

Faculty of Sciences and Technology
Department of Process Engineering
Ref :...../U.M/F.S.T/2026

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

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX**

THÈME

Élimination du vert de malachite par adsorption sur un matériau carboné : étude des paramètres opératoires, de la cinétique et de la thermodynamique

Présenté par

1- EL MEDDAH Leila

Soutenu le 24/06/2026 devant le jury composé de :

Président :	MEKIBES Zohra	MCB	Université de Mostaganem
Examineur :	DOUARA Nadia	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BENZEKRI BENALLOU Mokhtar	MCA	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	KHALILI Khadidja	Doctorante	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2025/2026

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu, le Tout-Puissant, de m'avoir guidée sur le bon chemin et de m'avoir accordé la force, la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrant, **Dr. BENZEKRI BENALLOU Mokhtar**, Maître de conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir accepté de diriger ce mémoire. Je le remercie sincèrement pour ses précieux conseils, sa disponibilité, ses critiques constructives, ses compétences scientifiques ainsi que son soutien constant tout au long de la réalisation de ce travail.

J'exprime également mes vifs remerciements à **Mme MEKIBES Zohra**, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider ce jury.

Je remercie également **Mme DOUARA Nadia**, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser mes chaleureux remerciements à la doctorante **KHALILI Khadija**, pour son accueil, son aide, ses conseils et son accompagnement durant mon stage. Sa disponibilité et son soutien ont grandement contribué au bon déroulement de mon travail expérimental.

Enfin, j'adresse mes remerciements à l'ensemble des enseignants, doctorants et membres du département qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

À mes très chers parents,

Mon père **Ahmed** et ma mère **Dhrifa**,

Pour votre amour, votre soutien et tous les sacrifices que vous avez consentis pour moi. Merci pour vos encouragements et votre confiance. Que Dieu vous protège et vous accorde santé et bonheur.

À mes chers frères,

Amine, Walid, Yasser et Abdelilah,

Merci pour votre affection et votre présence à mes côtés.

À mes adorables sœurs,

Marwa, Aya, Ahlam et Ilham,

Avec toute mon affection et mes meilleurs vœux de bonheur et de réussite.

À mes chères amies,

Khaled, Ismahan et Amel,

Merci pour votre amitié sincère, votre soutien et tous les bons moments partagés.

À toute ma famille ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin.

Je dédie ce modeste travail avec amour, respect et profonde gratitude.

Résumé

Cette étude porte sur l'élimination du vert de malachite par adsorption sur un charbon actif commercial. L'influence de plusieurs paramètres opératoires, notamment la dose d'adsorbant, le pH, le temps de contact et la température, a été évaluée. Les résultats montrent que les conditions optimales d'adsorption correspondent à une dose d'adsorbant de 1 g/L, un pH de 8 et un temps de contact de 45 min. L'analyse cinétique indique que le processus est mieux décrit par le modèle de pseudo-second ordre. Les données d'équilibre ont été ajustées aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, le modèle de Langmuir s'étant révélé le plus adéquat, avec une capacité maximale d'adsorption de 476,19 mg/g. Les paramètres thermodynamiques calculés montrent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique. Ces résultats confirment l'efficacité du charbon actif commercial pour l'élimination du vert de malachite en solution aqueuse.

Mots-clés : Adsorption ; Vert de Malachite ; Charbon actif ; Cinétique d'adsorption ; Isothermes d'adsorption ; Thermodynamique.

Abstract

This study investigates the removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption onto a commercial activated carbon. The influence of several operating parameters, including adsorbent dosage, pH, contact time, and temperature, was evaluated. The results showed that the optimum adsorption conditions were an adsorbent dosage of 1 g/L, a pH of 8, and a contact time of 45 min. Kinetic analysis indicated that the adsorption process was best described by the pseudo-second-order model. Equilibrium data were fitted using the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm models, with the Langmuir model providing the best fit and yielding a maximum adsorption capacity of 476.19 mg/g. The calculated thermodynamic parameters revealed that the adsorption process was spontaneous and endothermic. These findings demonstrate the high efficiency of commercial activated carbon for the removal of malachite green from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Malachite Green, Activated Carbon, Adsorption Kinetics, Adsorption Isotherms, Thermodynamics.

الملخص

تتناول هذه الدراسة إزالة صبغة الأخضر المالاكيت من المحاليل المائية بواسطة الامتزاز على فحم نشط تجاري. تم تقييم تأثير عدة عوامل تشغيلية، منها جرعة المادة المازّة، ودرجة الحموضة، وزمن التلامس، ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج أن الظروف المثلى للامتزاز تتمثل في جرعة فحم نشط قدرها 1 غ/لتر، ودرجة حموضة تساوي 8، وزمن تلامس قدره 45 دقيقة. كما بينت الدراسة الحركية أن عملية الامتزاز توصف بشكل أفضل بواسطة نموذج الرتبة الثانية الكاذبة. وتم تحليل بيانات التوازن باستخدام نماذج لانغمير وفريدلش وتمكين، حيث أظهر نموذج لانغمير أفضل توافق مع النتائج التجريبية، مع سعة امتزاز قصوى بلغت 476.19 ملغ/غ. وأوضحت المعلومات الثرموديناميكية المحسوبة أن عملية الامتزاز تلقائية وماصة للحرارة. وتؤكد هذه النتائج الكفاءة العالية للفحم النشط التجاري في إزالة صبغة الأخضر المالاكيت من المحاليل المائية..

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الأخضر المالاكيت، الفحم النشط، حركية الامتزاز، متساويات الامتزاز، الديناميكا الحرارية.

Table des matières

Introduction générale.....	Error! Bookmark not defined.
I.1. Adsorption.....	4
I.1.1. définition d'adsorption.....	4
I.1.2. Types d'adsorption.....	4
I.2.1.1. Adsorption physiques (physisorption)	4
I.2.1.2. Adsorption chimique (chimisorption) :.....	4
I.1.3. Mécanisme d'adsorption.....	5
I.1.4. Facteurs influençant l'adsorption	6
I.1.4.1. Masse d'adsorbant	6
I.1.4.1. pH.....	6
I.1.4.3. Le temps de contact	6
I.1.4.4. La concentration.....	7
I.1.4.5. La température	7
I.1.5. Les isothermes d'adsorption	7
I.1.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	7
I.1.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	7
I.1.6. Étude thermodynamique	10
I.1.7. Cinétique d'adsorption.....	10
I.1.7.1. Modèle pseudo-premier ordre	10
I.1.7.2. Modèle pseudo-deuxième ordre.....	10
I.1.7.3. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	11
I.2. Le charbon actif	11
I.2.1. Différentes formes du charbon actif.....	11
I.2.2. Préparation du charbon actif	12
I.2.3. Structure poreuse du charbon actif	13
I.2.4. Utilisations du charbon actif.....	14
II.1. Objectif de ce travail.....	16
II.2. Le vert de malachite	16
II.2.1. Les propriétés physicochimiques de l'adsorbat.....	16
II.2.2. Utilisation du vert de malachite.....	17

II.2.3 Toxicité et impact environnementale	17
II.3. La courbe d'étalonnage	18
II.4. Application de l'adsorption	17
II.4.1. Effet de la dose d'adsorbant	18
II.4.2. Effets du pH.....	18
II.4.3. Effet du temps de contact	19
II.5. Isotherme d'adsorption du vert de malachite	20
II.6. Cinétique d'adsorption du Vert de Malachite	23
II.7. Effet de la température sur l'adsorption du vert de malachite.....	25
Conclusion générale	26
Références	28

Liste des figures

Figure I.1: Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant.....	6
Figure I.2 : les différents classements des isothermes	8
Figure I.3: charbon actif en poudre	12
Figure I.4 : charbon actif en grains	12
Figure I.5 : charbon actif extrude	13
Figure I.6 : Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif.....	14
Figure II.1: Structure du vert de malachite (sel d'oxalate)	17
Figure II.2 : vert de malachite	17
Figure II.3: Courbe d'étalonnage du vert de malachite	18
Figure II.4 : Taux d'élimination du vert de malachite en fonction de la dose.....	19
Figure II.5 : Taux d'élimination du vert de malachite en fonction du pH.....	20
Figure II.6 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du vert de malachite.....	21
Figure II.7 : isotherme d'adsorption du vert de malachite.....	22
Figure II.8 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du vert de malachite	22
Figure II.9 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du vert de malachite.....	23
Figure II.10: Application du modèle de Temkin pour l'adsorption du vert de malachite	23
Figure II.11: Modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du vert de malachite	24
Figure II.12 : Modèle de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du vert de malachite	25
Figure II.13: Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de la température ($1/T$)	26

Liste des tableaux

Tableau I.1. Différences entre la physisorption et la chimisorption	5
Tableau II.1 : Paramètres des modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du vert de malachite	22
Tableau II.2. Les paramètres cinétiques d'adsorption du Vert de malachite par le charbon....	25
Tableau II.3: Paramètre thermodynamique d'adsorption du vert de malachite (100 mg/L)	26

Introduction
Générale

Introduction générale

L'eau constitue une ressource indispensable à la vie, au développement économique et au bien-être des populations. Cependant, l'essor des activités industrielles, agricoles et urbaines a entraîné une dégradation croissante de sa qualité. Les rejets d'eaux usées contenant diverses substances polluantes représentent aujourd'hui l'une des principales sources de contamination des milieux aquatiques, avec des conséquences néfastes sur les écosystèmes et la santé humaine [1,2].

