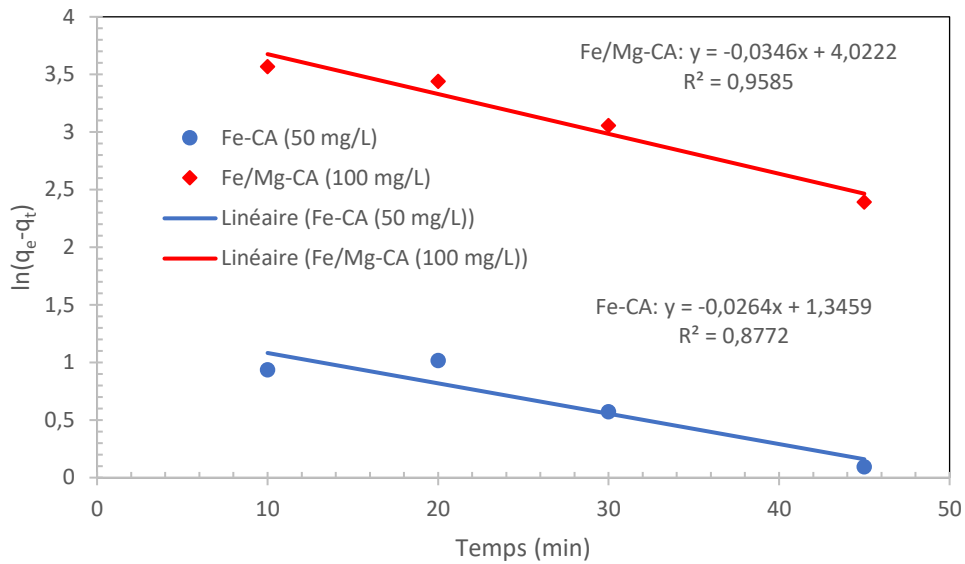


Figure II-11 : Cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène de pseudo-premier ordre

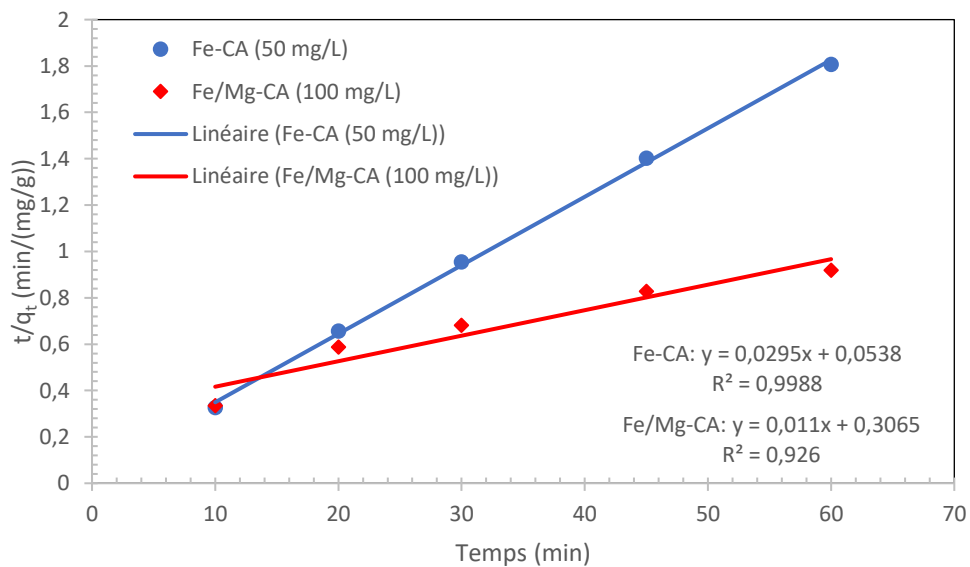


Figure II-12 : Cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène de pseudo de deuxième ordre

Tableau II-5 : Résultats obtenues de la cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène de pseudo de premier ordre et de pseudo de second ordre

Modèles	Paramètres	Fe-CA	Fe/Mg-CA
	q_e exp	33,22	65,31
Pseudo première ordre	q_e cal	3,84	55,82
	k ₁	0,0264	0,0346
	R²	0,8772	0,9585
	q_e cal	33,90	90,91
Pseudo second ordre	k ₂	21358,6	26964,4
	R²	0,9988	0,9260

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $[\ln(q_e - q_t)]$ en fonction du temps (figure II-11). De même, les constantes du pseudo-second ordre ont été obtenues par extrapolation du tracé de (t/q_t) en fonction du temps (figure II-12). Pour les concentrations étudiées (50 mg/L pour Fe-CA et 100 mg/L pour Fe/Mg-CA), les valeurs de q_e , les constantes cinétiques k_1 et k_2 , ainsi que les coefficients de régression R^2 , sont regroupés dans le tableau II-5.

