

Department of Process Engineering
Ref :...../U.M/F.S.T/2026

كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق
رقم:...../ج.م/ك.ع.ت/ك 2026

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet végétal pour l'élimination de l'Azorubine : études de l'adsorption, de la cinétique et de la thermodynamique

Présenté par

MEDJAHED Abir

Soutenu le 22/06/2026 devant le jury composé de :

Présidente :	Z. MEKIBES	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice :	N. DOUARA	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M. BENZEKRI BENALLOU	MCA	Université de Mostaganem
Co-Encadreur	K. KHALILI	Doctorante	Université de Mostaganem

Année universitaire 2025 / 2026

Remerciement

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à tous les membres du jury qui ont consenti d'évaluer ce travail.

*Je tiens à remercier mon encadrant monsieur **BENZEKRI BENALLOU Mokhtar** pour sa patience, encouragements et surtout les conseils et sa présence précieuse durant l'élaboration de ce travail.*

*Je remercie vivement ma Co-encadrante, mademoiselle **K. KHALILI**, pour l'attention qu'elle a accordée à ce projet et pour avoir accepté à m'apporter son aide.*

*Je tiens à remercier madame **MEKIBES Zohra** la présidente de jury pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Je remercie madame **DOUARA Nadia** pour avoir accepté d'examiner ce travail de fin d'étude.*

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à tous les membres du laboratoire SEA2M de l'Université de Mostaganem dont le professionnalisme et l'environnement scientifique stimulant ont permis l'accomplissement de ce projet.

Je tiens à exprimer ma sincère admiration à tous les enseignants qui ont contribué et influencé d'une façon ou d'une autre la réalisation de ce travail.

Par ailleurs, je voudrais à présenter mes remerciements munis d'expression de reconnaissance et de considération à tous les enseignants et au cadre administratif de la faculté des sciences et de la technologie de l'Université Abd El Hamid Ibn Badis.

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

Dédicace

Tout d'abord, je tiens à remercier ALLAH le Très-Haut qui m'a donné de la force, du courage et de la patience nécessaires pour mener à bien mes études et accomplir ce travail modeste.

Du profond de mon cœur je dédie ce travail spécialement

*À mon très cher papa « **MEDJAHED HADJ** »*

Aucun mot ne saurait exprimer toute la gratitude, l'amour et le respect que je te porte. Tu es mon premier héros, mon plus grand soutien et ma plus belle source d'inspiration. Merci pour tous les sacrifices que tu as consentis, pour ton amour sans limites, ta confiance et tes encouragements constants. Si je suis arrivée jusqu'ici aujourd'hui, c'est en grande partie grâce à toi. Que Dieu te protège, te garde en bonne santé et te récompense pour tout ce que tu as fait et continues de faire pour moi. Je t'aime plus que les mots ne pourront jamais l'exprimer.

*À ma très chère maman « **DOUBAL FATIMA ZOHRA** »*

Pour chacune de tes prières qui m'ont accompagnée tout au long de mon parcours. Merci pour ton amour inconditionnel, ta tendresse, ton soutien et tes invocations qui ont toujours été une source de force pour moi. Que Dieu te garde auprès de nous et te récompense pour tout ce que tu fais.

*À ma sœur « **AMINA** »*

Merci pour ta présence précieuse dans ma vie, pour les moments partagés et pour l'affection que tu m'apportes chaque jour.

*À mon frère « **MOHAMED** »*

Mon bras droit, mon soutien et mon allié. Merci d'avoir toujours été présent lorsque j'avais besoin de toi.

*À mes chères amies, « **SAMRA** » « **LINA** » « **AHLEM** » et ma cousine « **AMINA** »*

Merci pour votre soutien moral, vos encouragements constants et votre présence précieuse, qui m'ont aidée à avancer avec confiance tout au long de ce parcours.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Cette réussite est aussi la vôtre.

Table des matières

Introduction générale	1
I.1. Colorants.....	2
I.1.1. Définition des colorants.....	2
I.1.2. Les types de colorants.....	2
I.1.3. Utilisations et applications des colorants.....	2
I.1.4. Toxicités des colorants	3
I.1.5. Impact environnemental des colorants	3
I.2. Charbon actif	3
I.2.1. Définition du charbon actif.....	3
I.2.2. Les formes du charbon actif	3
I.2.2.1. Le Charbon actif extrudé (CAE)	3
I.2.2.2. Charbon actif en poudre (CAP).....	4
I.2.2.3. Charbon actif en grain (CAG)	4
I.2.3. Origine du charbon actif.....	5
I.2.4. Utilisation du charbon actif	5
I.2.5. Les propriétés du charbon actif	6
II.1. Phénomène d'adsorption.....	7
II.2. Les types d'adsorption	7
II.2.1. Adsorption chimique	7
II.2.2. Adsorption physique	8
II.3. Les facteurs influençant sur les paramètres d'adsorption	8
II.4. Le mécanisme d'adsorption	9
II.5. Modèles cinétiques d'adsorption.....	10
II.5.1. Modèle cinétique pseudo premier ordre :.....	10
II.5.2. Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre	10

II.5.3. Modèle cinétique diffusion intraparticulaire	10
II.6. Étude des paramètres thermodynamiques	11
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	11
II.7.1. Isotherme de Langmuir	12
II.7.2. Isotherme de Freundlich.....	13
II.7.3. Isotherme de Temkin.....	13
III.1. Introduction.....	14
III.2. Préparation de l'adsorbant	14
III.3. Caractérisation de l'adsorbant.....	15
III.3.1. Indice d'iode et Indice du Bleu de méthylène	15
III.3.2. pH_{PCZ}	16
III.4. Choix de molécule étudiée.....	17
III.5. Détermination de la courbe d'étalonnage d'Azorubine	18
III.6. Effet de la dose.....	19
III.7. Effet de pH.....	20
III.8. Effet du temps	21
III.9. Cinétique d'adsorption d'Azorubine.....	22
III.10. Thermodynamique d'adsorption d'Azorubine.....	25
III.11. Isotherme d'adsorption d'Azorubine	27
III.11.1. Les modèles d'isothermes d'adsorption.....	28
Conclusion générale.....	30
Références.....	31

Liste des figures

Figure I.1 : Charbon actif extrudé.....	4
Figure I.2 : Charbon actif en poudre	4
Figure I.3 : Charbon actif en grain.....	4
Figure II.1 : phénomène d'adsorption.....	7
Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique et chimique.	8
Figure II.3 : Mécanisme d'adsorption.....	9
Figure II.4 : Modèle d'adsorption en monocouche.....	12
Figure II.5 : Modèle d'adsorption de multicouche.	13
Figure III.1: Procédure de préparation du charbon actif à partir d'un déchet végétal.	14
Figure III.2 : Étapes de détermination de l'indice d'iode.	15
Figure III.3 : Résultats de l'indice d'iode et de l'indice de bleu de méthylène.	16
Figure III.4 : Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PCZ}).	17
Figure III.5 : Structure chimique d'Azorubine.	18
Figure III.6 : Courbe d'étalonnage de l'Azorubine.	19
Figure III.7: Taux d'élimination de l'Azorubine en fonction de la dose d'adsorbant.	20
Figure III.8 : Taux d'élimination de l'Azorubine en fonction du pH.	21
Figure III.9 : Taux d'élimination de l'Azorubine en fonction du temps de contact.	22
Figure III.10 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'Azorubine.	23
Figure III.11 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'Azorubine.	23
Figure III.12 : Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire de l'Azorubine.	24
Figure III.13 : Taux d'élimination de l'Azorubine à différentes températures.....	25
Figure III.14 : Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$	26
Figure III.15 : Isotherme d'adsorption de l'Azorubine.....	27

Figure III.16 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de l'Azorubine.	28
Figure III.17 : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de l'Azorubine.	28
Figure III.18 : Modèle de Temkin pour l'adsorption de l'Azorubine.	29

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification de porosité d'adsorbant.....	6
Tableau III.1 Caractéristique physico-chimiques d'Azorubine.	18
Tableau III.2 : Résultats des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'Azorubine.	23
Tableau III.3 : Résultats du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de l'Azorubine.	24
Tableau III.4 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'Azorubine.....	26
Tableau III.5 : Résultats des modèles d'isotherme d'adsorption de l'Azorubine (Langmuir, Freundlich et Temkin).....	29

Résumé

Cette étude vise la valorisation de déchets végétaux par leur transformation en charbon actif pour l'élimination de l'Azorubine par adsorption en milieu aqueux. Le travail comprend la préparation du matériau, sa caractérisation (indice d'iode, indice de bleu de méthylène et pH_{PZC}), ainsi que l'étude des paramètres d'adsorption tels que la dose, le pH et la température. La cinétique et les isothermes d'adsorption ont également été modélisées.

Les résultats montrent que les conditions optimales sont une dose de 1 g/L, un pH de 4 et un temps d'équilibre de 90 minutes. L'adsorption suit le modèle du pseudo-deuxième ordre ($R^2 = 0,9997$) et le modèle de Langmuir ($R^2 = 0,99$), avec une capacité maximale de $q_{max} = 144,9$ mg/g. Le processus est spontané et endothermique.

Mots clés : Charbon actif, Azorubine, Adsorption, Procédé Batch, Valorisation des déchets végétaux.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تثمين النفايات النباتية من خلال تحويلها إلى فحم منشط لإزالة صبغة الأزوروبين عن طريق الامتزاز في الوسط المائي. يشمل هذا العمل تحضير المادة، وتوصيفها (رقم اليود، مؤشر أزرق الميثيلين و pH_{PZC})، بالإضافة إلى دراسة تأثير العوامل التشغيلية مثل الجرعة، الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة. كما تمت نمذجة حركية واتزان الامتزاز.

أظهرت النتائج أن الظروف المثلى هي جرعة امتزاز مقدارها 1 غ/ل، ودرجة حموضة $pH = 4$ ، وزمن توازن قدره 90 دقيقة. كما يتبع الامتزاز نموذج الحركية من الدرجة الثانية الزائفة ($R^2 = 0.9997$) ونموذج لانغمير ($R^2 = 0.99$)، مع سعة امتزاز قصوى $q_{max} = 144.9$ mg/g. كما تبين أن العملية تلقائية وحرارية ماصة.

الكلمات المفتاحية : الفحم المنشط، الأزوروبين، الامتزاز، نظام الدفعات، تثمين النفايات النباتية.

Abstract

This study aims at the valorization of plant waste through its conversion into activated carbon for the removal of Azorubine dye by adsorption in aqueous solution. The work includes the preparation of the material, its characterization (iodine number, methylene blue index, and pH_{PZC}), as well as the investigation of adsorption parameters such as dose, pH, and temperature. Adsorption kinetics and isotherms were also modeled.

The results show that the optimal conditions are an adsorbent dose of 1 g/L, $pH = 4$, and an equilibrium time of 90 minutes. The adsorption process follows the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 =$

0.9997) and the Langmuir isotherm model ($R^2 = 0.99$), with a maximum adsorption capacity of $q_{\max} = 144.9$ mg/g. The process is spontaneous and endothermic.

Keywords: Activated carbon, Azorubine, Adsorption, Batch process, Plant waste valorization.

Introduction générale

Introduction générale

Les rejets industriels teintés représentent un enjeu de durabilité des polluants et d'impact sur l'environnement. Il est vrai que la présence de substances non biodégradables, organiques ou minérales, potentiellement toxiques, dans ces déchets produit un impact négatif sur le support environnemental (sol, rivières, mers, etc.). Il s'avère donc essentiel de les gérer avant leur dissémination dans ce milieu [1].