Parmi les polluants présents dans les effluents industriels, les colorants organiques occupent une place importante en raison de leur utilisation intensive dans de nombreux secteurs tels que l'industrie textile, le cuir, la cosmétique, le papier et la pharmacie [3]. Leur présence dans les eaux usées constitue un problème environnemental majeur en raison de leur stabilité chimique, de leur faible biodégradabilité et de leur persistance dans le milieu naturel [4].

Le vert de malachite est un colorant cationique largement utilisé dans plusieurs applications industrielles. Toutefois, sa présence dans les eaux usées est préoccupante en raison de sa toxicité élevée et de ses effets potentiellement nocifs sur les organismes vivants. Même à faible concentration, il peut provoquer des perturbations biologiques et affecter l'équilibre des écosystèmes aquatiques [5]. Sa structure moléculaire complexe rend également son élimination difficile par les procédés conventionnels de traitement des eaux [6].

Afin de réduire l'impact de ces polluants, différentes techniques de traitement ont été développées, notamment la coagulation-floculation, la filtration membranaire, les procédés d'oxydation avancée, les échanges d'ions et l'adsorption [7]. Parmi ces méthodes, l'adsorption est reconnue comme l'une des plus efficaces en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son coût relativement faible et de son rendement élevé pour l'élimination de nombreux contaminants [8].

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés dans le domaine du traitement des eaux. Grâce à sa surface spécifique élevée et à sa structure poreuse développée, il possède une forte capacité d'adsorption vis-à-vis de nombreux polluants organiques [9]. De plus, il peut être préparé à partir de diverses matières premières, ce qui contribue à son intérêt économique et environnemental [10].

De nombreuses études ont démontré l'efficacité du charbon actif pour l'élimination des colorants organiques, notamment le vert de malachite [11]. Les performances du procédé d'adsorption

dépendent de plusieurs paramètres opératoires tels que le pH de la solution, la dose d'adsorbant, la concentration initiale du polluant, le temps de contact et la température [12].

Dans ce contexte, le présent travail porte sur l'étude de l'élimination du vert de malachite par adsorption sur un charbon actif préparé au laboratoire. L'objectif principal est d'évaluer les performances de cet adsorbant et d'étudier l'influence des principaux paramètres opératoires sur le processus d'adsorption. Une attention particulière est accordée à l'étude de l'équilibre, de la cinétique et de la thermodynamique de l'adsorption afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

Ce mémoire est organisé en deux parties principales. La première partie présente une synthèse bibliographique portant sur la pollution des eaux par les colorants, les principes de l'adsorption ainsi que les propriétés du charbon actif. La seconde partie est consacrée à la méthodologie expérimentale, à la présentation des résultats obtenus et à leur discussion, en vue d'évaluer l'efficacité du charbon actif pour l'élimination du vert de malachite.

Chapitre I:

Étude bibliographique

chapitre I

I.1. Adsorption

I.1.1 Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui se traduit par l'accumulation de molécules ou d'ions à l'interface entre deux phases, telles que solide–liquide, solide–gaz ou liquide–gaz. Ce processus résulte des interactions physicochimiques qui s'exercent entre la surface d'un matériau et les espèces présentes dans le milieu environnant.

La substance retenue à la surface est appelée adsorbat, tandis que le matériau sur lequel elle se fixe est désigné sous le nom d'adsorbant. L'adsorption se produit lorsque les conditions thermodynamiques et cinétiques favorisent la fixation des molécules ou des ions sur les sites actifs de la surface de l'adsorbant [13].

I.1.2. Types d'adsorption

On distingue deux principaux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.2.1.1. Adsorption physiques (physisorption)

L'adsorption physique, ou physisorption, résulte de forces d'interaction faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat, principalement les forces de Van der Waals. Elle n'entraîne aucune modification de la structure chimique des molécules adsorbées, ce qui la rend généralement réversible.

Ce type d'adsorption se produit à basse température et peut conduire à la formation de multicouches à la surface de l'adsorbant. Il est largement observé dans les procédés de traitement des eaux, notamment pour l'élimination des colorants [14].

I.2.1.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique, ou chimisorption, correspond à la formation de liaisons chimiques fortes entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Elle est généralement irréversible et dépend fortement de la nature chimique des espèces en présence.

Contrairement à la physisorption, la chimisorption conduit généralement à la formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant et nécessite souvent une énergie d'activation pour se produire [14].

Tableau I.1. Différences entre la physisorption et la chimisorption [14].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	Conservée	Distribuée

chapitre I

Désorption	Facile	Difficile
Cinétique d'adsorption	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	5–40 kJ/mol	40–800 kJ/mol
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

I.1.3. Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se déroule généralement en quatre étapes successives [15] :

- Les molécules du polluant diffusent dans la solution jusqu'à se rapprocher de la surface de l'adsorbant ;
- Les molécules traversent une fine couche limite liquide entourant les particules solides pour atteindre la surface de l'adsorbant ;
- Les molécules diffusent à l'intérieur des pores du matériau ; cette étape, appelée diffusion intra-particulaire, est particulièrement importante dans le cas des adsorbants poreux tels que le charbon actif ;
- Les molécules s'adsorbent sur les sites actifs de la surface et y sont retenues.

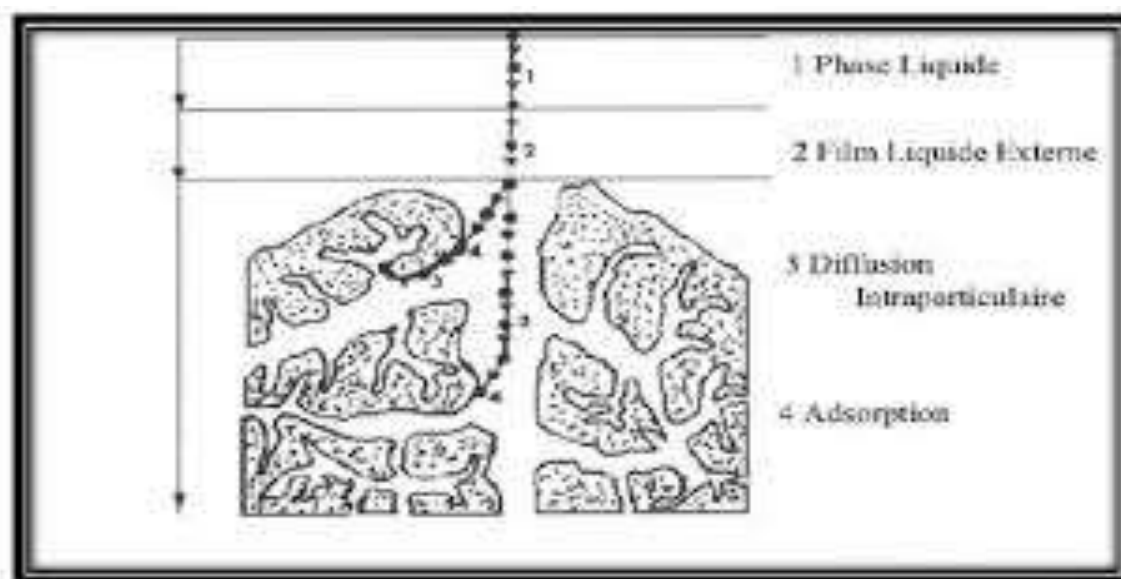


Figure I.1 : Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant [16].

I.1.4. Facteurs influençant l'adsorption

I.1.4.1. Masse d'adsorbant

La masse d'adsorbant est un paramètre important dans le processus d'adsorption. En général, l'augmentation de la quantité d'adsorbant améliore l'élimination du polluant, car elle augmente le nombre de sites d'adsorption disponibles. Cependant, au-delà d'une certaine valeur, le

chapitre I

rendement varie peu, les molécules du polluant étant déjà largement adsorbées. L'optimisation de la masse d'adsorbant est donc nécessaire afin d'obtenir une bonne efficacité d'élimination tout en réduisant les coûts du procédé. Par exemple, une étude sur l'adsorption du bleu de méthylène par des tiges de dattes a montré qu'une masse de 0,5 g permettait d'obtenir un rendement d'adsorption élevé [17].

I.1.4.2. pH

Le pH est un paramètre important qui influence l'efficacité de l'adsorption. Il agit à la fois sur la charge de la surface de l'adsorbant et sur la forme chimique des molécules adsorbées. En général, l'adsorption est favorisée lorsque les charges de l'adsorbant et de l'adsorbat sont opposées, ce qui renforce les interactions électrostatiques. À l'inverse, en milieu acide, la présence importante d'ions H^+ peut entrer en compétition avec les molécules du polluant pour les sites actifs, entraînant une diminution de la capacité d'adsorption [18].

