



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : GÉNIE DES PROCÉDÉS

Option: GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX

THÈME

Effet de la modification du charbon actif par nanoparticules d'oxydes métalliques sur l'élimination du vert de malachite : étude cinétique, isotherme et thermodynamique

Présenté par

1- Zatout Hadjira

2- Yahia Bey Rachida

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

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

Année Universitaire 2025/2026

Dédicaces

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

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

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

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

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

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



Remerciements

Tout d'abord, on tient à remercier le bon Dieu Tout-Puissant pour toutes les bénédictions dont ce travail fait partie.

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

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

Nos remerciements les plus sincères vont à Monsieur M. Benzekri Benallou, pour ses conseils avisés, sa disponibilité, et l'encadrement précieux qu'il nous a accordé tout au long de ce travail. Je tiens à exprimer notre profonde gratitude et reconnaissance envers mon encadrante Madame DOUARA Nadia pour sa patience, ses encouragements et surtout les conseils et sa présence précieuse durant l'élaboration de ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à ma co-encadrante Mademoiselle K. KHALILI pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail et pour avoir accepté de nous aider.

Je remercie Madame MEKIBES Zohra, la présidente de jury, pour avoir accepté de présider ce jury.

Un remerciement plus particulier à tous nos enseignants de département de génie des procédés FST de l'Université Abd El Hamid Ibn Badis.

Enfin, grand merci à mes familles respectives et mes amis qui nous ont aidés. Je profite de l'occasion pour remercier tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

ملخص

تتناول هذه الدراسة إزالة صبغة أخضر المالاكيت من المحاليل المائية بواسطة عملية الامتزاز باستخدام مادتين مازتين: الفحم النشط غير المعدل (CA) والفحم النشط المعدل بأكاسيد معدنية (CA-M). تمت دراسة تأثير عدة عوامل تشغيلية على أداء الامتزاز، بما في ذلك جرعة المادة المازة، والرقم الهيدروجيني للمحلول (pH)، وزمن التلامس، والتركيز الابتدائي للصبغة، ودرجة الحرارة.

أظهرت النتائج التجريبية أن الظروف المثلى للامتزاز تختلف حسب طبيعة المادة المازة. بالنسبة للفحم النشط المعدل (CA-M)، تم الحصول على أفضل أداء عند جرعة مقدارها 1 غ/لتر ودرجة حموضة $pH = 10$ ، بينما بالنسبة للفحم النشط غير المعدل (CA)، تحققت الظروف المثلى عند جرعة 0.8 غ/لتر و $pH = 8$. وقد تم الوصول إلى حالة التوازن بعد 45 دقيقة لكلا المادتين المازتين. كما بلغت السعة القصوى للامتزاز 500 ملغ/غ للفحم النشط المعدل (CA-M) و 333.3 ملغ/غ للفحم النشط غير المعدل (CA)، مما يبرز التحسن الملحوظ في كفاءة الامتزاز بعد التعديل بأكاسيد المعادن.

أظهرت دراسة متساويات الامتزاز أن نموذج لانغمير هو الأكثر ملاءمة لوصف سلوك النظام المدروس، مما يشير إلى حدوث امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس. كما بينت الدراسة الحركية أن نموذج المرتبة الثانية الزائفة هو الأكثر توافقاً مع النتائج التجريبية. بالإضافة إلى ذلك، أكدت الدراسة الترموديناميكية الطبيعة التلقائية لعملية الامتزاز، حيث تبين أن العملية طاردة للحرارة بالنسبة للفحم النشط المعدل (CA-M) وماصة للحرارة بالنسبة للفحم النشط غير المعدل (CA).

الكلمات المفتاحية: الفحم النشط، الفحم النشط المعدل، أخضر المالاكيت، معالجة مياه الصرف الصحي، العملية الدفعية (النظام الدفعي).

Résumé

Cette étude porte sur l'élimination du vert de malachite à partir de solutions aqueuses par adsorption sur deux matériaux adsorbants : un charbon actif non modifié (CA) et un charbon actif modifié par des oxydes métalliques (CA-M). L'influence de plusieurs paramètres opératoires sur les performances d'adsorption a été étudiée, notamment la dose d'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact, la concentration initiale du colorant et la température.