L'eau est l'élément majeur de toute forme de vie et reste essentielle pour le progrès socio-économique. La disponibilité et la qualité de ce bien sont actuellement compromise par les changements climatiques et les activités humaines, en particulier les activités industrielles et agricoles, représentant un problème environnemental énorme [2].

Différentes méthodes comme le traitement physique, le traitement chimique, le traitement biologique, l'utilisation de membranes et l'adsorption peuvent être utilisées pour dépolluer les eaux usées.

L'adsorption demeure l'une des méthodes les plus couramment employées et simples. De multiples études se sont penchées sur l'élimination des colorants dans les liquides aqueux en faisant appel à divers solides, dont le charbon actif. L'efficacité de l'adsorption de molécules organiques, comme les colorants, sur le charbon actif en tant que méthode de purification a été prouvée [3].

Le concept d'adsorption repose sur la capture des colorants par un matériau solide connu sous le nom d'adsorbant. On trouve dans diverses sources littéraires divers solides (argile, zéolite, boue, biomasse, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) susceptibles d'être employés dans les processus de décoloration des eaux.

Le charbon actif, couramment utilisé, est fabriqué à partir d'une multitude de précurseurs riches en carbone comme le bois ou les noyaux de fruits [4]. L'avantage réside dans le fait que ces matières sont renouvelables et pourraient être moins coûteuses à produire.

Ce mémoire est composé de deux chapitres :

- Une partie bibliographique qui traitera en premier lieu des informations de quelques généralités sur les colorants, le charbon actif et le phénomène d'adsorption.
- Une partie expérimentale, dans laquelle on étudie l'effet de paramètres influençant l'adsorption. Elle inclut également les études cinétique et thermodynamique, ainsi que l'analyse des isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Colorants

I.1.1. Définition des colorants

Les colorants sont des composés chimiques capables d'absorber et de réfléchir de manière sélective la lumière visible, donnant ainsi une couleur à un matériau. Les colorants sont largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans les industries textiles, alimentaires et cosmétiques, ainsi que dans la fabrication de matériaux de construction et dans les domaines artistiques et récréatifs [5].

I.1.2. Les types de colorants

Les colorants sont des composés utilisés pour impartir une coloration aux matériaux. Selon leur origine, ils sont répartis en deux principales catégories : les colorants naturels et les colorants synthétiques.

❖ *Colorants naturels*

Il y a seulement une dizaine de variétés de teintures naturelles, dérivées de plantes, fruits, arbres, lichens, insectes ou mollusques, obtenues par des méthodes simples telles que le chauffage ou le broyage [6].

❖ *Colorants synthétiques*

On peut ajuster les caractéristiques des colorants synthétiques en fonction de leur application. La majorité de ces teintures est synthétisée à partir de dérivés pétroliers, tels que le benzène et ses composés (toluène, naphtalène et xylène) [7]. Ils sont de plus en plus employés pour la coloration et En comparaison avec les colorants naturels, leurs teintes sont davantage appropriées pour les textiles [8].

I.1.3. Utilisations et applications des colorants

Les colorants sont essentiels dans divers produits fabriqués, atteignant jusqu'à :

- 60% des usages dans le secteur du textile ;
- 10% pour les papiers, plastiques et élastomères ;
- 3% pour ce qui est des cuirs et fourrures.

Les colorants confèrent des couleurs, des odeurs et des consistances distincts aux produits, ce qui modifie leur aspect, leur fonctionnalité et leur durabilité [9].

I.1.4. Toxicités des colorants

La toxicité quantifie la capacité d'une substance à produire des effets nocifs et défavorables à la santé. Elle est liée à la composition atomique ou moléculaire du composé, et par conséquent à son interaction avec les organismes vivants [10].

I.1.5. Impact environnemental des colorants

Les colorants non traités entraînent une couleur dans les plans d'eau, diminuant la quantité de lumière visible qui traverse la couche superficielle. Ils entravent la photosynthèse des plantes aquatiques et génèrent des effets à travers toute la chaîne alimentaire. Par ailleurs, un grand nombre de colorants azoïques sont toxiques et mutagènes, et le traitement biologique de ces substances paraît présenter une importance scientifique significative. Les colorants eux-mêmes peuvent renfermer des substances polluantes et dangereuses telles que les métaux lourds (cuivre, nickel, cobalt) [11].

I.2. Charbon actif

I.2.1. Définition du charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus produits et employés à l'échelle industrielle. On peut les produire à partir d'une variété de matériaux carbonés (tels que le bois, le charbon, la coque de noix, les résidus pétroliers, etc.), grâce à des méthodes de carbonisation suivies de processus d'activation soigneusement surveillés.

Les charbons actifs sont constitués de microcristallines élémentaires de graphite disposées de manière aléatoire. Ils sont couramment employés pour le recouvrement des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration, l'épuration de l'eau, et l'élimination des odeurs [12].

I.2.2. Les formes du charbon actif

I.2.2.1. Le Charbon actif extrudé (CAE)

Le charbon actif extrudé, comme illustré dans la figure, présente une forme cylindrique avec des diamètres variant de 0,8 mm à 5 mm. On l'utilise essentiellement pour des applications en phase gazeuse en raison de sa faible déperdition de charge, de sa résistance mécanique élevée et de sa faible teneur en poussières [13].



Figure I.1 : Charbon actif extrudé

I.2.2.2. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre, également appelé CAP, a une taille de particule qui ne dépasse pas 100 micromètres (100 μm), avec un diamètre moyen variant entre 15 et 25 μm . Cela possède une grande surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui entraîne une vitesse d'adsorption très rapide [14].



Figure I.2 : Charbon actif en poudre

I.2.2.3. Charbon actif en grain (CAG)

Généralement abrégé en CAG, ce charbon de grande pureté est reconnu pour sa vaste surface et la taille supérieure à 1mm de ses particules. Avec un diamètre des pores relativement petit, il est employé dans une multitude d'applications de purification liquide et gazeuse [15].



Figure I.3 : Charbon actif en grain

I.2.3. Origine du charbon actif

La production de charbon actif implique inévitablement la sélection et l'identification du matériau initial. On peut obtenir cette dernière à partir d'une vaste gamme de matériaux contenant du carbone.

□ Origine végétale

De nombreux produits d'origine végétale peuvent être utilisés dans la production de charbons actifs, sous diverses formes : le bois, les coquilles de cacahuètes, les noyaux de cerises, les tiges de coton, les écorces d'orange, la tige du tabac, les noyaux d'olives, la coque des noyaux d'abricot, les quenouilles et les pépins des dattes. Ces derniers constituent des déchets issus du palmier dattier [16].

□ Origine animale :

On peut aussi fabriquer des charbons actifs à partir d'os d'animaux, de leur sang ou, dans certaines situations, de leur chair [17].

□ Origine minérale :

Les charbons actifs minéraux sont essentiellement fabriqués à partir de matières combustibles comme la houille, le coke ou même la tourbe [17].

I.2.4. Utilisation du charbon actif

Aux États-Unis et en Europe, où les critères de qualité de l'eau potable sont stricts, on recourt fréquemment à une filtration-adsorption utilisant du charbon actif granulaire pour supprimer les résidus de pesticides présents dans les cours d'eau.

Le charbon actif est employé comme une solution tertiaire dans le processus de purification des eaux résiduelles industrielles avant leur déversement en milieu naturel. On parle principalement des secteurs du textile, des détergents et tensioactifs, ainsi que celui des pesticides.

Les systèmes d'adsorption offrent deux bénéfices principaux : la purification des gaz émis chargés de solvants et la récupération de solvants souvent très coûteux [18].

I.2.5. Les propriétés du charbon actif

✓ Humidité et teneur en cendres

Le choix d'un charbon actif doit se faire en tenant compte de ces deux critères, qui sont indispensables. Lors de la réception, le taux d'humidité ne devrait pas excéder 5%, tandis que la teneur en cendres doit rester en dessous de 10%. Une valeur excédentaire peut provoquer une croissance du pH, stimulant ainsi la précipitation des carbonates dans l'eau sur le charbon et réduisant par conséquent son capacité d'adsorption [20].

✓ Structure du charbon actif

Un charbon actif se compose d'une disposition dynamique de microcristaux aux dimensions variées (5 à 150 Å). Chaque microcristal est formé d'un empilement irrégulier de 5 à 20 couches séparées par une distance de 3,6 Å. La présence d'hétéroatomes entraîne, selon le procédé de fabrication du charbon actif, l'apparition de groupements fonctionnels au bord des microcristaux. [21,22].

✓ Surface spécifique de l'adsorbant

On définit la surface spécifique d'un solide comme la surface qui lui est associée par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, des pores et autres imperfections de surface. Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée [23].

✓ La porosité

Exprime la fraction du vide présente dans le charbon actif. Elle peut monter jusqu'à 80 % et est déterminée par la taille des pores et leur répartition [24].

Tableau I.1 : Classification de porosité d'adsorbant

Types Des Pores	Taille des pores (nm)	Surface spécifique (m^2/g)	Volume Poreux (cm^3/g)
Micropores	<2	600-1500	0.2-0.6
Mésopores	2-50	20-70	0.02-0.1
Macropores	>50	0.5-2	0.2-0.8

II.1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un processus physico-chimique où une substance est transférée d'un fluide vers la surface d'un solide. Le terme « adsorbat » désigne la matière qui se fixe, tandis que le solide sur lequel se produit l'adsorption est appelé « adsorbant » [25].

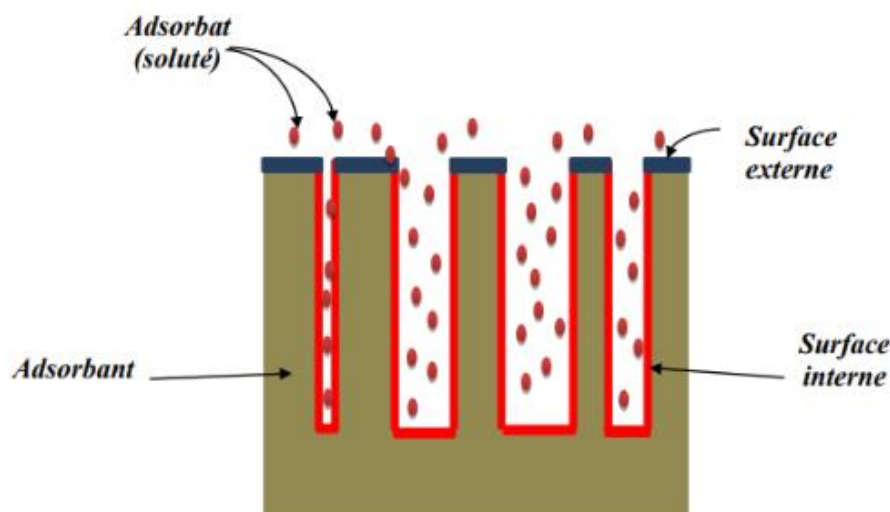


Figure II.1 : phénomène d'adsorption

II.2. Les types d'adsorption

En fonction de l'intensité des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces à l'origine de l'adsorption peuvent être physiques ou chimiques. On identifie donc deux types d'adsorption, l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [26].

II.2.1. Adsorption chimique

Dans le processus de chimisorption, l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est attribuée à des forces chimiques. Ces forces surpassent les forces de VAN DER WAALS. Le processus a généralement un caractère irréversible. Ainsi, le processus de désorption s'avère plus difficile. Les molécules qui sont adsorbées ont généralement leurs structures chimiques modifiées.

L'adsorption chimique découle d'une interaction chimique qui se manifeste par un échange d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Un composé chimique se forme à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se produit à une température élevée et implique une enthalpie de transformation importante [27].