I.1.4.3. Le temps de contact

Le temps de contact influence directement l'adsorption. La quantité de polluant adsorbée augmente avec le temps jusqu'à atteindre l'équilibre. Au début, l'adsorption est rapide grâce à la disponibilité des sites actifs. Ensuite, elle ralentit progressivement à mesure que ces sites se remplissent, jusqu'à ce qu'aucune augmentation significative de l'adsorption ne soit observée [19].

I.1.4.4. La concentration

La concentration initiale du polluant est un facteur important dans l'adsorption. Lorsque la concentration augmente, la quantité adsorbée augmente également grâce à un plus grand nombre de molécules disponibles. Cependant, lorsque les sites actifs de l'adsorbant deviennent saturés, l'adsorption atteint sa limite et n'augmente plus de manière significative [20].

I.1.4.5. La température

La température est un facteur qui influence l'adsorption. Une augmentation de la température peut modifier la capacité d'adsorption en favorisant le déplacement des molécules vers la surface de l'adsorbant. Selon la nature du phénomène, l'adsorption peut augmenter ou diminuer avec la température [21].

I.1.5. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) et la concentration du soluté à l'équilibre dans la solution (C_e), à température constante. Elles permettent de comprendre les interactions entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant ainsi que d'évaluer la capacité d'adsorption du matériau.

Les isothermes sont obtenues à partir d'expériences réalisées à différentes concentrations initiales du soluté. Après agitation et atteinte de l'équilibre, la concentration résiduelle du

chapitre I

polluant dans la solution est mesurée. La quantité adsorbée à l'équilibre est ensuite calculée à l'aide de l'équation suivante [22] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (I.1)$$

Où :

- C_0 : concentration initiale du soluté (mg/L)
- C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)
- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
- V : volume de la solution (L)
- m : masse de l'adsorbant (g)

I.1.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

La forme des isothermes d'adsorption dépend de la nature de l'adsorbant, de l'adsorbat ainsi que des interactions entre eux. Selon la classification de Giles, les isothermes sont regroupées en quatre principales catégories : **S (sigmoïde)**, **L (Langmuir)**, **H (haute affinité)** et **C (partition constante)**. Chaque type d'isotherme permet d'apporter des informations sur le mécanisme d'adsorption et l'affinité du soluté pour la surface de l'adsorbant. La Figure I.2 illustre cette classification [23].

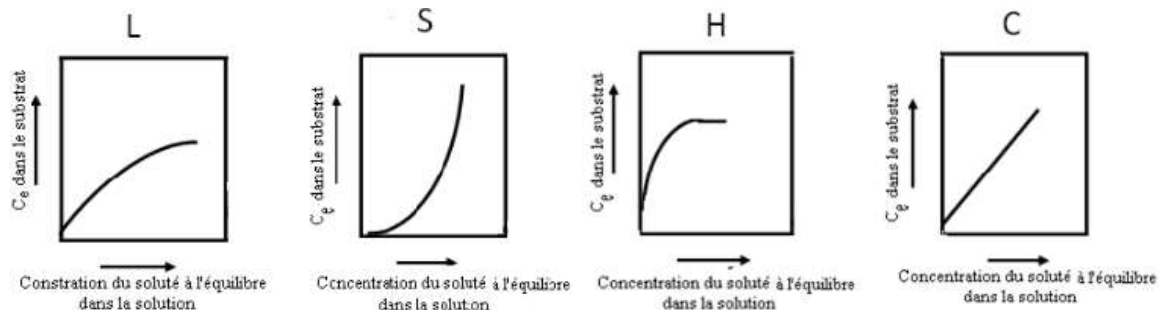


Figure I.2 : les différents classements des isothermes [16].

- **Classe L** : la quantité adsorbée augmente avec la concentration puis tend à se stabiliser. Elle indique une diminution progressive des sites disponibles.
- **Classe H** : l'adsorption est très forte dès les faibles concentrations, ce qui traduit une forte affinité entre le soluté et l'adsorbant.
- **Classe C** : la relation entre la concentration et la quantité adsorbée est linéaire, indiquant une disponibilité constante des sites ou leur renouvellement.
- **Classe S** : l'adsorption est faible à faible concentration puis augmente fortement, ce qui traduit un phénomène coopératif entre les molécules adsorbées [16].

chapitre I

I.1.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'évaluer la capacité maximale d'adsorption ainsi que d'identifier le mécanisme d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elles expriment, à l'équilibre, la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse (q_e) et la concentration en solution (C_e), soit $q_e = f(C_e)$ [24].

Parmi les modèles les plus utilisés, on distingue :

a. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir (1918) repose sur les hypothèses suivantes [24] :

- La surface de l'adsorbant possède un nombre limité de sites d'adsorption (q_m) ;
- Tous les sites sont équivalents ;
- Il n'existe pas d'interactions entre les molécules adsorbées ;
- L'adsorption se fait en monocouche.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante :

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

Avec :

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

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

De plus, la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{1}{q_m} \times C_e \quad (I.3)$$

b. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1906) permet de décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes comportant des sites d'énergies différentes. Il peut également représenter une adsorption en multicouches. Ce modèle est souvent utilisé pour décrire l'adsorption de composés organiques sur le charbon actif, notamment à des concentrations relativement élevées dans les eaux et les eaux usées [24].

Ce modèle est exprimé par la relation empirique suivante :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.4)$$

Avec :

- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
- C_e : concentration à l'équilibre (mg/L)

chapitre I

- K_F : constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption $[(\text{mg/g})(\text{mg/L})^n]$
- $1/n$: constante liée à l'intensité de l'adsorption

La forme linéarisée du modèle est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.5)$$

Ainsi, la représentation de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ donne une droite permettant de déterminer K_F et $1/n$.

Interprétation de $1/n$:

- $1/n < 1$: adsorption *favorable*;
- $1/n = 1$: adsorption *linéaire* ;
- $1/n > 1$: adsorption *défavorable*.

I.1.6. Étude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption s'accompagne généralement d'un effet thermique, pouvant être soit exothermique soit endothermique [25,26].

Dans le cas de l'adsorption, l'énergie libre de Gibbs standard (ΔG°) peut être décomposée en deux contributions principales :

- une contribution enthalpique (ΔH°), liée aux interactions entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant ;
- une contribution entropique (ΔS°), qui traduit le degré d'organisation des molécules dans la solution et à la surface de l'adsorbant [26,27].

La relation thermodynamique est donnée par :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (I.6)$$

La chaleur d'adsorption permet de distinguer la physisorption de la chimisorption. Elle peut être déterminée à partir de la relation de Van't Hoff suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (I.7)$$

et:

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (I.8)$$

Avec:

- $K_d = \frac{q_e}{C_e}$: constante d'équilibre d'adsorption ;
- ΔG° : énergie libre de Gibbs (kJ/mol) ;
- ΔH° : variation enthalpies (kJ/mol);

chapitre I

- ΔS° : variation d'entropie (J/mol K) ;
- T : température (K);
- R : constante des gaz parfaits (8,314 J /mol K).

I.1.7. Cinétique d'adsorption

Différents modèles cinétiques sont utilisés pour décrire le processus d'adsorption. Les plus courants sont les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et de diffusion intra-particulaire. Ces modèles permettent de déterminer des paramètres importants tels que la constante de vitesse et la capacité d'adsorption à l'équilibre.

I.1.7.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle de Lagergren suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant. Il est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I. 9})$$

En intégrant l'équation (I.9), on obtient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \times t \quad (\text{I. 10})$$

Avec:

- K_1 : constante de vitesse (min^{-1}) ;
- q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;
- q_e : quantité à l'équilibre (mg/g).

I.1.7.2. Modèle pseudo-deuxième ordre

Ce modèle est généralement associé à un mécanisme de chimisorption, impliquant des interactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant [28]. Il s'exprime par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I. 11})$$

Après intégration de l'équation (I.11), on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I. 12})$$

Avec :

- K_2 : constante de vitesse (g/mg min).

I.1.7.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Ce modèle suppose que l'adsorption est contrôlée par la diffusion des molécules à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Il permet d'étudier l'étape de transfert de masse qui limite le processus d'adsorption [29]:

$$q_t = K_{int} \times t^{1/2} + C \quad (\text{I. 13})$$

Avec:

- K_{int} : constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

chapitre I

- C: épaisseur de la couche limite (mg/g)

I.2. Le charbon actif

Le charbon actif est un adsorbant très utilisé en raison de sa grande capacité de rétention. Il est produit par carbonisation puis activation de matières riches en carbone comme le bois, les coques de noix de coco ou certains déchets agricoles [30].

C'est un matériau poreux possédant une surface spécifique élevée, ce qui lui permet de fixer efficacement de nombreuses molécules. Il est largement utilisé dans le traitement des eaux et la dépollution [31].

I.2.1. Différentes formes du charbon actif

Le charbon actif existe sous plusieurs formes, adaptées aux différents domaines d'application [32].