Les résultats expérimentaux ont montré que les conditions optimales d'adsorption diffèrent selon la nature de l'adsorbant. Pour le charbon actif modifié (CA-M), les meilleures performances ont été obtenues avec une dose adsorbante de 1 g L^{-1} à $pH = 10$, tandis que pour le charbon actif non modifié (CA), les conditions optimales correspondent à une dose de $0,8 \text{ g L}^{-1}$ et un $pH = 8$. Le temps d'équilibre a été atteint après 45 min pour les deux matériaux. Les capacités maximales d'adsorption obtenues étaient respectivement de 500 mg g^{-1} pour le CA-M et de $333,3 \text{ mg g}^{-1}$ pour le CA, mettant en évidence l'amélioration significative des performances adsorbantes après modification par les oxydes métalliques.

L'étude des isothermes d'adsorption a révélé que le modèle de Langmuir décrit le mieux le comportement du système étudié, indiquant une adsorption en monocouche sur une surface homogène. L'analyse cinétique a montré que le modèle du pseudo-second ordre fournit le meilleur ajustement aux données expérimentales. Par ailleurs, l'étude thermodynamique a confirmé le caractère spontané du procédé d'adsorption, qui s'est révélé exothermique pour le CA-M et endothermique pour le CA.

Mots-clés : Adsorption, charbon actif, Charbon Actif modifié, Vert de Malachite, Traitement des Eaux, Procédé Batch.

Abstract

This study investigates the removal of malachite green from aqueous solutions through adsorption using two adsorbent materials: unmodified activated carbon (AC) and activated carbon modified with metal oxides (AC-M). The influence of several operating parameters on adsorption performance was examined, including adsorbent dosage, solution pH, contact time, initial dye concentration, and temperature.

The experimental results showed that the optimum adsorption conditions varied depending on the type of adsorbent. For the modified activated carbon (AC-M), the highest adsorption performance was achieved at an adsorbent dosage of 1 gL⁻¹ and pH = 10, whereas for the unmodified activated carbon (AC), the optimum conditions were obtained at a dosage of 0.8 gL⁻¹ and pH = 8. Equilibrium was reached after 45 min for both adsorbents. The maximum adsorption capacities were found to be 500 mg g⁻¹ for AC-M and 333.3 mg g⁻¹ for AC, highlighting the significant enhancement in adsorption performance after modification with metal oxides.

Adsorption isotherm analysis revealed that the Langmuir model provided the best fit for the experimental data, suggesting monolayer adsorption on a homogeneous surface. Kinetic studies indicated that the pseudo-second-order model was the most suitable for describing the adsorption process. Furthermore, thermodynamic analysis confirmed the spontaneous nature of the adsorption process, which was found to be exothermic for AC-M and endothermic for AC.

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, M-Activated Carbon, Malachite Green, Wastewater Treatment, Batch Process

Table des matières

Dédicaces	I
Remerciements	II
ملخص.....	III
Résumé.....	III
Abstract	IV
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
Chapitre I. Adsorption	3
I.1. Généralités	3
I.2. Définition.....	3
I.3. Les types d'adsorption.....	3
I.4. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption.....	4
I.5. Le mécanisme d'adsorption.....	5
I.6. Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption.....	5
I.7. La cinétique d'adsorption	7
I.8. Thermodynamique d'adsorption.....	8
Chapitre II. Charbon actif et colorant	10
II.1. Charbon actif	10
II.1.2. Caractéristique du charbon actif.....	10
II.1.3. Différents types de charbon actif.....	10
II.2. Colorants	13
II.2.1. Types des colorants	14
II.2.3. Classification des colorants	14
II.2.4. Toxicité des colorants.....	15
II.2.5. Utilisations et applications des colorants	15
III.1. Vert de malachite.....	17
III.1.1. Utilisations de vert de malachite	18
III.1.2. Toxicité de vert de malachite	18
III.2. Matériels et méthodes expérimentales	18
III.2.1. Matériels	18
II.2.2. Préparation de solution du vert de malachite	19
III.2.3. Courbe d'étalonnage.	20

III.3. Étude des paramètres d'adsorption.....	20
III.3.1. Effet de dose	21
III.3.2. Effet du pH.....	22
III.3.3. Effet du temps	23
III.3.4. Isotherme d'adsorption	24
III.4. Thermodynamique	27
III.5. Étude de cinétique d'adsorption.....	28
Conclusion.....	31
Références	32