II.2.2. Adsorption physique

La physisorption, est un processus physique qui implique des interactions de faible intensité entre des entités moléculaires, comme les forces d'attraction de van der Waals et les forces liées aux interactions électrostatiques de polarisation. Ce phénomène est réversible, non spécifique, rapide et généralement limité par les phénomènes de diffusion [28].

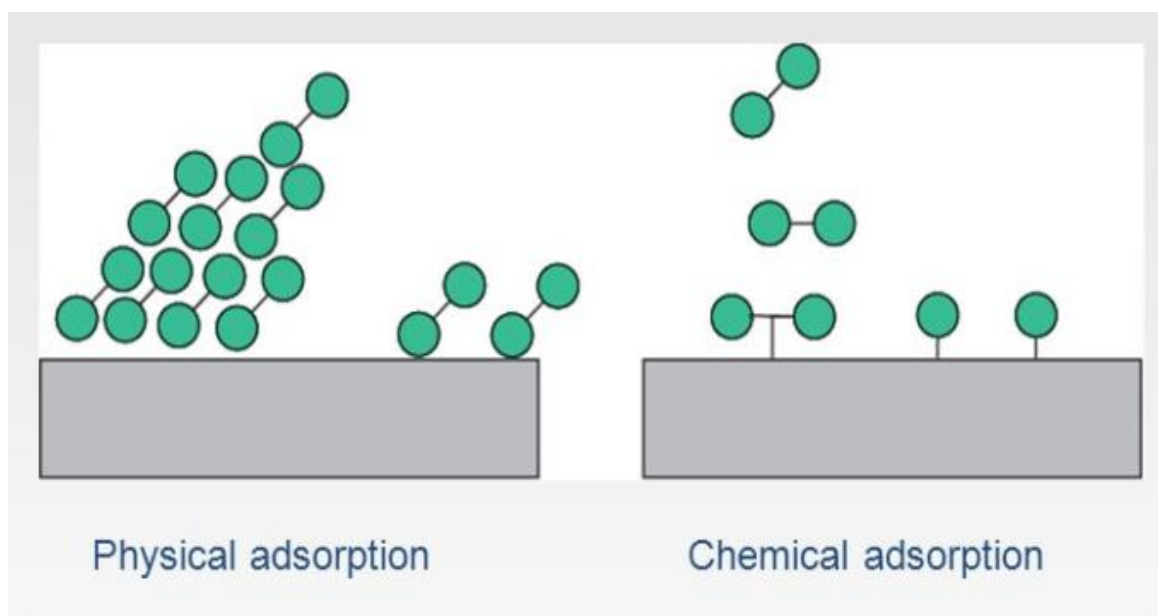


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique et chimique.

II.3. Les facteurs influençant sur les paramètres d'adsorption

L'efficacité d'un système d'adsorption repose sur divers facteurs, incluant les caractéristiques de l'adsorbant, les spécificités de l'adsorbat et les conditions de fonctionnement. Il est nécessaire de comprendre en détail ces éléments pour améliorer les performances des matériaux adsorbants et élaborer des processus plus performants. Parmi ces facteurs [29] :

➤ La surface spécifique

Aussi appelée aire massique, la surface spécifique est un facteur essentiel qui affecte l'efficacité des matériaux adsorbants. Elle définit le nombre de sites disponibles pour l'adsorption des molécules et peut varier grandement selon le matériau utilisé [30].

➤ Le pH du milieu

Dans toute recherche sur l'adsorption, le pH joue un rôle important car il peut affecter la structure tant de l'adsorbant que de l'adsorbat et également le processus d'adsorption [31].

➤ La température

L'adsorption est principalement exothermique (préférée à basse température), malgré la présence rare de cas endothermiques. L'analyse thermodynamique de l'adsorption offre la possibilité d'améliorer les processus industriels en modulant la température en fonction du système adsorbant-adsorbat considéré [32].

➤ La concentration

L'adsorption est largement influencée par la concentration de l'adsorbat. Aux faibles concentrations, elle obéit généralement à la loi de Freundlich, indiquant une adsorption progressive sur des sites hétérogènes. Des concentrations plus élevées entraînent une saturation des sites actifs, conformément au modèle de Langmuir [33].

II.4. Le mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en trois étapes :

- ✓ **Diffusion externe** : Elle correspond au transfert du soluté (molécules de la Phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules ;
- ✓ **Diffusion interne** : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration de la solution ;
- ✓ **Diffusion de surface** : Elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores [34].

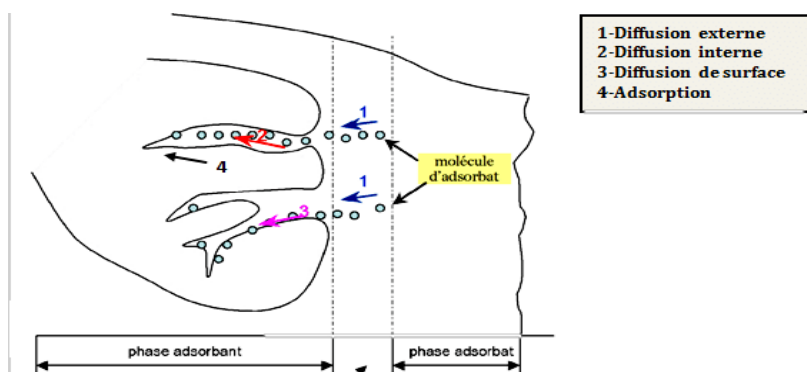


Figure II.3 : Mécanisme d'adsorption.

II.5. Modèles cinétiques d'adsorption

La compréhension de la cinétique d'adsorption dans les processus basés sur les phénomènes d'adsorption est d'une grande importance pratique pour l'application optimale d'un adsorbant, ainsi que pour identifier les éléments à optimiser afin de produire ou améliorer un adsorbant menant à la cinétique la plus rapide possible [40]. On sélectionne parmi ces modèles :

II.5.1. Modèle cinétique pseudo premier ordre :

Le modèle mathématique du pseudo-premier ordre cinétique sert à caractériser la vitesse d'une réaction chimique, celle-ci étant déterminée par la concentration d'un seul réactif. On l'emploie souvent pour illustrer les processus d'adsorption, où un polluant est retiré d'un liquide grâce à d'un matériau solide adsorbant [41].

Ce modèle peut être exprimé comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 \times t + \ln(q_e) \dots \dots \dots (eq. 1)$$

II.5.2. Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre

Le modèle de pseudo-deuxième ordre cinétique est une représentation mathématique qui démontre la vitesse d'une réaction chimique en lien avec la concentration de deux agents réactifs. On fait souvent appel à ce modèle pour illustrer les processus d'adsorption, où un polluant est retiré d'une solution liquide par l'emploi d'un matériau solide adsorbant [42].

L'équation du modèle est de la forme :

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

II.5.3. Modèle cinétique diffusion intraparticulaire

L'adsorption est généralement le résultat d'une combinaison de diffusion à la surface et dans les pores. Plusieurs phases influencent la cinétique de l'adsorption d'une molécule sur un solide [43] : La molécule doit se déplacer à travers la phase liquide jusqu'à atteindre la surface de l'adsorbant, ce qui est considéré comme le transport externe. Le déplacement de l'adsorbat de la surface vers l'intérieur des sites se fait par diffusion interne. Adsorption sur les sites actifs de l'adsorbant présents à l'intérieur des pores.

Donc, l'équation couramment employée pour la diffusion intra-particulaire s'exprime comme suit [44].

$$q_t = k_{int} \times t^{0.5} + C \dots \dots \dots (eq. 3)$$

Où :

K_{int} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

C : paramètre de l'équation de Weber et Morris.

II.6. Étude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, qui soulignent les variations de l'énergie libre de Gibbs ΔG , de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS , permettent d'anticiper la spontanéité d'un processus. En règle générale, l'adsorption s'accompagne toujours d'un changement thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

L'évaluation de la chaleur ΔH est le critère principal qui permet de distinguer la chimisorption de la physisorption [45]. Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln(K_d) = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{R \times T}\right) + \left(\frac{1}{R}\right)\Delta S^\circ \dots \dots \dots (eq. 4)$$

Et la relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \dots \dots \dots (eq. 5)$$

Avec :

K_d : Coefficient de distribution (L/g).

ΔH° : Enthalpie (kJ/mole).

ΔS° : Entropie (kJ/mole).

ΔG° : Energie libre (kJ/mole).

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mole. K).

II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

La quantité adsorbée par unité de masse du solide lorsque l'équilibre est atteint est déterminée par la relation [35].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \dots \dots \dots (eq. 6)$$

Avec :

m : Masse de l'adsorbant en (g).

C_0 : Concentration initiale en (mg/L).

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

V : Volume de la solution.

On peut utiliser divers modèles mathématiques pour représenter les isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Parmi ces modèles, ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin sont souvent mis en œuvre [36].

II.7.1. Isotherme de Langmuir

L'un des modèles théoriques les plus couramment employés pour illustrer l'adsorption d'une seule couche de molécules sur la surface d'un adsorbant est le modèle de Langmuir. Permet d'établir la capacité d'adsorption maximale et l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant [37].

L'isotherme de Langmuir peut être exprimée selon l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \times K_L} \dots \dots \dots (eq. 7)$$

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

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g);

q_{max} : La capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

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

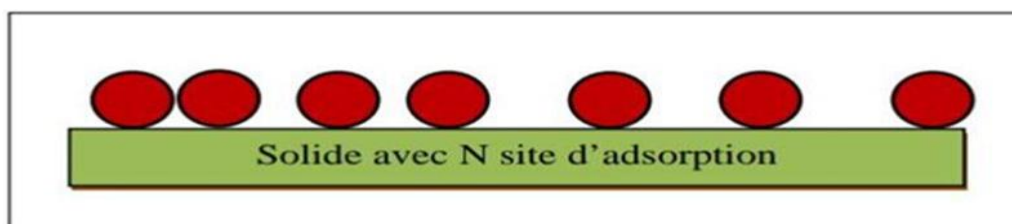


Figure II.4 : Modèle d'adsorption en monocouche.

II.7.2. Isotherme de Freundlich

C'est une formule empirique souvent utilisée pour décrire de façon évident l'équilibre d'adsorption. Elle ne se base sur aucune théorie. Toutefois, les observations démontrent qu'elle représente avec précision les données d'adsorption des micropolluants par des substances comme le charbon actif, les sols et l'argile [38].

L'isotherme de Freundlich peut être exprimée selon l'équation suivante :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \dots \dots \dots (eq. 8)$$

K_F : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbat (L/mg) ;

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).

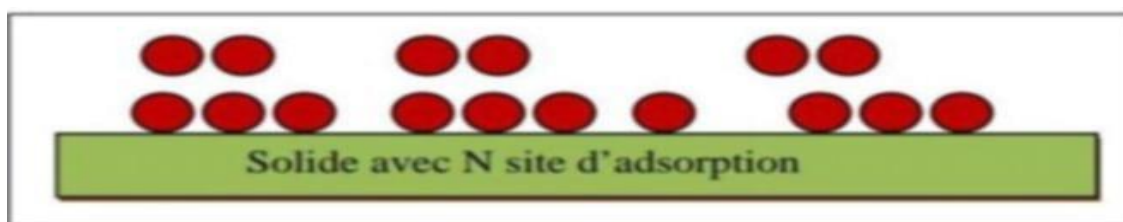


Figure II.5 : Modèle d'adsorption de multicouche.