- **Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre se présente sous forme de fines particules, généralement inférieures à 100 μm . Grâce à sa grande surface spécifique et à la disponibilité rapide de ses sites actifs, il présente une cinétique d'adsorption rapide. Il est largement utilisé dans le traitement des eaux et la dépollution [33].



Figure I.3: charbon actif en poudre.

- **Charbon actif en grains (CAG)**

Le charbon actif en grains est constitué de particules de taille généralement supérieure à 0,5 mm. Il possède une structure poreuse développée et une grande surface interne, ce qui le rend particulièrement adapté aux systèmes de filtration et aux colonnes d'adsorption [34].

chapitre I



Figure I.4 : charbon actif en grains.

- **Charbon actif extrudé**

Le charbon actif extrudé se présente sous forme de cylindres dont le diamètre varie généralement entre 0,8 et 5 mm. Il est principalement utilisé pour le traitement des gaz grâce à sa bonne résistance mécanique, sa faible production de poussières et sa faible perte de charge [34].



Figure I.5 : charbon actif extrudé.

I.2.3. Préparation du charbon actif

Le charbon actif est obtenu à partir de matières premières riches en carbone, telles que le bois, les coques de noix de coco, le lignite, la tourbe ou certains résidus agricoles et industriels [35]. Son procédé de fabrication consiste à transformer ces matériaux en un solide poreux possédant une grande surface spécifique. La préparation du charbon actif comprend généralement deux étapes principales : la carbonisation, qui permet la formation du matériau carboné, et l'activation, qui développe sa porosité et améliore ses propriétés adsorbantes.

- ***Carbonisation (Pyrolyse)***

La carbonisation, ou pyrolyse, est une étape consistant à chauffer la matière première sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 600 °C. Ce traitement thermique

chapitre I

entraîne l'élimination des composés volatils, tels que l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, et conduit à la formation d'un matériau carboné. La structure obtenue présente une porosité initiale qui sera développée davantage lors de l'étape d'activation [36].

- **Activation**

L'activation consiste à développer la porosité créée lors de la carbonisation afin d'augmenter la surface spécifique du charbon actif. Cette étape est essentielle pour améliorer ses capacités d'adsorption. Deux principales méthodes d'activation sont utilisées : l'activation physique et l'activation chimique [37].

➤ **Activation physique** : l'activation physique consiste à traiter le charbon carbonisé à haute température (850–1100 °C) en présence de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone. Cette étape permet de développer la porosité du matériau et d'augmenter sa surface spécifique en éliminant les résidus présents dans les pores.

➤ **Activation chimique** : L'activation chimique consiste à imprégner la matière première avec des agents chimiques tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou le chlorure de zinc (ZnCl_2), puis à la chauffer entre 400 et 800 °C. Après lavage et séchage, cette méthode permet de développer efficacement la micro- et la mésoporosité du matériau. Le charbon actif obtenu présente ainsi une structure très poreuse et une surface spécifique élevée, lui conférant d'excellentes propriétés adsorbantes.

I.8.3. Structure poreuse du charbon actif

Le charbon actif possède une structure hautement poreuse constituée d'un réseau de cavités et de canaux qui lui confèrent une surface spécifique élevée et une importante capacité d'adsorption [38]. Selon la classification de l'*Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC)*, les pores sont répartis en trois catégories :

- les micropores (diamètre < 2 nm) ;
- les mésopores (2 à 50 nm) ;
- les macropores (> 50 nm).

Les micropores constituent les principaux sites d'adsorption, tandis que les mésopores et les macropores assurent le transport et la diffusion des molécules vers les zones actives du matériau.

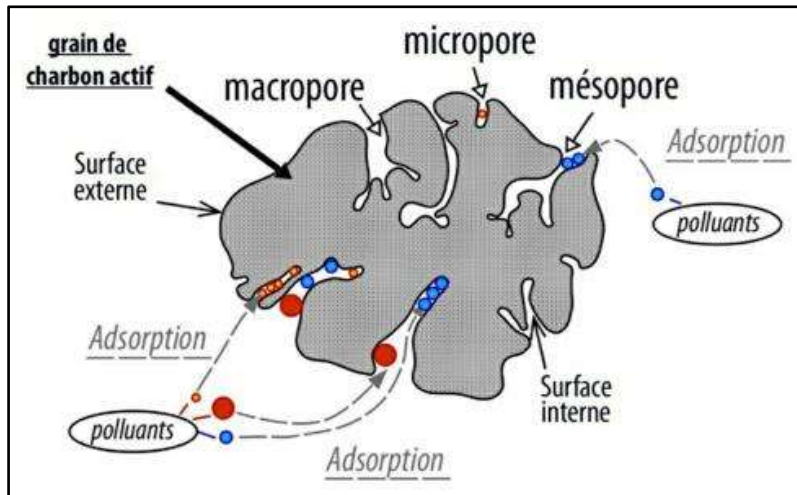


Figure I.6 : Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif.

I.8.4. Utilisations du charbon actif

Grâce à sa structure fortement poreuse et à sa grande surface spécifique, le charbon actif est largement utilisé dans différents domaines. Ses principales applications sont [39] :

- Le traitement des eaux potables et des eaux usées pour l'élimination des colorants, des composés organiques et d'autres polluants ;
- La purification des produits pharmaceutiques, chimiques et alimentaires ;
- La purification de l'air et des gaz ;
- Son utilisation comme support de catalyseurs dans divers procédés industriels

Chapitre II :

Partie expérimentale

Chapitre II

II.1. Objectif de ce travail

Cette étude vise à évaluer les performances d'adsorption du Vert de malachite sur le charbon actif. Elle s'appuie sur une approche expérimentale permettant d'analyser l'influence des principaux paramètres opératoires sur le processus d'élimination, ainsi que de modéliser le comportement d'adsorption à partir des résultats obtenus.

II.2. Le vert de malachite

Le vert de malachite, également appelé **vert de diamant B** ou **vert d'aniline**, est utilisé comme colorant modèle dans cette étude. Il s'agit d'un colorant cationique de nature basique, appartenant à la famille des triphénylméthanes. Sa structure chimique est représentée dans la figure ci-dessous.

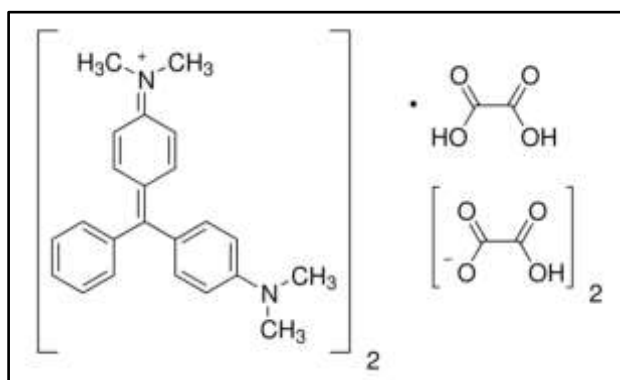


Figure II.1: Structure du vert de malachite (sel d'oxalate) [41].



Figure II.2 : vert de malachite [42].

II.2.1. Les propriétés physicochimiques de l'adsorbat

Le vert de malachite se présente sous forme de cristaux vert foncé et est fortement soluble dans l'eau. Sa formule moléculaire est $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$, avec une masse molaire de 927 g/mol. Il présente un maximum d'absorption dans le domaine du visible autour de 616 nm. Ce composé est relativement stable à température ambiante, mais sa stabilité peut être affectée par le pH, la lumière et les conditions oxydantes [43].

Chapitre II

II.2.2. Utilisation du vert de malachite

Le vert de malachite est utilisé dans plusieurs domaines en tant que colorant, notamment :

- Dans l'industrie textile, pour la teinture des tissus, du cuir et d'autres matériaux ;
- Dans les industries du papier, de la pâte à papier et de la soie ;
- En biologie, pour certaines observations microscopiques et analyses en laboratoire.

II.2.3. Toxicité et impact environnemental

Le vert de malachite est un colorant toxique présentant des risques pour la santé humaine et les organismes vivants, même à faibles concentrations. Sur le plan environnemental, il est peu biodégradable et peut persister longtemps dans les milieux aquatiques, entraînant une pollution durable. Pour cette raison, son élimination des eaux usées constitue une nécessité [43].

II.3. Courbe d'étalonnage

La solution mère de vert de malachite a été préparée en dissolvant 1 g de soluté dans 1 L de solution, correspondant à une concentration de 1000 mg/L. À partir de cette solution mère (SM), une gamme de solutions étalons de concentrations comprises entre 1 et 8 mg/L a été préparée par dilution. L'ensemble des solutions a été analysé par spectrophotométrie UV-Visible à $\lambda = 616$ nm, longueur d'onde déterminée par balayage spectral. Les absorbances mesurées ont été utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage, permettant ainsi la relation entre la concentration et le signal analytique.