L'analyse des coefficients de régression révèle une valeur de R^2 relativement faible (0,8772) pour Fe-CA, alors qu'elle est proche de 1 pour Fe/Mg-CA, indiquant une meilleure adéquation du modèle pour ce dernier. Le calcul de q_e montre que la quantité adsorbée par Fe-CA est inférieure aux valeurs expérimentales, tandis que celle obtenue pour Fe/Mg-CA est quasi similaire.

D'après les résultats du tableau II-5, il apparaît que le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est le plus adapté pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène sur Fe/Mg-CA, ce qui est confirmé par son coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,9585$). En revanche, pour Fe-CA, l'analyse des valeurs de q_e indique que le modèle du pseudo-second ordre fournit une estimation très proche des données expérimentales, confirmant ainsi que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Fe-CA suit un modèle du pseudo-second ordre.

Conclusion générale

Cette recherche porte sur l'élimination des contaminants organiques des effluents industriels via des procédés d'adsorption. À cet effet, deux charbons actifs imprégnés de nanoparticules ont été synthétisés et utilisés comme adsorbants afin de traiter les déchets liquides industriels et éliminer le colorant Bleu de Méthylène. L'étude a examiné plusieurs paramètres influents, notamment la quantité de charbon actif, le pH, la concentration initiale du colorant et la température.

L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été analysée grâce à une technique d'adsorption en batch. La modélisation de la cinétique révèle que le modèle de pseudo-deuxième ordre est le plus adapté pour l'adsorption sur Fe-CA, tandis que le modèle de pseudo-premier ordre convient mieux à l'adsorbant Fe/Mg-CA, avec un temps d'équilibre de **60 minutes** pour les deux adsorbants. Les rapports solide/liquide optimaux ont été établis à **1 g/L** pour le Fe-CA et **1,2 g/L** pour le Fe/Mg-CA, tandis que l'adsorption maximale du Bleu de méthylène est obtenue à **pH 10** pour les deux matériaux. L'analyse des isothermes d'adsorption indique que l'adsorption du Bleu de méthylène suit le modèle de Langmuir, impliquant une adsorption en monocouche. La capacité maximale d'adsorption est de **50,5 mg/g** pour Fe-CA et **108,7 mg/g** pour Fe/Mg-CA. L'interprétation des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) montre que l'adsorption est spontanée et endothermique pour Fe/Mg-CA, alors qu'elle est non spontanée et endothermique pour Fe-CA.

On peut conclure que les charbons actifs dopés aux nanoparticules étudiées sont des adsorbants efficaces pour l'élimination des polluants organiques des milieux aqueux. Leur forte capacité d'adsorption, leur faible coût et leur origine renouvelable en font des matériaux prometteurs pour le traitement des eaux contaminées.

Références bibliographiques

- [1] F. BOUKHIT, Éliminations du bleu de méthylène par absorption sur des billes gélifiées séchées à base d'une montmorillonite pontée à l'aluminium et d'alginate, mémoire fin d'étude master, université Saad Dahlab de Blida. 2011.
- [2] Akrouf, H, Khelili, S.Achour,A.Rezeg. Efficacité du sulfate d'aluminium et du charbon actif face à des polluants organiques aromatiques. Larhyss Journal, 2010, pp. 99-110.
- [3] B. Ihssan., Modification de la Bentonite de Magnai et Applications dans l'adsorption de colorants Textiles et de métaux lourds. Thèse de doctorat de l'Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen (2018).
- [4] F. Benamraoui, Élimination du bleu de méthylène sur charbon actif chargé par des monoparticules, mémoire fin d'étude : Université Ferhat Abbas Setif-1, 2014.
- [5] www.techniques-ingenieur.fr
- [6] R. Slatnia, Etude de l'efficacité du charbon Actif commercial avec différents Polluants, mémoire fin d'études master, université Mohamed Khider de Biskra. 2023.
- [7] I.I. Toutil., S. Drise., R. Korichi., Etude comparative de la capacité d'adsorption de charbon magnétique et de Charbon actif pour la rétention des métaux lourds. Mémoire fin d'étude master, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA. 2022, p13.
- [8] I. Lansari, ADSORPTION DES METAUX LOURDS EN SOLUTION AQUEUSE PAR LA CHITINE ET LE CHITOSANE. Mémoire de fin d'étude master, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN. 2016, 14-15.
- [9] S. Bouacherine, Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Mémoire de fin d'étude master, UNIVERSITE Mohamed chérif Messaadia Souk–Ahras Algérie, 2013.
- [10] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur Carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif.
- [11] D. Sandrine, Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la Bentazone, Thèse de Doctorat, université d'Orléans, 2010.
- [12] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants Anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis ,2011.
- [13] S.Benbou, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Diplôme de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes-Algérie, 2009.