II.7.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin prend en compte l'influence des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, en prétendant que la chaleur d'adsorption se réduit de manière linéaire avec la couverture de surface [39].

L'isotherme de Temkin peut être exprimée selon l'équation suivante :

$$q_e = B_T \ln C_e + B_T \ln(K_T) \dots \dots \dots (eq. 9)$$

Où :

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g);

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

B_T : Constante en lien avec la chaleur d'adsorption (J/mol) ;

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

PARTIE EXPÉRIMENTAL

III.1. Introduction

Cette section est consacrée à l'étude de l'adsorption de l'Azorubine sur un charbon actif issu d'un déchet végétal. L'influence des paramètres opératoires (masse d'adsorbant, pH, temps de contact et température) sur les performances d'adsorption est évaluée. Les résultats expérimentaux sont ensuite interprétés à l'aide de modèles cinétiques, d'isothermes d'adsorption et d'analyses thermodynamiques afin d'élucider les mécanismes régissant le processus d'adsorption.

III.2. Préparation de l'adsorbant

Comme illustré à la Figure III.1, le charbon actif a été préparé à partir d'un déchet végétal selon un procédé comprenant le lavage, le séchage, le broyage, le tamisage, la carbonisation à 350 °C et l'activation chimique à 750 °C. Le matériau obtenu a ensuite été lavé à l'HCl, rincé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis broyé et tamisé (< 50 µm) avant son utilisation comme adsorbant.

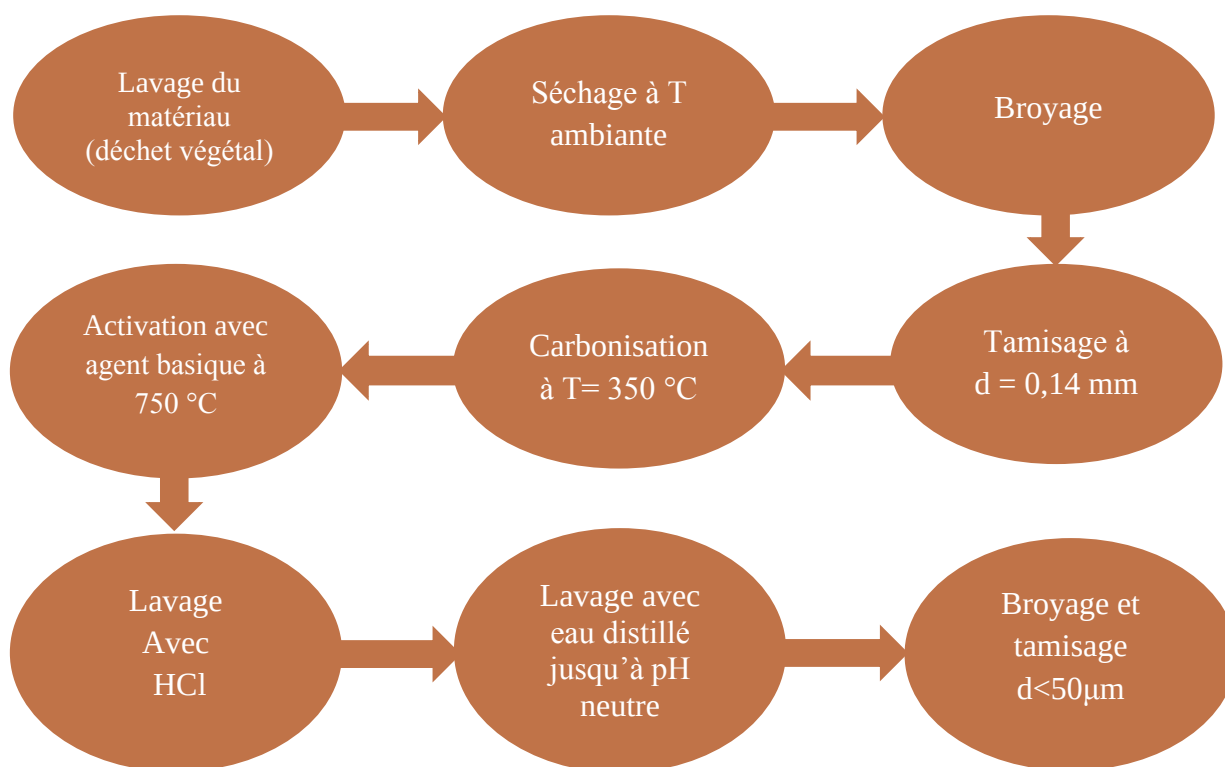


Figure III.1: Procédure de préparation du charbon actif à partir d'un déchet végétal.

III.3. Caractérisation de l'adsorbant

La caractérisation de l'adsorbant constitue une étape essentielle pour comprendre ses propriétés de surface et son comportement en solution. Elle est réalisée à travers la détermination de l'indice d'iode, de l'indice de bleu de méthylène ainsi que du pH au point de charge nulle (pH_{PCZ}).

III.3.1. Indice d'iode et Indice du Bleu de méthylène

III.3.1.1. Indice d'iode

L'indice d'iode permet d'évaluer la microporosité de l'adsorbant. Il correspond à la quantité d'iode adsorbée par gramme de matériau à une concentration résiduelle de 0,02 N [46].

Pour sa détermination, 0,2 g d'adsorbant séché à 150 °C pendant 3 h est mis en contact avec une solution d'HCl, puis chauffé brièvement et refroidi. Une solution d'iode est ensuite ajoutée, le mélange est agité, filtré, puis une aliquote du filtrat est dosée par titrage avec une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) jusqu'à décoloration. Le volume consommé est noté pour le calcul de l'indice.

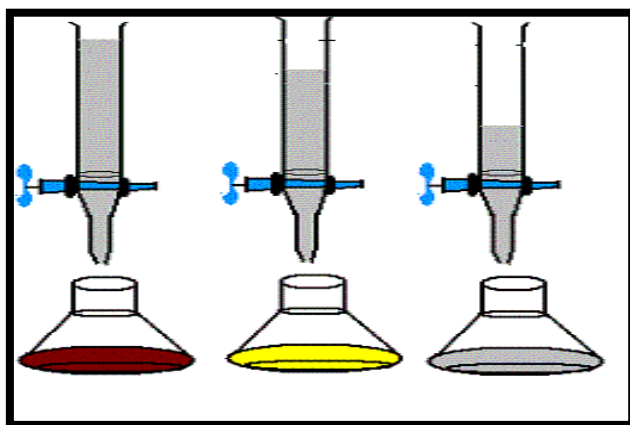


Figure III.2 : Étapes de détermination de l'indice d'iode.

Calcule l'indice d'iode comme suit :

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{((V' - V) \times N \times 126,93)}{m}$$

m : La masse de charbon actif (g).

V' : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc (mL).

V : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption (mL).

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée (N).

III.3.1.2. Indice du Bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène permet d'évaluer la capacité d'adsorption et la surface spécifique du charbon actif à partir de l'adsorption d'un colorant cationique [47].

Pour sa détermination, 0,1 g d'adsorbant est mis en contact avec 25 mL d'une solution de bleu de méthylène (1200 mg/L) sous agitation pendant 30 min. Après filtration, l'absorbance du filtrat est mesurée à 620 nm afin de déterminer la quantité adsorbée :

:

$$\text{Indice du Bleu Méthylène (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

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

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

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (L).

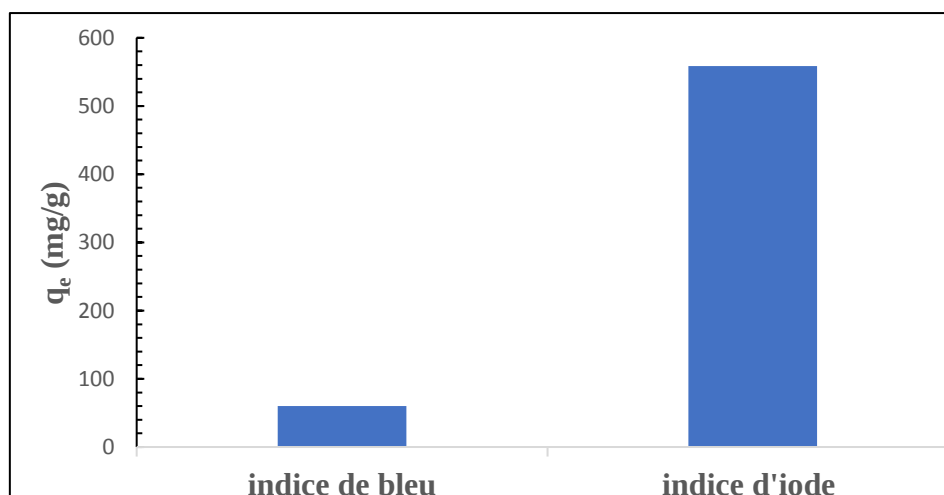


Figure III.3 : Résultats de l'indice d'iode et de l'indice de bleu de méthylène.

D'après l'histogramme (Figure III.3), le charbon actif traité présente une microporosité importante, mise en évidence par un indice d'iode élevé de 558,49 mg/g. En revanche, l'indice de bleu de méthylène (60,08 mg/g) indique une mésoporosité relativement limitée.

III.3.2. pH_{PCZ}

Le pH au point de charge nulle (pH_{PCZ}) est déterminé par la méthode de dérive du pH. Un volume de 50 mL de solution de NaCl (0,01 M) est ajusté à différents pH initiaux (2 à 12) à l'aide de HCl ou de NaOH. Une masse de 0,15 g d'adsorbant est ensuite ajoutée à chaque

solution, puis le mélange est agité pendant 48 h. Le pH final est ensuite mesuré et la variation ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) est tracée en fonction du pH_i . Le pH_{PCZ} correspond au point où ($\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$).

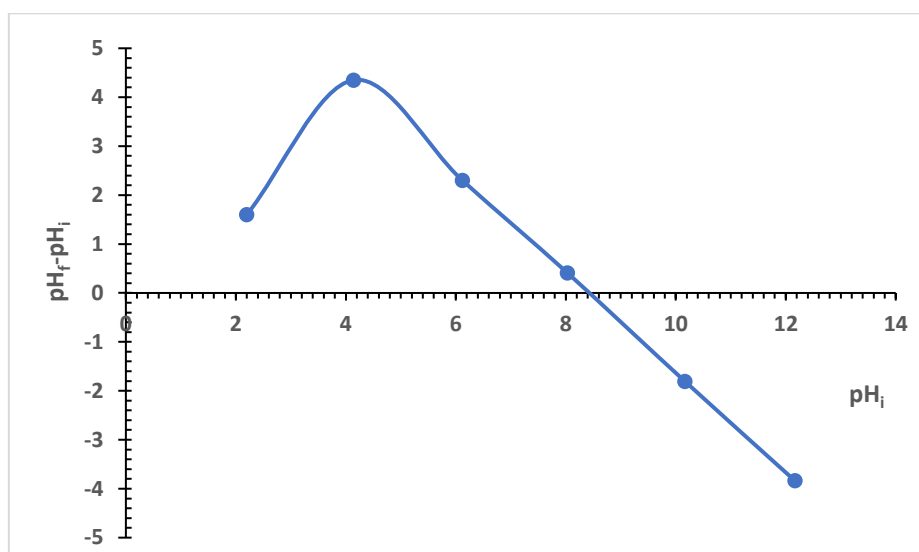


Figure III.4 : Détermination du pH au point de charge nulle (pH_{PCZ}).