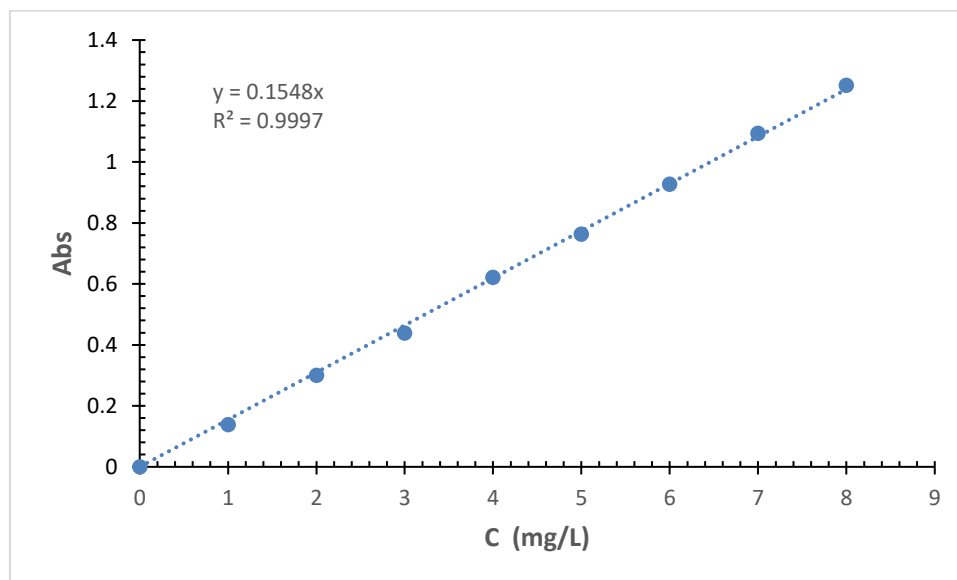


Figure II.3: Courbe d'étalonnage du vert de malachite.

On observe que la courbe d'étalonnage (Figure II.3) est linéaire, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9997$, indiquant un excellent ajustement. L'équation de la droite reliant l'absorbance à la concentration du vert de malachite est : **Abs = 0,1548 × C**. Cette relation est utilisée pour déterminer les concentrations résiduelles inconnues des solutions.

Chapitre II

II.4. Application de l'adsorption

II.4.1. Effet de la dose d'adsorbant

Dans une série de béchers, des solutions ont été préparées avec différentes masses de charbon actif allant de 0,01 à 0,035 g. Les autres paramètres ont été maintenus constants, notamment un volume de 25 mL et une concentration initiale de 100 mg/L. Après un temps de contact de 120 min, les solutions ont été centrifugées afin de séparer le charbon actif du milieu liquide. Les concentrations résiduelles ont ensuite été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible.

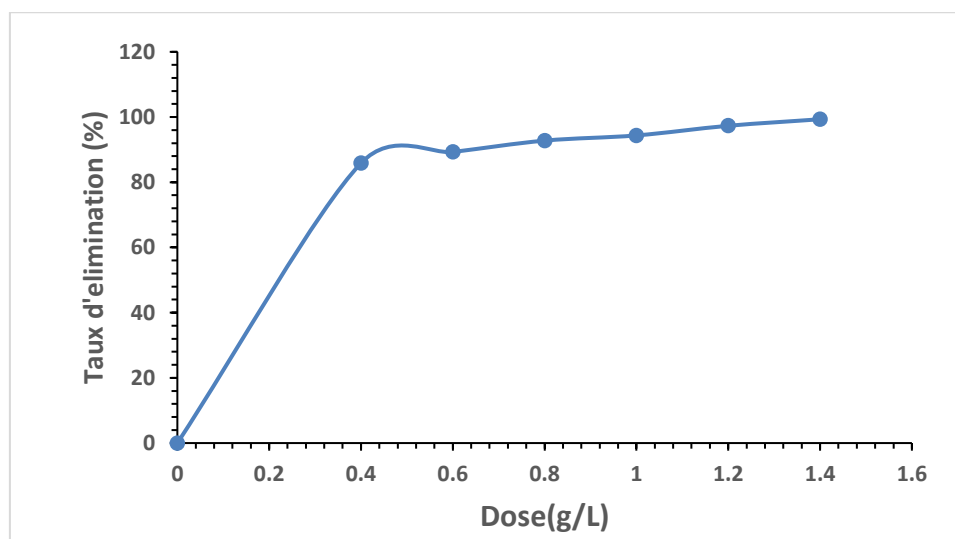


Figure II.4 : Taux d'élimination du vert de malachite en fonction de la dose.

On constate une augmentation de l'adsorption du colorant avec l'augmentation de la dose de charbon actif (Figure II.4). Cette augmentation est marquée jusqu'à une dose de 1 g/L, ce qui s'explique par la disponibilité importante des sites actifs. Ensuite, l'adsorption devient quasi stable, en raison de la saturation progressive des sites. Ainsi, la dose optimale utilisée pour la suite des essais est fixée à 1 g/L.

II.4.2. Effets du pH

Pour étudier l'effet du pH, plusieurs essais ont été réalisés en faisant varier le pH de la solution entre 2 et 10, tout en maintenant constants les autres paramètres expérimentaux. Après un temps d'agitation de 120 minutes, les solutions ont été centrifugées, puis la concentration résiduelle du vert de malachite a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à 616 nm.

Chapitre II

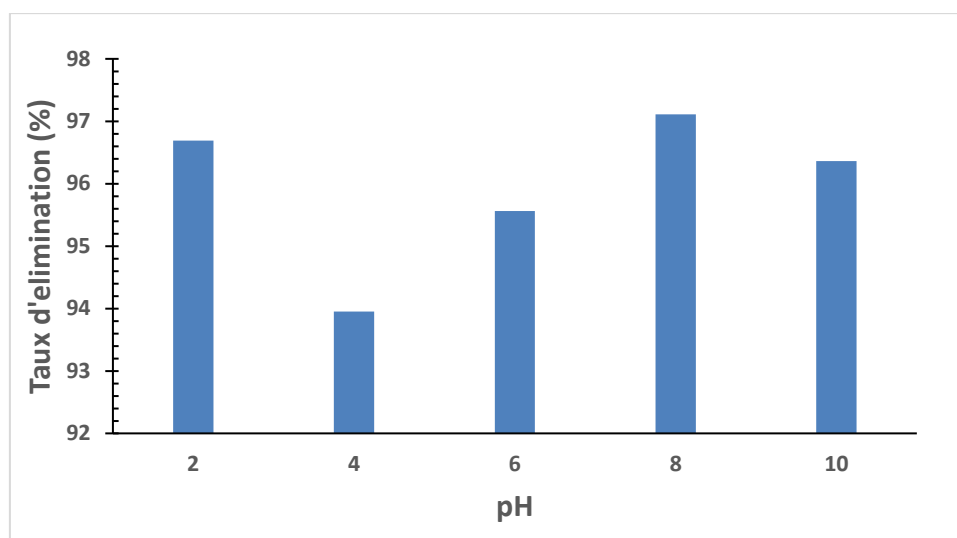


Figure II.5 : Taux d'élimination du vert de malachite en fonction du pH.

La figure II.5 montre que le pH influence significativement l'adsorption du vert de malachite sur le charbon actif. Le rendement reste globalement élevé (92–97 %), avec un minimum en milieu acide ($\approx 93,9$ % à pH 4) et une augmentation progressive jusqu'à un maximum d'environ 97 % à pH 8. Cette amélioration s'explique par la diminution de la compétition des ions H^+ et une meilleure interaction adsorbat-adsorbant. Ainsi, le pH optimal d'adsorption est estimé à 8.

II.4.3. Effet du temps de contact

Afin d'étudier le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, une solution de vert de malachite de concentration initiale 100 mg/L a été préparée. Des masses de 0,025 g de charbon actif ont été introduites dans une série de flacons contenant 25 mL de solution.

Les suspensions ont été agitées pendant différents temps de contact, à savoir 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 et 120 minutes, afin de suivre l'évolution du processus d'adsorption. Après chaque durée de contact, les solutions ont été centrifugées, puis la concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de 616 nm.

Chapitre II

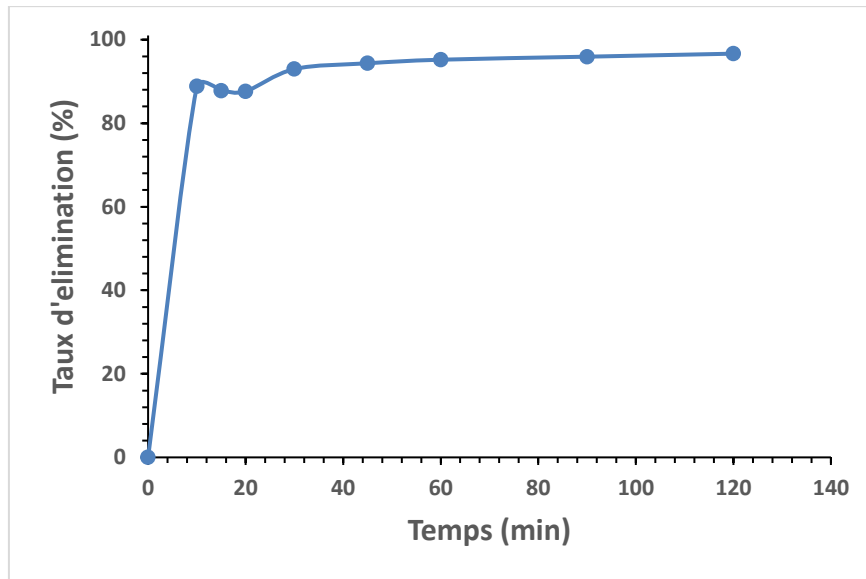


Figure II.6 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du vert de malachite.