Liste des figures

Figure I.1: phénomène d'adsorption.	4
Figure I.2: Schéma du mécanisme d'adsorption.	5
Figure II.1: Présentation du charbon actif.	10
Figure II.2 : Charbon actif sous forme extrudée.	11
Figure II.3 : Charbon actif en poudre (CAP).	12
Figure II.4 : Charbon actif en grains (CAG).	13
Figure II.5: Les colorants.	13
Figure III.1: Spectrophotomètre UV visible.	19
Figure III.2: vert de malachite.	19
Figure III.3: courbe d'étalonnage du vert de malachite	20
Figure III.4: Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du vert de malachite par les deux adsorbants étudiés	22
Figure III.5 : Effet du pH sur l'élimination du vert de malachite par les deux adsorbants	22
Figure III.6: Évolution du taux d'élimination du vert de malachite en fonction du temps pour les deux adsorbants étudiés	24
Figure III.7: Isotherme d'adsorption du vert de malachite selon le modèle de Langmuir pour les deux adsorbants étudiés	25
Figure III.8: Isotherme d'adsorption du vert de malachite selon le modèle de Freundlich pour les deux adsorbants étudiés	26
Figure III.9: Isotherme d'adsorption du vert de malachite selon le modèle de Temkin pour les deux adsorbants étudiés.	26
Figure III.10 : Évolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1000/T)$ pour l'adsorption de vert de malachite par deux adsorbants.	28
Figure III.11 : Cinétique d'adsorption du vert de malachite selon le modèle de pseudo-premier ordre.	29
Figure III.12 : Cinétique d'adsorption de vert de malachite de pseudo de deuxième ordre. ...	30

Liste des Tableaux

Tableau II.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.	15
Tableau II.2 : Classification des colorants.	15
Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques du Vert de malachite.	17
Tableau III.2: Résultats des modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin appliqués à l'adsorption du vert de malachite.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau III.3: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de vert de malachite par deux adsorbants.	28
Tableau III.4: Résultats des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour l'adsorption du vert de malachite.	30

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La croissance continue des activités industrielles ainsi que le développement de secteurs tels que le textile, l'imprimerie et la pharmacie ont entraîné une augmentation importante des rejets d'eaux usées contenant divers polluants organiques et inorganiques. Parmi ces contaminants, les colorants synthétiques représentent une catégorie particulièrement préoccupante en raison de leur forte stabilité chimique, de leur faible biodégradabilité et de leurs effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine [1]. Par conséquent, le traitement efficace des eaux contaminées constitue aujourd'hui un enjeu environnemental majeur.

Parmi les différentes techniques utilisées pour l'élimination des polluants, l'adsorption apparaît comme l'une des méthodes les plus performantes grâce à sa simplicité de mise en œuvre, sa rentabilité économique ainsi que sa grande efficacité dans l'élimination d'un large éventail de substances polluantes [2]. L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface au cours duquel des molécules présentes dans une phase liquide ou gazeuse se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant [3].

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés dans le traitement des eaux usées en raison de ses propriétés remarquables, notamment sa grande surface spécifique, sa porosité développée et la présence de nombreux sites actifs à sa surface [4]. Toutefois, malgré ses excellentes performances, certaines limitations liées à la capacité d'adsorption ou à la sélectivité vis-à-vis de certains polluants ont conduit au développement de différentes méthodes de modification visant à améliorer ses propriétés physico-chimiques [5]. Parmi ces approches, la modification par des nanoparticules d'oxydes métalliques suscite un intérêt croissant, en raison de l'amélioration significative des propriétés de surface et de l'augmentation des interactions entre l'adsorbant et les molécules polluantes [6].