La valeur du pH au point de charge nulle (pH_{PCZ}) est de 8,4 (Figure III.4). Au-delà de cette valeur, la surface de l'adsorbant devient négative, ce qui favorise l'adsorption de l'Azorubine par interactions électrostatiques attractives. En revanche, pour des pH inférieurs à 8,4, la surface est globalement positive, entraînant une diminution de la capacité d'adsorption en raison des forces de répulsion entre l'adsorbant et le colorant.

III.4. Choix de molécule étudiée

III.4.1. Le colorant Rouge Acide 14

Le Rouge Acide 14, également connu sous les appellations Azorubine, Carmoisine ou E122, est un colorant azoïque synthétique de couleur rouge foncé. Il est largement utilisé dans les secteurs alimentaire, cosmétique et pharmaceutique en raison de sa forte pouvoir colorant. Toutefois, son utilisation fait l'objet de controverses en raison de ses effets potentiellement nocifs sur la santé. Il est notamment employé pour la coloration des boissons, des produits de pâtisserie ainsi que de certains médicaments [49].

III.4.2. Caractéristique de l'Azorubine

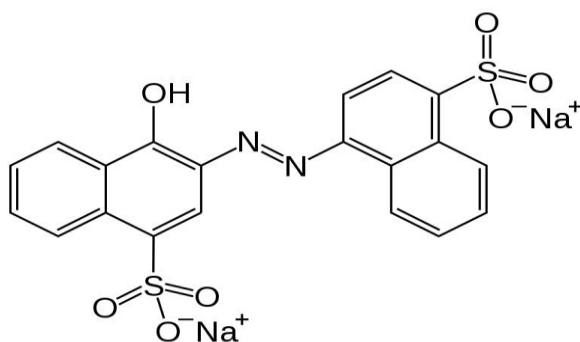


Figure III.5 : Structure chimique d'Azorubine.

Tableau III.1 Caractéristique physico-chimiques d'Azorubine.

Formule chimique	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂
Masse molaire	502,44 g/mol
La longueur d'onde	$\lambda = 515 \text{ nm}$
Aspect	Poudre rouge, soluble dans l'eau

III.5. Détermination de la courbe d'étalonnage d'Azorubine

Une solution mère d'Azorubine de concentration 1000 mg/L a été préparée par dissolution de 1 g de colorant dans une fiole jaugée de 1000 mL, puis complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La solution a été homogénéisée par agitation afin d'assurer une distribution uniforme du soluté.

À partir de cette solution mère, une série de dilutions a été réalisée afin d'obtenir des solutions étalons de concentrations connues (2, 4, 6, 8, 10, 12 et 14 mg/L). Ces solutions ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible à 515 nm. Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe d'étalonnage, présentée dans la Figure III.6.

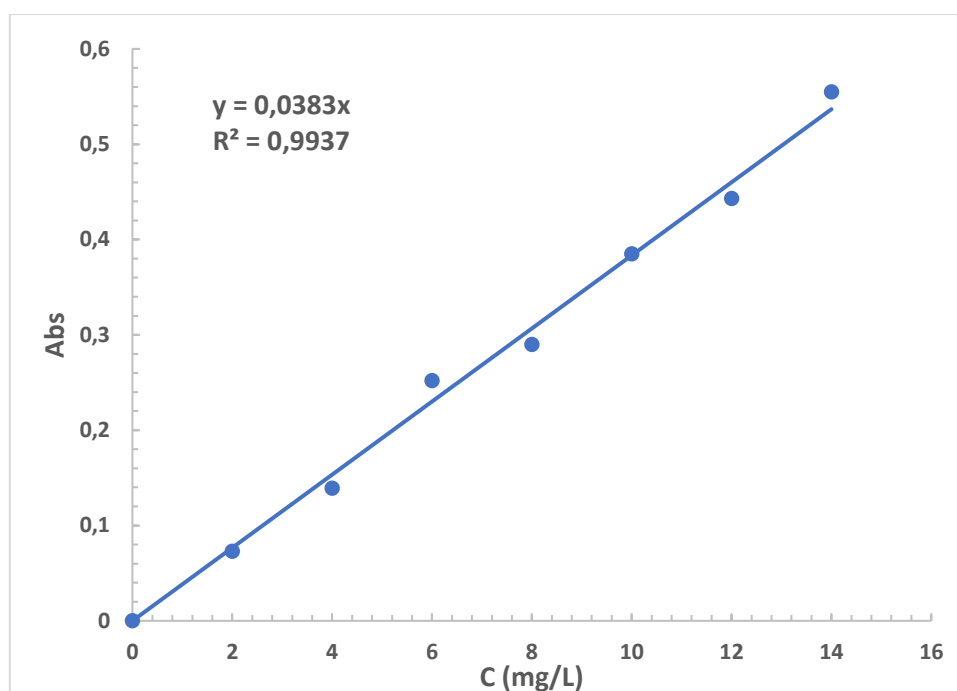


Figure III.6 : Courbe d'étalonnage de l'Azorubine.

Il est observé que la courbe d'étalonnage présente une relation linéaire avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,9937$), indiquant un excellent ajustement au modèle linéaire. L'équation de la droite de calibration reliant l'absorbance à la concentration en Azorubine est donnée par: $[A = 0,0383 \times C]$. Cette relation permet de déterminer la concentration des solutions d'Azorubine inconnues à partir de leurs absorbances mesurées.

III.6. Effet de la dose

Afin d'évaluer l'influence de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption, une série d'expériences a été réalisée. Dans des béchers contenant chacun 25 mL d'une solution d'Azorubine à 80 mg/L, différentes masses d'adsorbant (0,010 ; 0,015 ; 0,020 ; 0,025 ; 0,030 et 0,035 g) ont été introduites.

Les mélanges ont été soumis à une agitation magnétique pendant 2 h, suivie d'une séparation par centrifugation. L'absorbance des solutions obtenues a ensuite été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible. Les résultats sont présentés dans la Figure III.7.

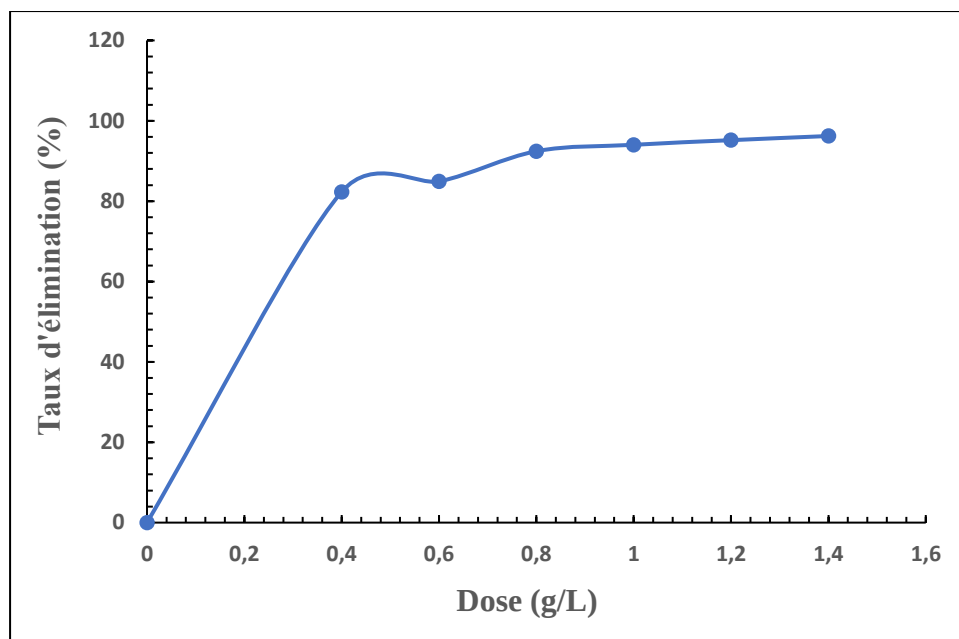


Figure III.7: Taux d'élimination de l'Azorubine en fonction de la dose d'adsorbant.

La Figure III.7 montre que le taux d'élimination de l'Azorubine augmente avec la dose de charbon actif, en raison de la disponibilité accrue des sites actifs d'adsorption. Le rendement passe ainsi de 4,91 % pour une dose de 0,4 g/L à 30 % pour une dose de 1,4 g/L.

Cette valeur est considérée comme la dose optimale, correspondant à un meilleur compromis entre efficacité d'élimination et saturation progressive des sites actifs (Figure III.7). Ainsi, la dose optimale retenue pour l'adsorbant est de 1 g/L.

III.7. Effet de pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur le processus d'adsorption, 25 mL de solution d'Azorubine à 100 mg/L ont été introduits dans une série de béchers. Le pH de chaque solution a été ajusté à différentes valeurs (2, 4, 6, 8 et 10) à l'aide de solutions de HCl et de NaOH, puis 0,025 g de charbon actif a été ajouté.

Les suspensions ont été soumises à une agitation magnétique pendant 2 h, suivie d'une séparation par centrifugation. L'absorbance des solutions a ensuite été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.8.

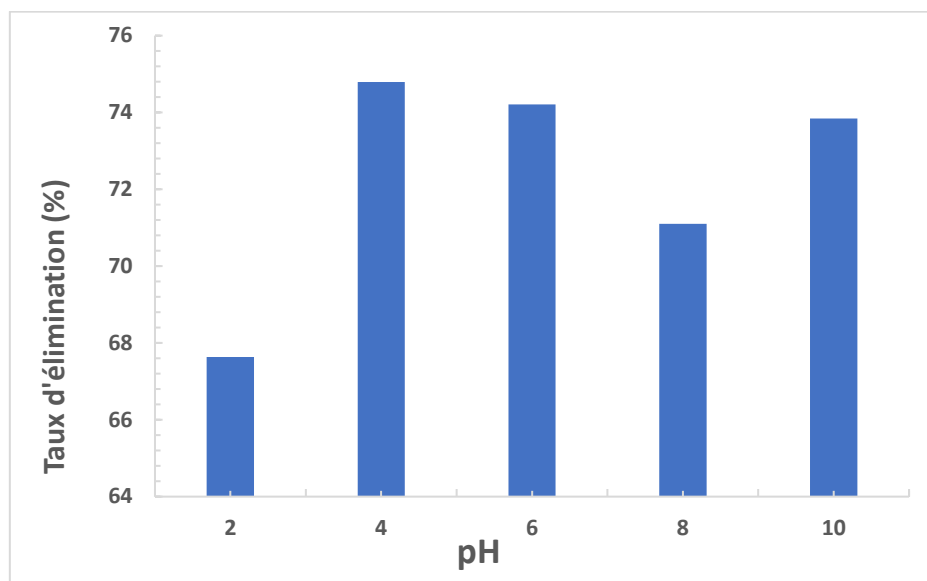


Figure III.8 : Taux d'élimination de l'Azorubine en fonction du pH.

D'après la Figure III.8, le taux d'élimination de l'Azorubine présente une valeur maximale à $\text{pH} = 4$, indiquant que les conditions légèrement acides sont les plus favorables à l'adsorption. Ce comportement peut être attribué aux interactions électrostatiques entre les espèces en solution et les sites actifs de l'adsorbant.

Le pH au point de charge nulle ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 8,4$) met en évidence que la surface de l'adsorbant est globalement protonée en milieu acide et devient progressivement déprotonée au-delà de cette valeur. Ainsi, à $\text{pH} = 4$ ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), les conditions de surface influencent favorablement les mécanismes d'interaction avec l'Azorubine.

En conséquence, le $\text{pH} = 4$ est retenu comme valeur optimale pour la suite de l'étude, notamment pour les investigations cinétiques, thermodynamiques et les isothermes d'adsorption.