- [14] Bouzouina, M., B. Makhoukhi, Thèse de doctorat : Modification de la bentonite par divers sels Organiques- application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants Textiles. Thèse de doctorat, université de Tlemcen-Algérie, 2008.
- [15] N. Douara, B. Bestani, N. Benderdouche, and L. Duclaux, "Sawdust-based activated carbon ability in the removal of phenol-based organics from aqueous media," *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, no. 12, pp. 5529-5545, 2015.
- [16] Y.-S. Ho and G. McKay, "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood," *Process Safety Environmental Protection*, vol. 76, no. 2, pp. 183-191, 1998.
- [17] N. Bouanimba, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo Catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine Algérie, 2009.
- [18] F. Bouzza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Diplôme de Magister, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen-Algérie, 2012.
- [19] S. Guesmia, L'adsorption du colorant (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Diplôme de Master, Université Mohamed Khider –Biskra-Algérie, 2015.
- [20] S. Bouacherine, Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia- Souk-Ahras-Algérie, 2013.
- [21] N. Nakia, Utilisations de charbons actifs dans des procédés D'adsorption de Composés Organiques Volatils et des Procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de doctorat, l'université d'Artois, faculté des sciences Jean Perrin, 2010.
- [22] S. Nora, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon issu de noyaux de dattes, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012.
- [23] A.M. Peiro, J.A. Ayllon, X. Domenech, *Appl. Catal. B : Environ.* 30 (2001) 359-373.
- [24] T. Sauer, G. Cesconeto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 149 (2002) 147-154.
- [25] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 168 (2004) 23-30.
- [26] S. Mazari, Etude comparative de l'adsorption du bleu méthylène et du vert malachite sur le charbon actif et le marc du café, Diplôme de Master, Université SAAD DAHLEB DE BELIDA, 2013.
- [27] J. MAJAULT., « Textiles chimiques, fibres modernes ».
- [28] Marjorie C., *Chimie organique moderne*. Editions Inter, Paris., (1977).
- [29] J.A. Moore, « Chimie organique moderne, travaux pratiques », MASSON., (1975).

- [30] S. HAMIDI., W. BENGUENEB, Elimination de trois colorants textiles par un adsorbant naturel. Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2018.
- [31] S. Kadouche, Utilisation des biomatériaux dans le traitement des Eaux. Thèse de doctorat, universitéMouloudMammeriTizi-Ouzou, 2013.
- [32] K. Jean, Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par L'essai au bleu de méthylène, Thèse de Doctorat, Université Lava, 2008.
- [33] J.S. Mattson, and H.B.Mark, Jr. Activated Carbon. New York: Dekker, (1971).
- [34] Kouassi Narcisse ABOUA, Donafologo Baba SORO, Moussa DIARRA, Kouadio DIBI, Kossonou Roland N'GUETTIA et Karim Sory TRAORE, Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux : influence de la concentration de l'agent chimique d'activation, Afrique SCIENCE 14(6) (2018) 322 – 331.
- [35] H. Yazid, Y. Achour, A. El Kassimi, I. Nadir, M. El Himri, and M. El Haddad, "Removal of Congo Red from Aqueous Solution Using Cuttlefish Bone Powder," *Physical Chemistry Research*, vol. 9, no. 4, pp. 565-577, 2021.
- [36] H.M.F. Freundlich, Uber Die Adsorption in Losungen. Zeitschriftfur Physikalische Chemie., 57 (1906) 385–470.