Le vert de malachite est un colorant cationique largement utilisé dans plusieurs domaines industriels, notamment l'industrie textile et l'aquaculture [7]. Cependant, sa toxicité élevée, sa persistance dans l'environnement et ses effets potentiellement cancérogènes et mutagènes rendent indispensable son élimination avant le rejet des effluents dans le milieu naturel [8]. L'adsorption du vert de malachite sur charbon actif modifié représente ainsi une solution prometteuse pour le traitement des eaux contaminées.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption, ses mécanismes ainsi que les principaux paramètres influençant le procédé.
- Le deuxième chapitre est consacré au charbon actif, ainsi qu'à une étude bibliographique sur les colorants.
- Le troisième chapitre décrit les matériaux utilisés, le protocole expérimental adopté ainsi que la présentation et la discussion détaillée des résultats obtenus.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I. Adsorption

I.1. Généralités

L'adsorption est un phénomène physico-chimique caractérisé par une variation de concentration à l'interface entre deux phases non miscibles. Ce processus de surface se distingue clairement de l'absorption, qui affecte le volume entier d'une phase [9]. Lors de l'adsorption, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), dénommées adsorbat, se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant. Ainsi, tout atome ou molécule approchant une surface subit une attraction pouvant mener à la formation d'une liaison avec celle-ci [10].

On distingue cinq types d'interfaces selon la nature des phases en présence : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide et solide/solide. Pour chaque type, il convient de différencier les cas où les phases sont pures de ceux où elles forment des mélanges.

I.2. Définition

Le terme « adsorption », d'origine latine, désigne un phénomène de surface [11] par lequel des molécules issues d'une phase gazeuse ou liquide, appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide, dit adsorbant. La notion de surface englobe l'ensemble de la surface du solide : elle correspond à la surface géométrique dans le cas des solides non poreux, à laquelle s'ajoute, pour les matériaux poreux, la surface interne des pores accessible aux molécules [12].

L'adsorption est généralement un processus réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, est étroitement lié au mécanisme d'adsorption [13].

I.3. Les types d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption peuvent être classés en deux catégories principales, à savoir l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption), selon la nature des interactions établies entre l'adsorbant et l'adsorbat.

I.3.1. L'adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène spontané et de nature exothermique. L'équilibre est déplacé en faveur de l'adsorption à basse température. Les interactions impliquées sont principalement de faible intensité, telles que les forces de Van der

Partie Théorique

Waals, les interactions polaires induites par le champ électrique à la surface de l'adsorbant, ainsi que les liaisons hydrogène associées à la présence de certains groupements fonctionnels à la surface.

Le phénomène d'adsorption est donné par le schéma simplifié sur la figure ci-dessous :

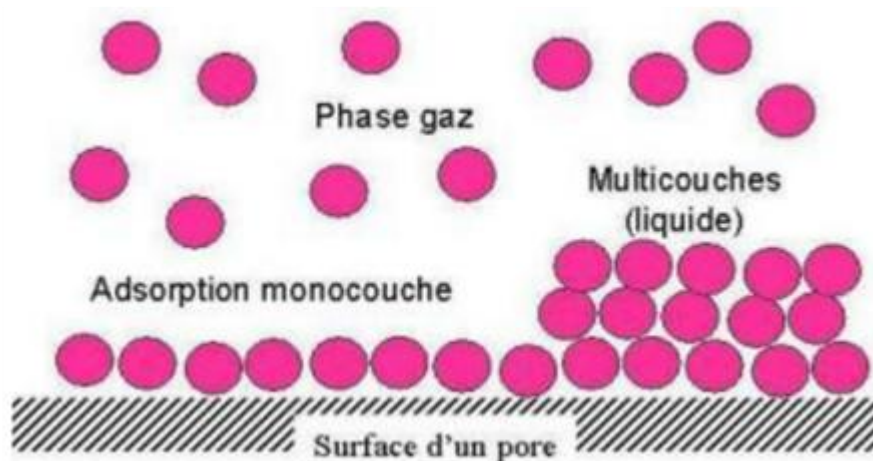


Figure I.1:phénomène d'adsorption.

I.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption correspond à une véritable réaction chimique au cours de laquelle les molécules adsorbées sont fortement liées à la surface du solide. Les énergies d'interaction mises en jeu sont relativement élevées, généralement comprises entre 40 et 400 kJmol⁻¹[14].

I.4. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

Le processus d'adsorption est influencé par plusieurs paramètres physico-chimiques liés à la nature de l'adsorbant, de l'adsorbat ainsi qu'aux conditions opératoires du milieu. Parmi les principaux facteurs influençant l'efficacité de l'adsorption, on peut citer :

- Le pH de la solution ;
- La température ;
- Le temps de contact ;
- La concentration initiale de l'adsorbat ;
- La dose d'adsorbant utilisée ;
- La surface spécifique de l'adsorbant ;
- La porosité de l'adsorbant ;
- La nature des groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant ;

Partie Théorique

- La nature de l'adsorbat et de l'adsorbant ;
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel.