III.8. Effet du temps

L'étude de l'adsorption de l'Azorubine sur le charbon actif en fonction du temps de contact permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre du système adsorbant/adsorbat. Les essais ont été réalisés sous agitation magnétique afin d'assurer un bon contact entre les phases.

Une masse de 0,025 g de charbon actif a été introduite dans 25 mL d'une solution d'Azorubine à 80 mg/L, ajustée à $\text{pH} = 4$. Le mélange a été agité pendant des durées variant de 10 à 120

min. Après chaque temps de contact, les échantillons ont été centrifugés puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.9.

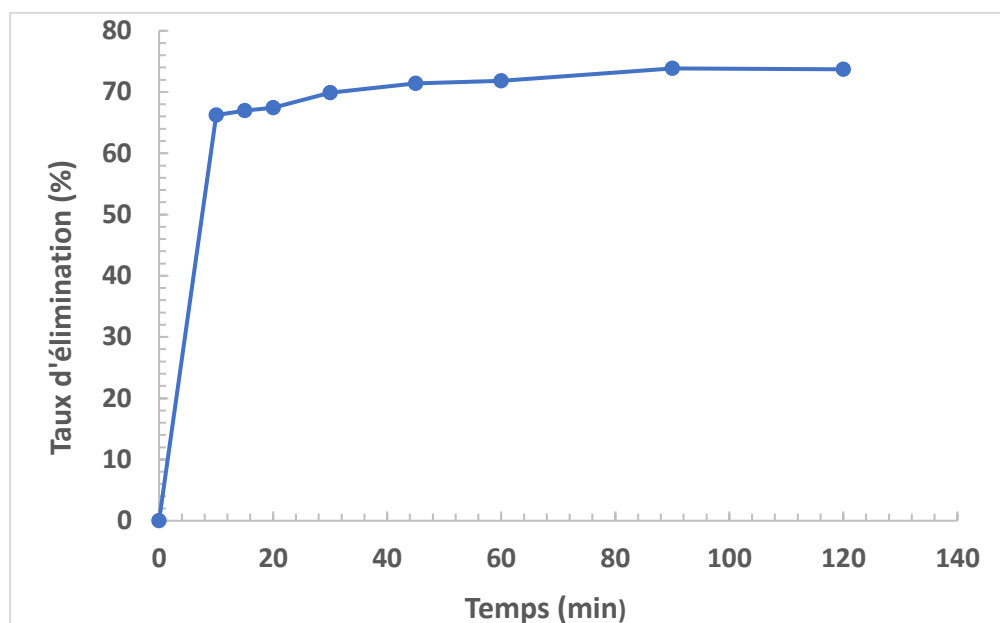


Figure III.9 : Taux d'élimination de l'Azorubine en fonction du temps de contact.

Une augmentation du taux d'élimination de l'Azorubine est observée en fonction du temps de contact (Figure III.9), jusqu'à atteindre un palier correspondant à l'état d'équilibre du système, où la capacité d'adsorption devient constante. Ce comportement traduit la saturation progressive des sites actifs de l'adsorbant et l'établissement d'un équilibre entre les phases solide et liquide.

Par conséquent, un temps de contact de 90 min est retenu pour les expériences ultérieures d'adsorption.

III.9. Cinétique d'adsorption d'Azorubine

Différents modèles cinétiques ont été appliqués afin d'analyser et d'interpréter les données expérimentales d'adsorption de l'Azorubine sur le charbon actif. Les modèles étudiés comprennent le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire.

Les résultats de l'ajustement cinétique selon ces différents modèles sont présentés dans les Figures III.10, III.11 et III.12.

.

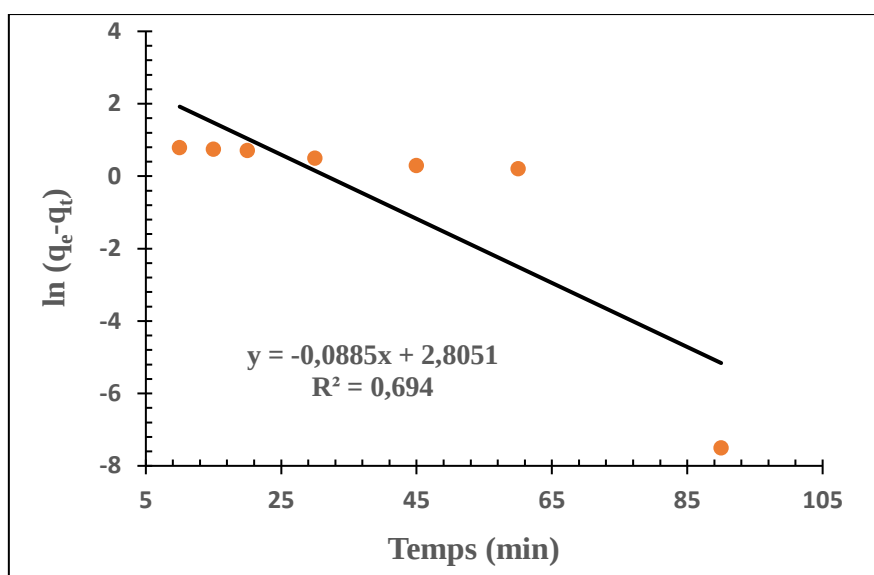


Figure III.10 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'Azorubine.

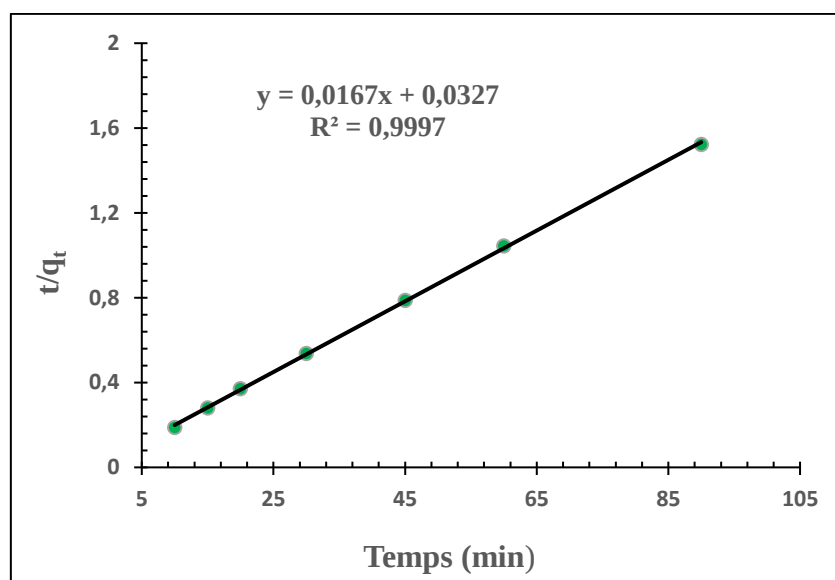


Figure III.11 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre de l'Azorubine.

Tableau III.2 : Résultats des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption de l'Azorubine.

Pseudo-premier ordre			
$q_e \text{ exp (mg/g)}$	$q_e \text{ cal (mg/g)}$	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
59,08	638,41	0,0885	0,6940
Pseudo-deuxième ordre			
$q_e \text{ exp (mg/g)}$	$q_e \text{ cal (mg/g)}$	$k_2 \text{ (g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$	R^2
59,08	59,88	0,0085	0,9997

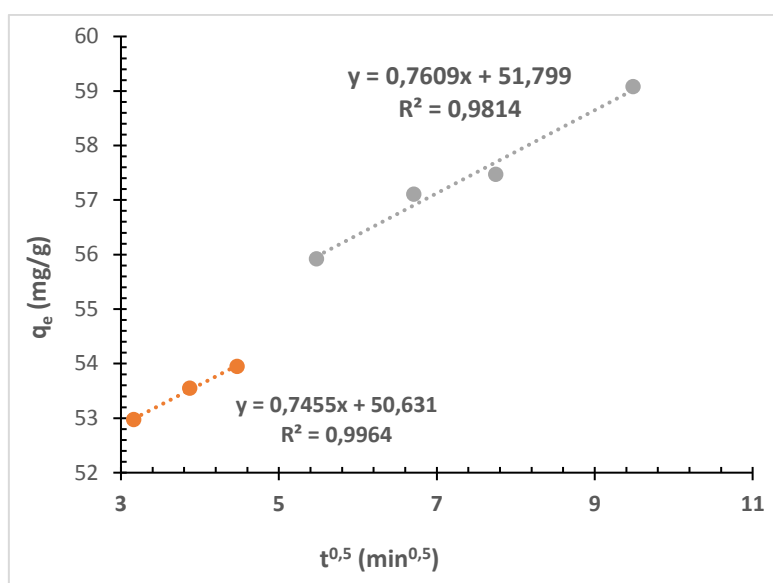


Figure III.12 : Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire de l'Azorubine.

Tableau III.3 : Résultats du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de l'Azorubine.

	Etape 1 DIP	Etape 2 DIP
kint (mg. g⁻¹.min^{-0,5})	0,7455	0,7609
C (mg/g)	50,631	51,799
R²	0,9964	0,9814

Le choix du modèle cinétique le plus approprié repose sur la valeur du coefficient de corrélation (R^2) : plus celui-ci est élevé, plus l'ajustement du modèle aux données expérimentales est satisfaisant, et plus le modèle décrit efficacement le processus d'adsorption.

D'après les résultats présentés dans les Figures III.10, III.11 et III.12, le modèle de pseudo-premier ordre présente un coefficient de corrélation relativement faible, indiquant un ajustement insuffisant aux données expérimentales. En revanche, le modèle de pseudo-deuxième ordre affiche un coefficient de corrélation élevé, accompagné d'une bonne concordance entre les capacités d'adsorption théoriques et expérimentales.

Ainsi, le modèle de pseudo-deuxième ordre est considéré comme le plus représentatif de la cinétique d'adsorption de l'Azorubine sur le charbon actif étudié.

III.10. Thermodynamique d'adsorption d'Azorubine

Dans cette étude, l'influence de la température a été évaluée dans un intervalle compris entre 25 °C et 45 °C. Une série de flacons contenant chacun 0,025 g de charbon actif et 25 mL de solution d'Azorubine à une concentration initiale de 100 mg/L (pH = 4) a été préparée.

Les échantillons ont été placés dans un bain-marie thermostaté afin de maintenir des températures constantes. Le mélange a ensuite été agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 90 min afin d'assurer un contact optimal entre l'adsorbant et l'adsorbat. Après agitation, les suspensions ont été centrifugées, puis analysées par spectrophotométrie UV-Visible.

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

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

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

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

$$K_d = (C_0 - C_{eq}) / C_{eq}$$

Les résultats de cette étude sont présentés dans les Figures III.13 et III.14.