D'après la figure III.6, la capacité d'adsorption du vert de malachite augmente progressivement avec le temps de contact. Cette augmentation se poursuit jusqu'à atteindre un palier à environ 45 minutes, correspondant à l'état d'équilibre du système, où les sites actifs du charbon actif sont progressivement saturés. Au-delà de cette durée, aucune variation significative de l'adsorption n'est observée, indiquant l'atteinte de l'équilibre adsorption-désorption. Par conséquent, le temps de contact optimal retenu pour la suite des expériences est de 45 minutes.

II.5. Isotherme d'adsorption de vert de malachite

Pour étudier les isothermes d'adsorption du vert de malachite sur le charbon actif, plusieurs solutions de concentrations initiales différentes ont été préparées. Tous les autres paramètres expérimentaux, notamment la masse de charbon actif, le pH ainsi que le temps de contact, ont été maintenus constants.

À l'issue des expériences, les solutions ont été centrifugées, puis la concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de 616 nm. La quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m \times 1000} \times V \quad (II.1)$$

Avec :

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

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

q_e : la quantité adsorbée (mg/g) ;

Chapitre II

V : volume d'adsorbat (mL).

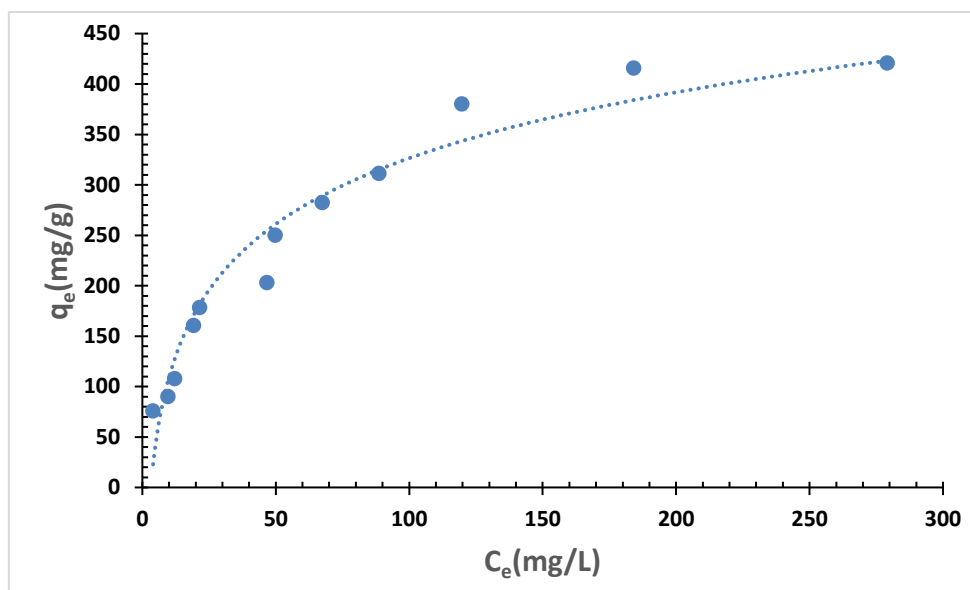


Figure II.7 : isotherme d'adsorption du vert de malachite.

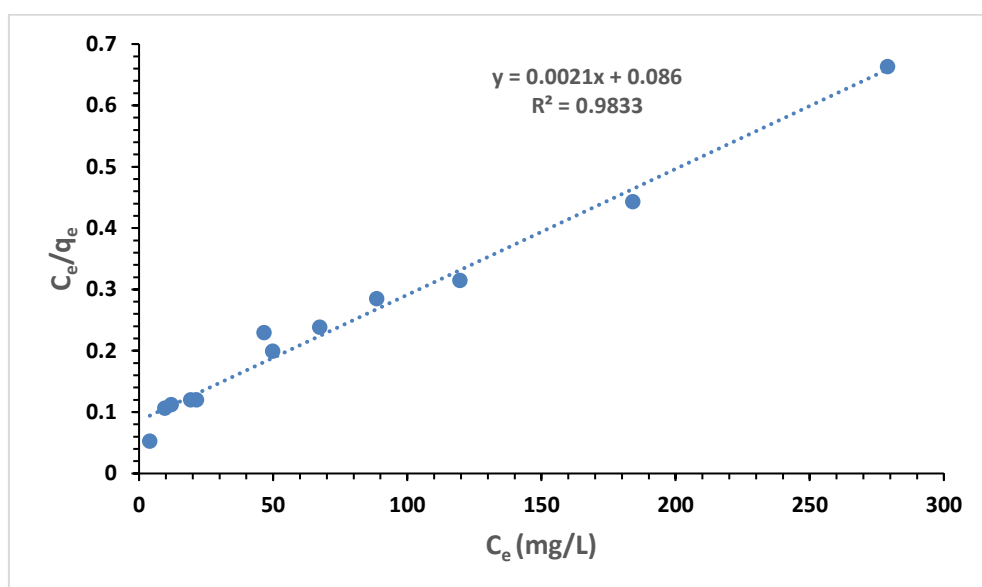


Figure II.8 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du vert de malachite.

Tableau II.1 : Paramètres des modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du vert de malachite.

Langmuir			Freundlich			Temkin		
b (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	$1/n$	K_F (mg/g)(mg/L) ⁿ	R^2	B_T (J/mol)	k_T (L/mg)	R^2
476,2	0,0244	0,9833	0,4552	38,718	0,9646	94,293	0,319	0,9483

Chapitre II

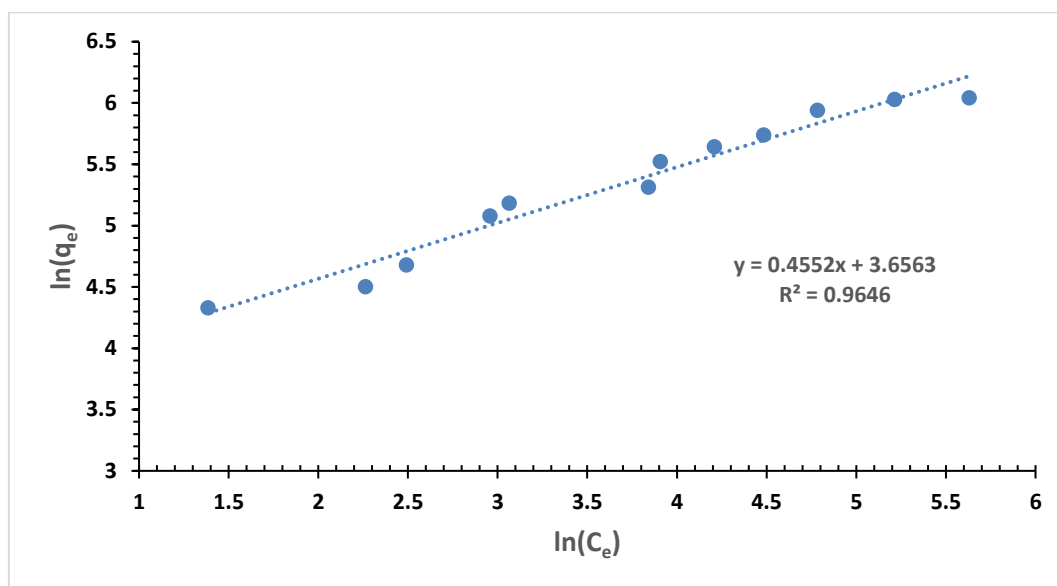


Figure II.9 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du vert de malachite.