I.5. Le mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption constitue un phénomène de transfert de matière entre une phase fluide, appelée adsorbat, et une phase solide, désignée sous le terme d'adsorbant. Il s'effectue généralement en plusieurs étapes successives. Lors de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière s'opère de la phase liquide vers les sites actifs de l'adsorbant selon les étapes suivantes [15] :

- Diffusion de l'adsorbat depuis la phase liquide vers la région située au voisinage immédiat de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extragranulaire, correspondant au transfert du soluté à travers le film liquide jusqu'à la surface des grains ;
- Diffusion intragranulaire, impliquant la migration de la matière au sein de la structure poreuse des particules vers les sites actifs.

L'interaction d'adsorption du colorant avec les sites actifs se traduit par sa fixation à la surface de l'adsorbant. Une fois adsorbée, la molécule est généralement considérée comme immobilisée.

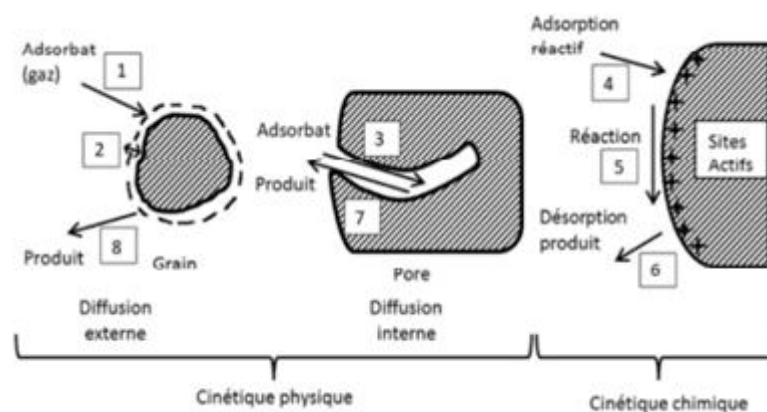


Figure I.2: Schéma du mécanisme d'adsorption.

I.6. Modélisation mathématique des isothermes d'adsorption

La modélisation mathématique des isothermes d'adsorption permet de décrire la relation entre la quantité adsorbée et la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. Elle

Partie Théorique

aide à comprendre le mécanisme d'adsorption et à évaluer les performances de l'adsorbant. Les modèles les plus utilisés sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin.

I.6.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse d'une surface homogène comportant des sites d'adsorption équivalents énergétiquement, ce qui conduit à la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant [16]. Ce modèle est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimique. L'équation de Langmuir s'exprime comme suit :

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

Où :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mgg^{-1}) ;

q_m : capacité maximale d'adsorption par gramme d'adsorbant, correspondant à une monocouche (mgg^{-1}) ;

K_L : constante de Langmuir liée à l'affinité de l'adsorbant (Lmg^{-1}) ;

C_e : concentration en soluté à l'équilibre (mgL^{-1}).

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

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

La courbe représentant (C_e/q_e) en fonction de C_e est une droite dont la pente est égale à $(1/b)$ et l'ordonnée à l'origine vaut $(1/(K_L \times b))$ [17].

I.6.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique couramment utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il permet de représenter un processus d'adsorption se déroulant en multicouches. Ce modèle est particulièrement adapté à l'étude des phénomènes d'adsorption de nature physique. L'équation de l'isotherme de Freundlich s'écrit comme suit :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (3)$$

Où :

K_F et n sont les constantes du modèle de Freundlich ;

Partie Théorique

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

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

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

Avec :

K_F : constante de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$], représentant le pouvoir adsorbant du solide ; une augmentation de K_F reflète une meilleure capacité d'adsorption.

$1/n$: indicateur de l'intensité ou de la favorabilité de l'adsorption. Où reflète l'intensité de l'adsorption ou l'hétérogénéité de la surface [18].