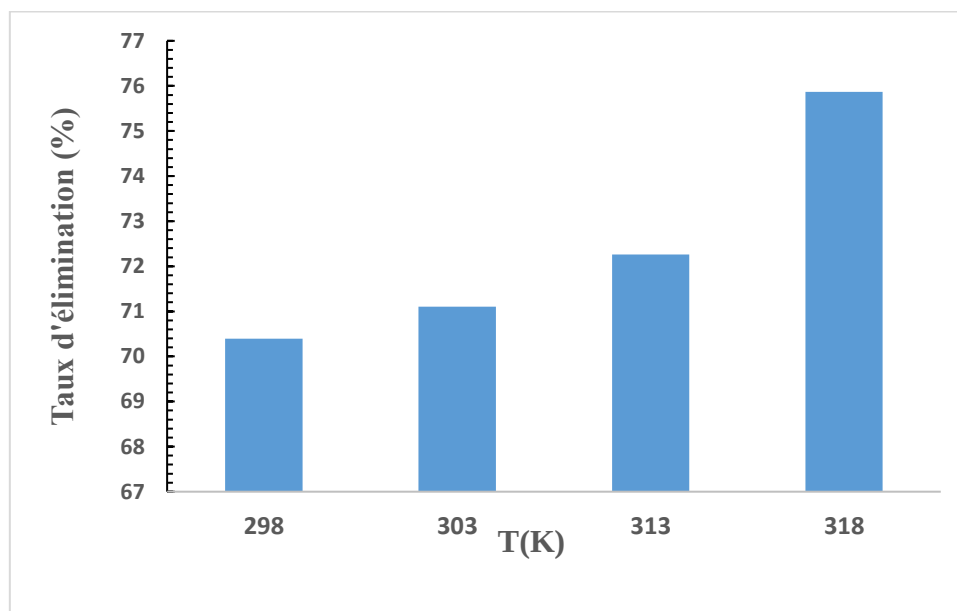


Figure III.13 : Taux d'élimination de l'Azorubine à différentes températures.

Ce graphique (Figure III.13) montre que le taux d'élimination de l'Azorubine augmente avec l'élévation de la température. Ce comportement indique que le processus d'adsorption est favorisé thermiquement, suggérant ainsi une nature endothermique, c'est-à-dire qu'il nécessite un apport de chaleur pour être amélioré.

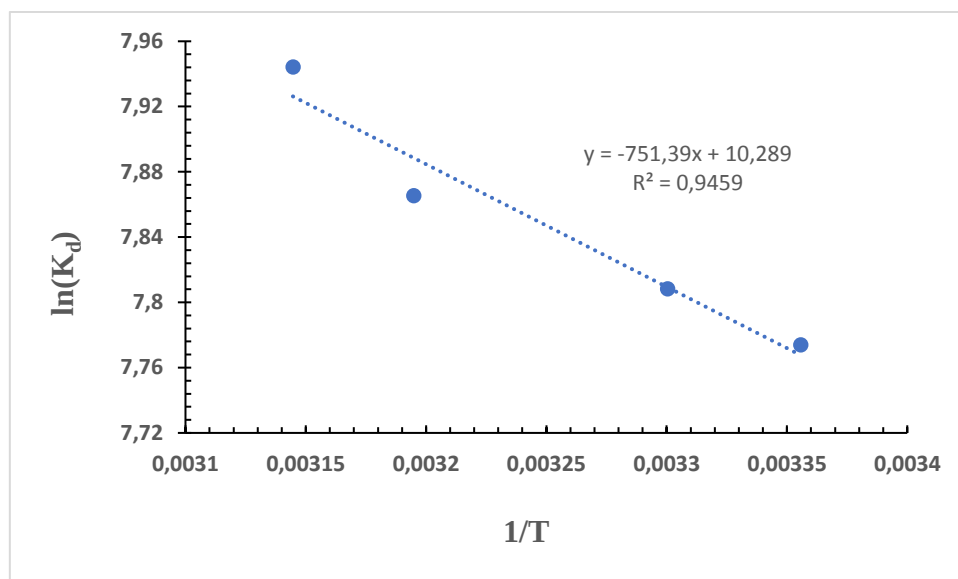


Figure III.14 : Evolution de Ln (K_d) en fonction de (1/T).

Tableau III.4 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'Azorubine.

ΔG° (kJ/mol)				ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
298 K	303 K	313 K	318 K		
-19,26	-19,670	-20,47	-21,003	6,247	85,54

Le Tableau III.4 regroupe les différents paramètres thermodynamiques obtenus. Les résultats montrent que l'énergie libre de Gibbs est négative ($\Delta G^\circ < 0$), ce qui indique que le processus d'adsorption de l'Azorubine sur le charbon actif est spontané. Par ailleurs, la valeur positive de l'enthalpie ($\Delta H^\circ > 0$) confirme le caractère endothermique du processus, suggérant qu'une augmentation de la température favorise l'adsorption.

En outre, l'entropie positive ($\Delta S^\circ > 0$) traduit une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide, liée à l'organisation moins structurée des molécules adsorbées. Il est également observé que l'augmentation de la température entraîne une diminution de ΔG° , ce qui favorise le transfert des molécules d'Azorubine vers les sites internes de l'adsorbant.

III.11. Isotherme d'adsorption d'Azorubine

Une série de béchers contenant 25 mL de solution d'Azorubine à $\text{pH} = 4$, avec des concentrations initiales variant de 40 à 700 mg/L, a été préparée. À chaque solution, 0,025 g de charbon actif a été ajouté, puis l'ensemble a été agité pendant 90 min afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption.

Après centrifugation, les solutions ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Les résultats obtenus, traduisant le comportement isotherme d'adsorption de l'Azorubine sur le charbon actif, sont présentés dans la Figure III.15.

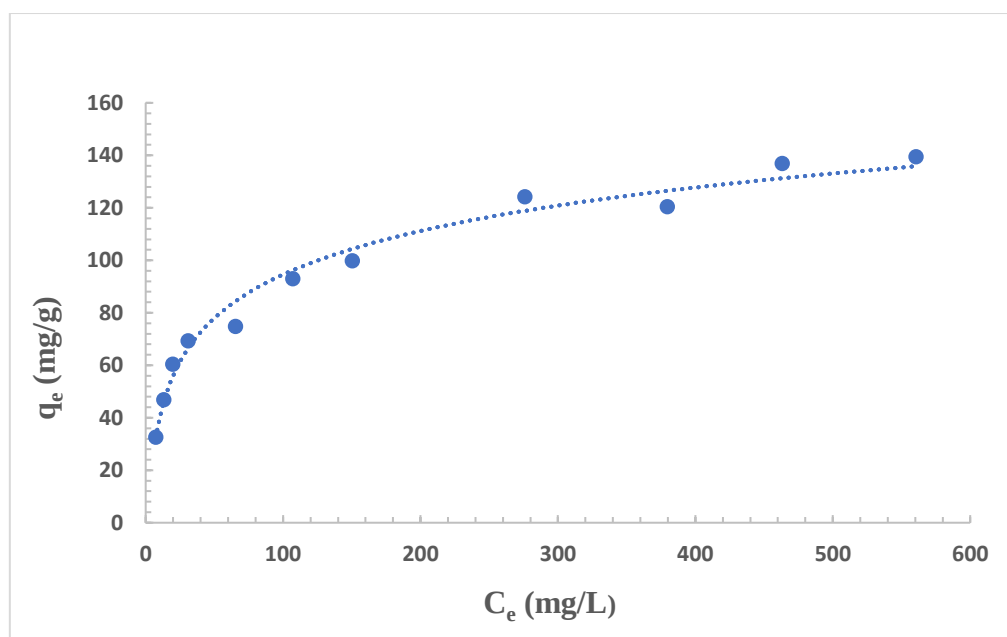


Figure III.15 : Isotherme d'adsorption de l'Azorubine.

Selon la Figure III.15, la capacité d'adsorption de l'Azorubine par l'adsorbant s'accroît avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre. L'isotherme obtenue présente ensuite un plateau, correspondant à la formation d'une monocouche et à la saturation progressive des sites actifs.

Ce comportement suggère une adsorption homogène des molécules d'Azorubine sur les sites disponibles, jusqu'à atteindre la capacité maximale de l'adsorbant. La forme de l'isotherme correspond au type L selon la classification de Giles, indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

III.11.1. Les modèles d'isothermes d'adsorption

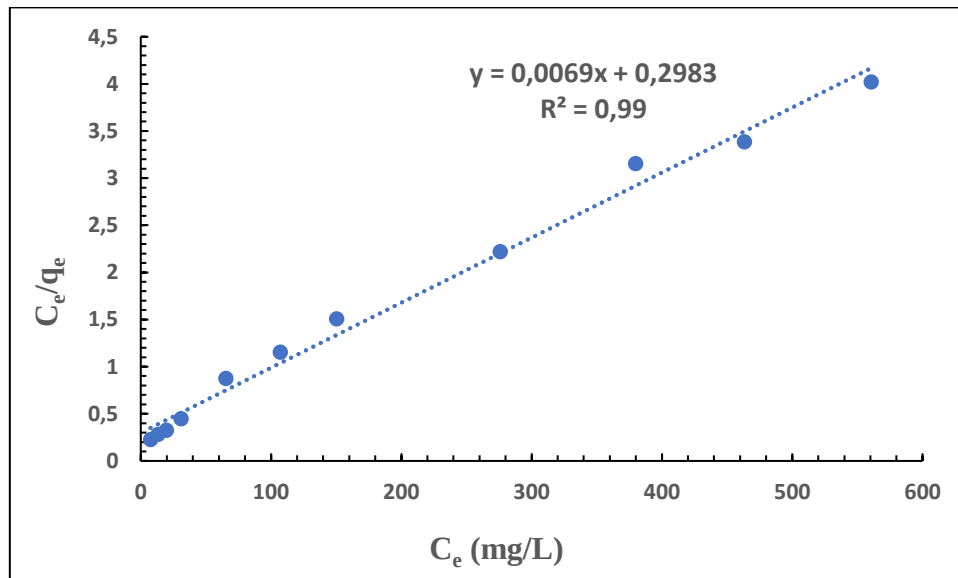


Figure III.16 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de l'Azorubine.

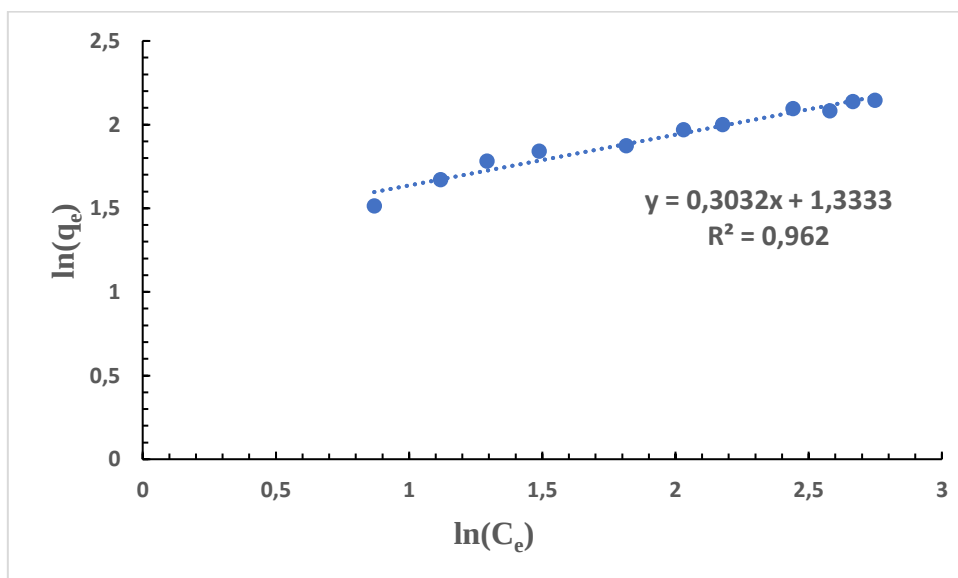


Figure III.17 : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de l'Azorubine.