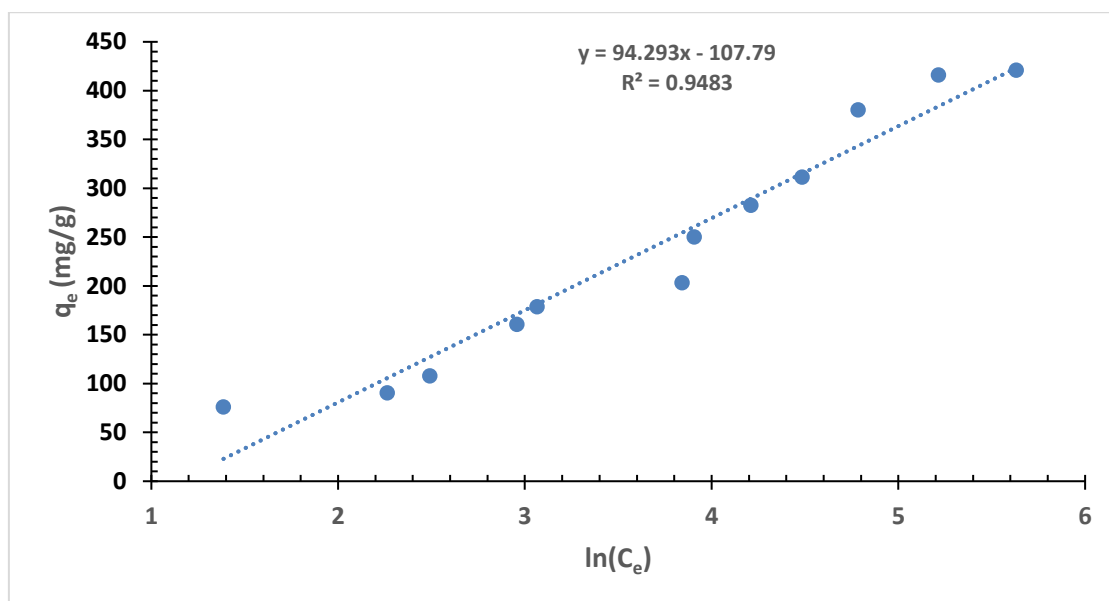


Figure II.10: Application du modèle de Temkin à l'adsorption du vert de malachite.

La courbe d'isotherme d'adsorption du vert de malachite (Figure II.7) montre une augmentation de la quantité de colorant adsorbé avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre. La partie initiale de l'isotherme présente une croissance progressive, suivie d'un palier correspondant à l'état d'équilibre atteint pour une concentration $C_e \approx 180 \text{ mg/L}$. D'après la Figure II.7, l'isotherme est de type L selon la classification de Giles (Figure I.2), ce qui indique une forte affinité entre le soluté et la surface de l'adsorbant. Ce comportement suggère une adsorption

Chapitre II

favorisée sur une surface relativement homogène comportant des sites actifs énergétiquement équivalents, sans interactions significatives entre les molécules adsorbées.

Les résultats présentés dans le Tableau II.1 montrent que le modèle de Langmuir fournit le meilleur ajustement des données expérimentales, avec un coefficient de détermination élevé ($R^2 = 0,9833$), comparativement aux autres modèles testés. La capacité maximale d'adsorption obtenue est de 476,2 mg/g, confirmant la forte performance du charbon actif étudié vis-à-vis du vert de malachite.

II.6. Cinétique d'adsorption du Vert de Malachite

L'étude de la cinétique d'adsorption du vert de malachite sur l'adsorbant à l'état brut a été réalisée en appliquant différents modèles cinétiques, notamment le modèle de pseudo-premier ordre (Lagergren) et le modèle du pseudo-second ordre.

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption, des expériences ont été menées dans des conditions opératoires fixes, à savoir une concentration initiale de 100 mg/L, un pH de 8 et une dose d'adsorbant de 1 g/L. Le temps de contact a été varié afin de suivre l'évolution de l'adsorption en fonction du temps.

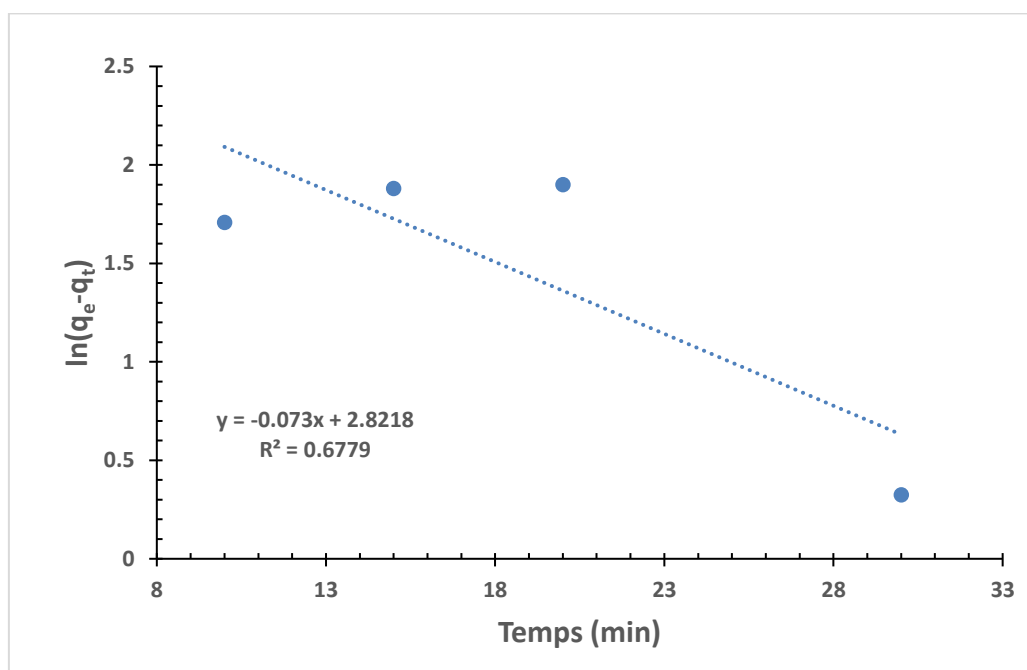


Figure II.11: Modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du vert de malachite.

Chapitre II

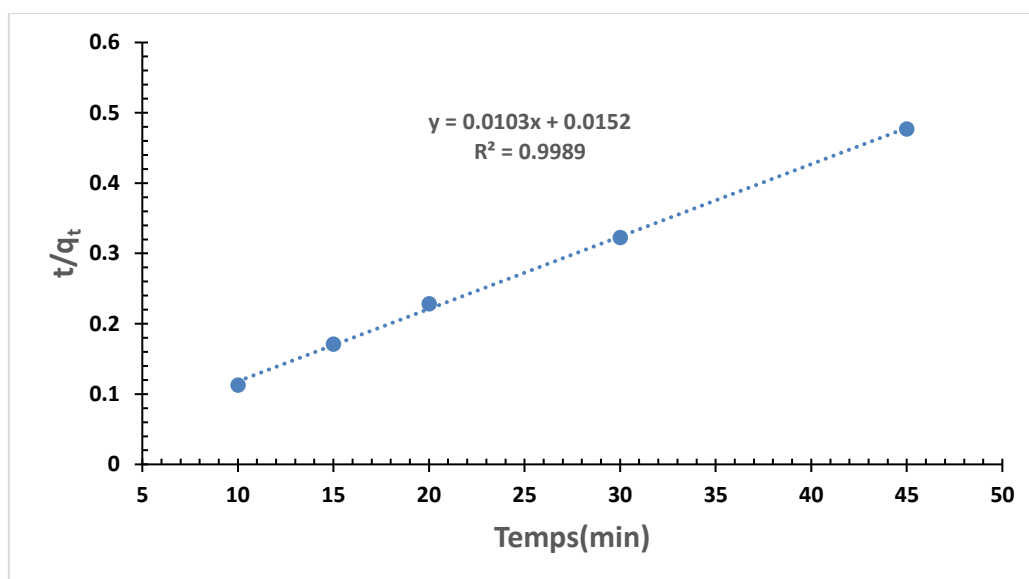


Figure II.12 : Modèle de pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du vert de malachite.

Tableau II.2. Les paramètres cinétiques d'adsorption du Vert de malachite par le charbon.

$q_e \text{ exp}$	Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
	$q_e \text{ cal}$	K_1	R^2	$q_e \text{ cal}$	k_2	R^2
	16,81	0,073	0,6779	97,09	0,007	0,9989

Les paramètres cinétiques des différents modèles appliqués à l'adsorption du vert de malachite sont regroupés dans le Tableau II.2.

Les résultats obtenus montrent que le modèle du pseudo-second ordre décrit le mieux la cinétique d'adsorption du vert de malachite sur le charbon actif, avec un coefficient de corrélation très élevé ($R^2 = 0,9989$). De plus, la valeur de la quantité d'adsorption calculée ($q_e \text{ cal}$) est proche de la valeur expérimentale ($q_e \text{ exp}$), ce qui confirme que le processus d'adsorption suit principalement une cinétique de pseudo-second ordre.

En revanche, le modèle du pseudo-premier ordre présente un coefficient de corrélation faible ($R^2 = 0,6779$), indiquant qu'il ne représente pas de manière satisfaisante le mécanisme d'adsorption étudié.

II.7. Effet de la température sur l'adsorption du vert de malachite

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du vert de malachite a été réalisée en utilisant des flacons contenant 25 mL de solution de concentration initiale 100 mg/L. Une masse de 0,025 g d'adsorbant a été ajoutée à chaque flacon, et le pH a été ajusté à 8.