I.6.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle suppose que la chaleur d'adsorption diminue avec l'augmentation de la surface couverte. Ce modèle est utilisé pour décrire des systèmes d'adsorption où l'énergie n'est pas constante. L'expression mathématique de l'isotherme de Temkin est donnée par :

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

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

$$q_e = B_T \ln (K_T) + B_T \ln (C_e) \quad (6)$$

$$B_T = \frac{R \times T}{b_T} \quad (7)$$

Où :

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ;

T : Température absolue (K) ;

K_T : Constante d'équilibre associée à l'énergie de liaison maximale (L mg^{-1}) ;

B_T : constante en lien avec la chaleur d'adsorption ;

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

Où est une constante liée à la chaleur d'adsorption, la constante d'équilibre de Temkin, et la concentration à l'équilibre [19].

I.7. La cinétique d'adsorption

Partie Théorique

Plusieurs modèles cinétiques ont été développés afin d'analyser le mécanisme d'adsorption et d'identifier l'étape limitante du processus. Dans le cadre de cette étude, les modèles retenus sont les suivants:

I.7.1. Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation de Lagergren [20] constitue une expression cinétique de pseudo-premier ordre décrivant le phénomène d'adsorption dans un système liquide-solide. Elle peut être formulée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Où:

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1});

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre ;

L'intégration de l'équation (8) nous donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (9)$$

I.7.2. Modèle de la cinétique du pseudo-deuxième ordre

Le modèle du pseudo-deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Où :

K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{gmol}^{-1}\text{min}^{-1}$)

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

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

L'intégration de l'équation (10) nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e ainsi que la constante de vitesse k_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la représentation de t/q_e en fonction du temps t [18].

I.8. Thermodynamique d'adsorption

Tout processus d'adsorption s'accompagne d'un échange de chaleur, pouvant être exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). Le principal critère permettant de

Partie Théorique

distinguer la chimisorption de la physisorption est l'enthalpie d'adsorption (ΔH), déterminée à partir de l'équation de Gibbs–Helmholtz [21].

$$\Delta G^\circ = -R \times T \ln (K_d) \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \quad (13)$$

$$\ln (K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \quad 1000 \quad (15)$$

Ou :

ΔG° : l'enthalpie libre (Jmol^{-1}) ;

K_d : constante d'équilibre ;

ΔH° : L'enthalpie (J mol^{-1}) ;

T : Température absolue (K) ;

ΔS° : L'entropie ($\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ;

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ;

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mgL^{-1}) ;

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mgL^{-1}).

Chapitre II. Charbon actif et colorant

II.1. Charbon actif

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés à l'échelle industrielle en raison de ses excellentes propriétés d'adsorption. Il peut être produit à partir de différentes matières riches en carbone, telles que le bois, le charbon, les coques de noix de coco ou certains résidus pétroliers, par un procédé de carbonisation suivi d'une étape d'activation contrôlée.

Sur le plan structural, il est constitué de microcristaux de graphite disposés de manière désordonnée, ce qui lui confère une structure poreuse développée. Grâce à ces caractéristiques, le charbon actif est largement utilisé dans divers domaines, notamment la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration, la purification des eaux ainsi que l'élimination des odeurs [22].



Figure II.1: Présentation du charbon actif.

II.1.2. Caractéristique du charbon actif

Le charbon actif est caractérisé par plusieurs paramètres physico-chimiques permettant d'évaluer ses performances et de définir ses domaines d'application [23]. Parmi les principaux, on cite :

- Le volume poreux et la taille des pores ;

Partie Théorique

- La surface spécifique ;
- La taille des grains ;
- La dureté ;
- La densité ;
- L'indice d'iode ;
- La teneur en cendres.

II.1.3. Différents types de charbon actif

Le charbon actif existe sous plusieurs formes, en fonction de sa granulométrie et de son mode d'utilisation :

- Charbon actif extrudé (CAE) ;
- Charbon actif en poudre (CAP) ;
- Charbon actif granulaire (CAG).

Ces différentes formes permettent d'adapter le matériau aux conditions opératoires et aux applications ciblées.

II.1.3.1. Le charbon actif extrudé (CAE)

Le charbon actif extrudé (CAE), présenté à la figure II.3, se présente sous forme de cylindres dont le diamètre varie généralement entre 0,8 et 5 mm. Il est principalement utilisé pour les applications en phase gazeuse, en raison de sa faible perte de charge, de sa bonne résistance mécanique ainsi que de sa faible production de poussières [24].