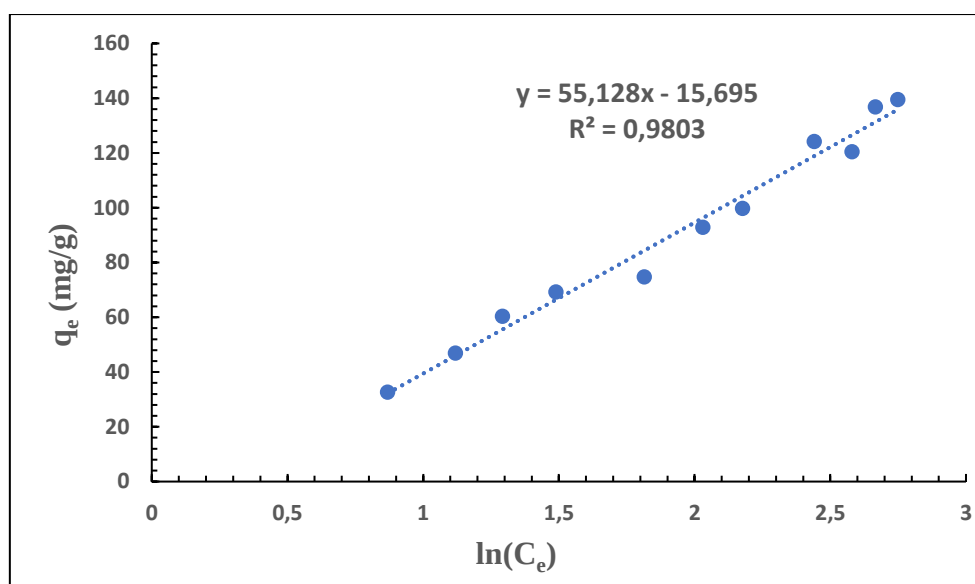


Figure III.18 : Modèle de Temkin pour l'adsorption de l'Azorubine.

Tableau III.5 : Résultats des modèles d'isotherme d'adsorption de l'Azorubine (Langmuir, Freundlich et Temkin).

Langmuir	$q_{\max}$ (mg/g)	144,9
	K_L (L/mg)	0,0231
	R^2	0,9900
Freundlich	n	3,298
	K_F (L/mg)	21,543
	R^2	0,962
Temkin	B_T (J/mol)	55,128
	K_T (L/mg)	0,519
	R^2	0,9803

Le Tableau III.5 regroupe les paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin appliqués à l'adsorption de l'Azorubine sur le charbon actif.

D'après les résultats obtenus, le modèle de Langmuir présente le coefficient de corrélation le plus élevé ($R^2 = 0,9900$), comparativement aux modèles de Freundlich ($R^2 = 0,962$) et de Temkin ($R^2 = 0,9803$). Cette meilleure corrélation indique que le modèle de Langmuir décrit de manière plus adéquate le processus d'adsorption étudié.

Ce résultat suggère que l'adsorption de l'Azorubine se déroule principalement en monocouche sur une surface homogène, avec un nombre limité de sites actifs énergétiquement équivalents.

Conclusion générale

Le présent travail a porté sur la préparation d'un charbon actif à partir de résidus végétaux et son utilisation pour l'élimination de l'Azorubine en solution aqueuse par adsorption. Cette étude a été réalisée en trois étapes principales : la préparation du charbon actif, sa caractérisation physico-chimique, puis son application au traitement des eaux contaminées.

L'objectif de cette étude était d'évaluer les performances du charbon actif préparé au laboratoire pour l'élimination de l'Azorubine et d'analyser l'influence des principaux paramètres opératoires (dose, pH, temps de contact et température). Elle a également porté sur la modélisation des équilibres d'adsorption, la cinétique et la thermodynamique du procédé. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de mettre en évidence les principaux points suivants :

- La dose optimale de charbon actif pour une bonne adsorption de l'Azorubine est de **1 g/L**.
- Le meilleur rendement d'élimination est obtenu à **pH = 4**, ce qui montre l'influence du pH.
- Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de **90 minutes**.
- Les résultats cinétiques suivent le modèle du pseudo-deuxième ordre avec un bon ajustement ($R^2 = 0,9997$). La capacité calculée est proche de la valeur expérimentale.
- La diffusion intra-particulaire intervient dans le processus, mais elle n'est pas l'étape limitante.
- L'adsorption est un processus spontané et endothermique selon les résultats thermodynamiques.
- Le modèle de Langmuir décrit le mieux les isothermes ($R^2 = 0,99$), avec une capacité maximale d'adsorption **$q_{\max} = 144,9 \text{ mg/g}$** , indiquant une adsorption en monocouche sur une surface homogène.

Les résultats obtenus montrent que cette technique est non seulement faisable, mais également avantageuse sur le plan environnemental. Elle ouvre de nouvelles perspectives pour la valorisation du charbon actif préparé à partir de déchets végétaux, en offrant une solution efficace et durable pour la purification des eaux usées, notamment des effluents, contribuant ainsi à la préservation d'un environnement sain.

Références

- [1] BOUKHIT F., *Élimination du bleu de méthylène par adsorption sur des billes gélifiées séchées à base d'une montmorillonite pontée à l'aluminium et d'alginate*, Mémoire de Master, Université Saad Dahlab de Blida, 2011.
- [2] SULTANA R., et al., *A Review on Experimental Chemical Modification of Activated Carbon to Enhance Heavy Metals Adsorption*, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, Vol. 17, 2022.
- [3] DOBBINS D.C., THORNTON-MANNING J., JONES D.D. et FEDERLE T.W., *Mineralization Potential for Phenol in Subsurface Soils*, Journal of Environmental Quality, Vol. 16, 1987, pp. 54–58.
- [4] GOYAL M., SINGH S. et BANSAL R.C., *Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons*, Carbon Science, Vol. 5, n°4, 2004, pp. 170–179.
- [5] SMITH J., *Chimie des colorants : Théorie et applications*, Éditions Scientifiques, 2019.
- [6] DORE M., *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Édition Paris, 1989.
- [7] SINON G., *Guide des techniques de l'ennoblissement textile*, Chapitre 11, Éditions Industrie Textile, 1982.
- [8] FEDDAL I., *Contribution à l'élimination d'un polluant organique en milieu hydrique : Bleu de méthylène sur des matériaux argileux modifiés*, Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel Abbès, Algérie, 2016.
- [9] HO Y.S. et McKAY G., *Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes*, Process Biochemistry, Vol. 34, 1999, pp. 451–465.
- [10] FERNANE G., *Toxicité des colorants et différentes techniques de traitement des effluents*, Mémoire de Master, École Nationale Polytechnique, 2017.
- [11] AYALRI, *Réactivité de surface d'argiles naturelles : Étude de l'adsorption de colorants anioniques*, Thèse, Université de Strasbourg, France, 2011.
- [12] COULSON J.M. et RICHARDSON J.F., *Chemical Engineering*, Vol. 3, 2e édition, Butterworth-Heinemann, 1979.
- [13] KHALAIFIA L. et MAZOUZ M., *Évaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial*, Mémoire de Master, Université d'Oum El Bouaghi, 2018.
- [14] HAZOURLI S., *Adsorption et électroadsorption de composés organiques sur charbon actif en grains*, Thèse de Doctorat, USTHB, 1991.

Références

- [15] KHOUALDI A. et MEDJANI A.A., *Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile*, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, 2016.
- [16] JOSEPH O., *Étude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2009.
- [17] TAN I.A.W., AHMAD A.L. et HAMEED B.H., *Adsorption of Basic Dye on High-Surface-Area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 154, 2008, pp. 337–346.
- [18] CYRIL et GOMELLA, *Traitement des eaux publiques industrielles et privées*, Éditions Eyrolles, Paris, 1978.
- [20] CHEBLI D., *Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas, Sétif, Algérie, 2012.
- [21] BENARIMA A.E.H. et KOUADRI M.R., *Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs*, Mémoire de Master, Université Merbah Ouargla, 2017.
- [22] GHERIBI Z.L. et BENZARGOUNE O., *Preparation of Chemically Activated Carbon from Coffee Residues*, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019.
- [23] KHALFAOUI B. et BENBACHA R.W., *Adsorption des polluants organiques par les charbons actifs*, Mémoire de Master, Université de Bordj Bou Arréridj, 2021.
- [24] TAZEROUTI N., *Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée*, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, 2012.
- [25] KHELIFI O., *Étude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration*, Thèse de Doctorat, Université de Guelma, 2018.
- [26] NAIDJA L., *Élimination du colorant orange en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption*, Mémoire de Magistère, Université de Constantine, 2010.
- [27] ROUQUEROL F., ROUQUEROL J. et SING K., *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, 1999.
- [28] MEKARZIA A., *Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux*, Mémoire de Magister, École Nationale Polytechnique, 2000.
- [29] GHERBI N., *Étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2008.

Références

- [30] LE CLOIREC P., *Les composés organiques volatils dans l'environnement*, Presses des Mines, 2012.
- [31] VILLIÉRAS F., et al., *Les phénomènes d'adsorption aux interfaces solides-liquides*, Techniques de l'Ingénieur, J2150, 2002.
- [32] PETRICIOL A.B., CASTILLO D.I.M. et AVILA H.E.R., *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, Springer International Publishing, 2017.
- [33] VILLIÉRAS F., et al., *Les phénomènes d'adsorption aux interfaces solides-liquides*, Techniques de l'Ingénieur, J2150, 2002.
- [34] HAMADI C. et SELLA Z., *Préparation et caractérisation d'un charbon actif à base d'un déchet végétal : Application à l'adsorption, étude cinétique et thermodynamique*, Mémoire de Master, Université de Mostaganem, 2024.
- [35] MAAZOU S.D.B., et al., *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, Vol. 11(6), 2017, pp. 3050–3065.
- [36] MERZOUG A., *Élimination des micropolluants par des adsorbants naturels*, Mémoire de Master, Université de Mostaganem, 2016.
- [37] LANGMUIR I., *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 40, 1918, pp. 1361–1403.
- [38] GUESMIA S., *L'adsorption du colorant (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite*, Diplôme de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2015.
- [39] DESJARDINS R., *Le traitement des eaux*, 2e édition, École Polytechnique de Montréal, 1997.
- [40] Gharbi H, Khadidja G, *Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile*, Mémoire de Master, Génie chimique université de Mostaganem (2021).
- [41] BRAHIM D.A.M.I.Y.I.N.E., *Valorisation de ressources naturelles (argile marocaine) dans l'adsorption du colorant cationique : Modélisation et optimisation*, 2021.
- [42] ALI MOHRI A. et OUAZINE L., *Effet de l'activation d'une argile par différentes solutions aqueuses sur la capacité d'adsorption des polluants organiques*, Thèse de Doctorat, Université Ahmed Draïa, Adrar, 2023.
- [43] LADJAL N., *Élaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques*, Diplôme de Magister en Chimie, Université de M'Sila, 2013.
- [44] ADRAR I., *Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions Fe^{2+} en solution aqueuse*, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 2016.

Références

- [45] MRAH G.H., *Élimination d'un colorant synthétique par charbon actif issu d'un déchet végétal*, Mémoire de Master, Université de Mostaganem, 2024.
- [46] DOUARA N., *Étude de la fixation de colorants par un déchet solide modifié chimiquement en mode batch*, Mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2007–2008.
- [47] GOYAL M., SINGH S. et BANSAL R.C., *Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons*, Carbon Science, Vol. 5, n°4, 2004, pp. 170–179.
- [48] BESTANI B., BENDERDOUCHE N., BENSTAALI B. et BELHAKEM M., *Methylene Blue and Iodine Adsorption onto an Activated Desert Plant*, Bioresource Technology, Vol. 99, 2008, pp. 8441–8444.
- [49] CHO E.H. et PITT C.H., *The Adsorption of Gold and Silver Cyanide from Solution by Activated Charcoal*, In Gold, Silver, Uranium, and Coal Geology, Mining, Extraction and the Environment, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, 1983, pp. 114–133.