Les échantillons ont été placés dans un bain-marie muni d'un thermostat afin de maintenir des températures contrôlées de 298, 303, 308 et 313 K. Chaque solution a été agitée pendant 45

Chapitre II

minutes, puis centrifugée. La concentration résiduelle du colorant a ensuite été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

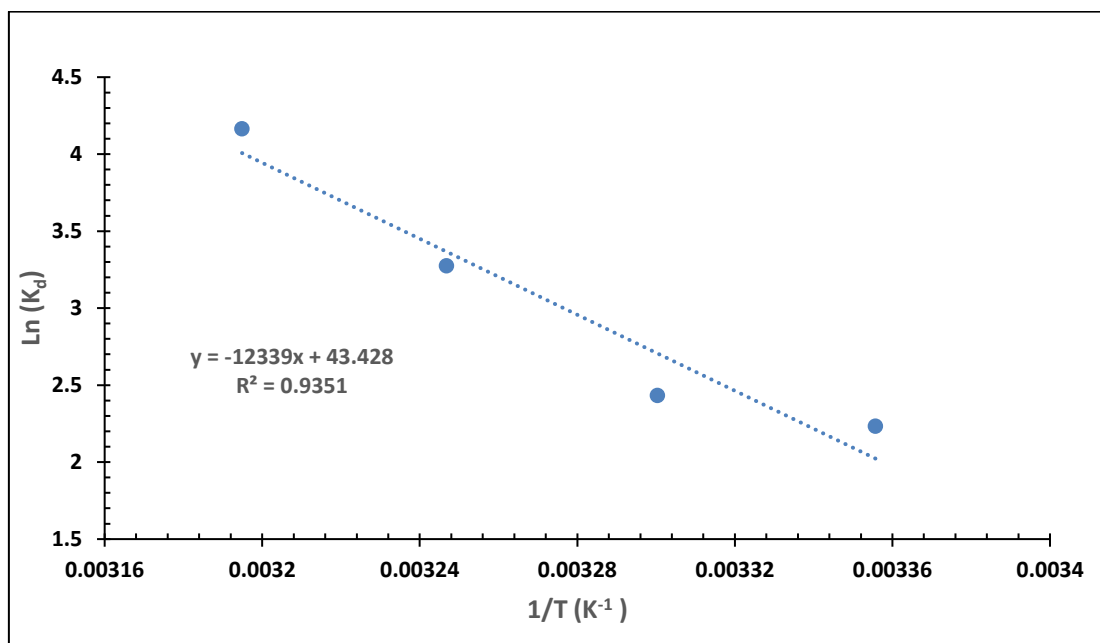


Figure II.13: Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de la température ($1/T$).

Tableau II.3: Paramètre thermodynamique d'adsorption du vert de malachite (100 mg/L).

ΔG (kJ/mol)				ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
298 K	303 K	308 K	313 K	102,59	361,07
-5,01	-6,81	-8,62	-10,42		

La valeur positive de l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ = 102,59$ kJ/mol) indique que le processus d'adsorption du vert de malachite sur le charbon actif est de nature endothermique. La valeur positive de l'entropie standard ($\Delta S^\circ = 361,07$ J/mol K) suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption. Par ailleurs, les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta G^\circ < 0$) confirment que le processus est spontané et thermodynamiquement favorable dans les conditions étudiées. Enfin, le coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,9351$) traduit un bon ajustement du modèle thermodynamique utilisé.

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans le but d'évaluer l'efficacité du charbon actif en tant qu'adsorbant pour l'élimination du vert de malachite, ainsi que de déterminer les conditions expérimentales optimales du procédé d'adsorption.

Les paramètres optimaux identifiés sont une dose d'adsorbant de 1 g/L, un pH égal à 8 et un temps de contact de 45 minutes.

Les résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide de modèles cinétiques et d'isothermes d'adsorption afin d'identifier les modèles les plus appropriés. Concernant l'isotherme, le modèle de Langmuir s'est avéré le plus adéquat, avec une capacité maximale d'adsorption de 476,19 mg/g. Pour la cinétique, le modèle du pseudo-second ordre a présenté le meilleur ajustement des données expérimentales.

Par ailleurs, l'étude thermodynamique a montré que les valeurs des paramètres (ΔG° , ΔH° et ΔS°) indiquent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique dans les conditions étudiées.

Références

- [1] World Health Organization (WHO), 2017. *Guidelines for drinking-water quality: first addendum to the fourth edition*.
- [2] UNESCO, 2023. *The United Nations World Water Development Report: Partnerships and Cooperation for Water*.
- [3] Robinson, T. et al., 2001. Remediation of dyes in textile effluent. *Water Research*.
- [4] Forgacs, E. et al., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewater. *Environment International*.
- [5] Srivastava, S. et al., 2004. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology*.
- [6] Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085.
- [7] Gupta, V.K., Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342.
- [8] Ahmed, M.J., Dhedan, S.K., 2012. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural waste-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, 317, 9–14.
- [9] Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press.
- [10] Abdellatif née Chennouf, Z. (2017). Préparation de charbon mésoporeux actif à base de polymères synthétiques et dérivés ligno-cellulosiques et application dans l'adsorption des polluants organiques. Thèse de Doctorat, Université Saad Dahlab Blida 1, Algérie.
- [11] Hameed, B.H., 2009. Adsorption of dyes using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*.
- [12] Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into adsorption mechanisms. *Chemical Engineering Journal*.
- [13] Hamouche, A., 2013. *Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par des adsorbants naturels*. Thèse de doctorat, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès.
- [14] Ouslimani, N., 2012. *Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites*. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès.
- [15] Barka, N., 2009. *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté*. Thèse de doctorat, Université d'Agadir.

- [16] Abid, O., 1987. *Adsorption par charbon actif de micropolluants organiques en solution aqueuse*. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [17] Khelifi, O., 2016. Étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur des noyaux de dattes algériennes. *Larhyss Journal*, 28, 135–148.
- [18] Ouissam, B., Meski, S., Hafit, K., 2024. Efficient adsorption of cationic and anionic dyes on Algerian natural phosphate. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 45, 1265–1280.
- [19] Soria, A., Katia, A., 2016. *Étude comparative de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif entre lit fluidisé et réacteur batch*. Mémoire de master.
- [20] AARFANE A, SALHI A, EL KRATI M, TAHIRI S, MONKADEM and all.(2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6) :1927-1939.
- [21] G.Feng, B. Zhou, R. Yuan, S. Luo, N. Gai, and H. Chen, "Influence of soil composition and environmental factors on the adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances: A review," *Science of The Total Environment*, vol. 925, p. 171785, 2024.
- [22] Desjardins, R., 1997. *Le traitement des eaux*. 3e éd., Éditions de l'École Polytechnique de Montréal.
- [23] Sedira, N., 2013. *Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes*. Mémoire de magister, Université de Souk-Ahras.
- [24] Zen, S., 2016. *Étude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est algérien : application à l'adsorption des colorants de tannerie*. Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 de Guelma.
- [25] Hamouche, A., 2013. *Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par des adsorbants naturels*. Thèse de doctorat, Université de Boumerdès.
- [26] Makhoukhi, B., 2008. *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.
- [27] Baccar, R., et al., 2013. Modeling of adsorption isotherm and kinetics of a tannery dye onto activated carbon prepared from an agricultural by-product. *Fuel Processing Technology*.
- [28] Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Kinetic model for lead(II) sorption onto peat. *Adsorption Science & Technology*, 16, 943–955.
- [29] Aksas, H., 2013. *Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par des adsorbants naturels*. Thèse de doctorat, Université de Boumerdès.

- [30] Mittal, A., Kaur, D., Malviya, A., Mittal, J., Gupta, V.K., 2009. Adsorption studies on the removal of phenol red dye from wastewater using waste materials as adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337, 345–351.
- [31] Brasquet, C., Oussy, J., Subrenat, E., Le Cloirec, P., 1996. Adsorption and selectivity of activated carbon fibres: application to organics. *Environmental Technology*, 17, 1245–1252.
- [32] Lu, J., 2005. *Étude comparative sur les charbons actifs*. ENGREF.
- [33] Wikipedia, 2026. *Charbon actif en poudre*. (à remplacer idéalement par une source scientifique).
- [34] Yahiaoui, N., 2012. *Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif*. Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.
- [35] Greanca, M., 2007. *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables*. Thèse de doctorat, INP Toulouse.
- [36] Wigmans, T., 1989. Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, 27(1), 13–22.
- [37] Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., 1988. *Active Carbon*. New York.
- [38] Mekibes, Z., 2021. *Fixation de polluants émergents par des supports ligno-cellulosiques*. Thèse de doctorat, Université de Mostaganem.
- [39] Yahiaoui, N., 2012. *Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif*. Mémoire de magister, Université de Tizi Ouzou.
- [40] Melghit, M., 2013. *Qualité physico-chimique, pollution organique et métallique des eaux de l'Oued Rhumel et des barrages Hammam Grouz et Beni Haroun*. Mémoire de magister, Université de Constantine.
- [41] Benzekri-Benallou, M., 2018. *Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé*. Thèse de doctorat, Université de Mostaganem.
- [42] Trevors, J.T., Saier, M.H., 2010. Regulation of pollution. *Water, Air, & Soil Pollution*, 205.
- [43] Srivastava, S., Sinha, R., Roy, D., 2004. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology*, 66, 319–329.