Figure II.2 :Charbon actif sous forme extrudée.

Partie Théorique

II.1.3.2. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre (CAP) est principalement utilisé pour le traitement des eaux afin d'éliminer les polluants organiques, les odeurs et les colorants.

Il est directement ajouté dans l'eau, souvent en combinaison avec les réactifs de coagulation/floculation. Les impuretés sont ensuite retenues dans les floccs formés, puis éliminées par décantation ou filtration.

Cette technique est largement utilisée dans le traitement des eaux usées et la production d'eau potable.



Figure II.3 :Charbon actif en poudre (CAP).

II.1.3.3. Charbon actif en grain (CAG)

Le charbon actif en grain (CAG) est principalement utilisé pour l'adsorption des gaz et des vapeurs, grâce à sa surface interne développée et à sa structure poreuse. Ses particules, généralement supérieures à 1 mm, lui permettent d'être utilisé en lit fixe dans les procédés de traitement de l'eau et de l'air.

Il est largement employé dans le traitement de l'eau potable pour l'élimination des polluants organiques tels que les pesticides, les herbicides, les solvants et les composés organiques volatils [25]. Il contribue également à réduire les mauvaises odeurs et les goûts indésirables dans l'eau.



Figure II.4 :Charbon actif en grains(CAG).

II.2. Colorants

Un colorant est une substance apte à se fixer sur un substrat et à lui conférer une coloration durable. Il se caractérise par sa capacité à absorber les radiations lumineuses dans le domaine du visible, généralement compris entre 380 et 750 nm [26].



Figure II.5: Les colorants.

Partie Théorique

II.2.1. Types des colorants

➤ Colorants naturels

Les colorants naturels sont largement présents dans la nature, notamment chez les plantes, les micro-organismes ainsi que dans l'organisme animal. Actuellement, ils sont de plus en plus utilisés dans les industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques, en raison des réglementations plus strictes encadrant ces secteurs [27].

➤ Colorants synthétiques

Un colorant, au sens strict, est une substance caractérisée par des propriétés spécifiques et distinctes les unes des autres. Les principaux groupes chromophores ainsi que les auxochromes sont présentés dans le tableau II.1[28].

Tableau II.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores		Groupes auxochromes	
-N=N-	Azo	-OR	Alkoxy
>C=O	Carbonyle	-NH ₂	Amino
-NO ₂	Nitro	-N(CH ₃) ₂	
Diméthylamino			
-N=O	Nitroso	-OH	Hydroxyle

II.2.3. Classification des colorants

La classification des colorants peut être établie soit en fonction de leur structure chimique (classification chimique), soit selon leur domaine d'application (classification tinctoriale), comme présenté dans le tableau ci-dessous[29].

Partie Théorique

Tableau II.2 :Classification des colorants.

Classification chimique	Classification tinctoriale
• Elle comprend plusieurs familles principales. • Les colorants anthraquinoniques. • Les colorants indigotines. • Les colorants xanthines. • Les colorants phtalocyanines. • Les colorants nitrés et nitrosés	• Le classement tinctorial dépend du domaine d'application du colorant. • Il indique sa solubilité, son affinité pour les fibres et son mode de fixation. • La liaison colorant–substrat peut être ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente. • Principales catégories : acides, basiques, cuves, directs, mordants et réactifs.

II.2.4. Toxicité des colorants

Les colorants peuvent être détectés dans l'eau même à de très faibles concentrations (inférieures à 1 mg L⁻¹). Leur présence dans les effluents industriels constitue une source importante de pollution environnementale. Le rejet de ces eaux usées dans les milieux aquatiques peut provoquer des phénomènes d'eutrophisation et altérer la qualité esthétique de l'eau.

Par ailleurs, certains colorants présentent des effets nocifs sur la santé humaine, notamment :

- Des irritations cutanées et des dermites (eczéma, ulcérations) ;
- Des réactions allergiques et des troubles respiratoires, tels que l'asthme ;
- Des effets cancérogènes pouvant favoriser l'apparition de tumeurs, notamment au niveau de l'appareil urinaire [29].

II.2.5. Utilisations et applications des colorants

Les colorants sont largement utilisés dans plusieurs secteurs industriels, notamment :

- L'industrie textile
- L'industrie des matières plastiques
- L'industrie des peintures
- L'industrie pharmaceutique

Partie Théorique

- L'industrie agroalimentaire
- L'industrie papetière

Dans cette étude, le colorant choisi est le vert de malachite, en raison de sa disponibilité et de sa bonne solubilité dans l'eau [29].

Chapitre III :Partie Expérimentale

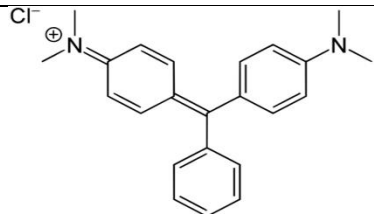
Dans ce travail, une étude sera réalisée afin d'examiner l'influence des principaux paramètres physico-chimiques, notamment le temps de contact, la dose d'adsorbant (Mg-CA et CA), la température, la concentration initiale du colorant ainsi que le pH de la solution, sur l'efficacité de l'élimination du vert de malachite par adsorption.

III.1. Vert de malachite

Le vert de malachite (VM) est un composé organique synthétique appartenant à la famille des triphénylméthanes. Il s'agit d'un colorant cationique se présentant sous la forme d'une poudre verte, de formule moléculaire $C_{23}H_{25}ClN_2$. Son appellation provient du minéral carbonate appelé malachite, et il est également connu sous les noms de vert d'aniline ou vert de diamant B [30].

Grâce à la stabilité de sa structure moléculaire, le vert de malachite est souvent utilisé comme modèle de polluant organique dans les études de traitement des eaux. Il est largement employé dans plusieurs domaines, notamment comme colorant dans l'industrie chimique, comme réactif de laboratoire ainsi que comme agent antifongique en aquaculture. Les principales propriétés physico-chimiques du vert de malachite sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques du Vert de malachite [31].

Apparence	Cristaux vert foncé
Couleur	vert
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse molaire (g mol)	364,91
Structure chimique	
PKa	10
λ_{max} (nm)	616

Chapitre III :Partie Expérimentale

III.1.1. Utilisations de vert de malachite

Le vert de malachite est un colorant largement utilisé dans plusieurs domaines industriels et scientifiques. Ses principales applications sont :

- Utilisation comme pigment et colorant dans différentes applications industrielles ;
- Emploi comme réactif chimique en laboratoire ;
- Utilisation comme additif colorant ;
- Activité antimicrobienne contre certains champignons et bactéries ;
- Utilisation en aquaculture pour le traitement des infections fongiques, bactériennes et protozoaires chez les poissons ;
- Traitement de certaines maladies parasitaires affectant les espèces aquatiques.

III.1.2. Toxicité de vert de malachite

Le vert de malachite présente plusieurs effets nocifs sur l'environnement et la santé humaine. Parmi les principaux risques associés à ce colorant :

- Les produits issus de sa dégradation peuvent être toxiques et présenter des effets cancérogènes, mutagènes ou tératogènes ;
- La présence de nitrates et de phosphates dans les rejets favorise l'eutrophisation des milieux aquatiques ;
- Les effluents riches en matières organiques provoquent une diminution de l'oxygène dissous, perturbant ainsi les écosystèmes aquatiques et la qualité de l'eau.

III.2. Matériels et méthodes expérimentales

III.2.1. Matériels

➤ Erlenmeyer ; Barreaux magnétiques ; Chronomètre ; Thermomètre ; Pipette graduée ;Spatule ;Fiole jaugée ;Balance analytique ; pH-mètre ; Étuve ; Spectrophotomètre UV/VIS;Agitateur;Centrifugeuse.

Chapitre III :Partie Expérimentale

❖ Principe de la spectrophotométrie UV/Visible

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



Figure III.1: Spectrophotomètre UV visible.

III.2.2. Préparation de solution du vert de malachite

La solution mère de vert de malachite a été préparée en dissolvant 1 g de colorant dans une fiole jaugée de 1000 mL, à l'aide d'une balance analytique. Le volume a ensuite été complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, ce qui correspond à une concentration de 1000 mg L^{-1} .

À partir de cette solution mère, toutes les solutions utilisées dans les différents essais expérimentaux ont été préparées par dilution.

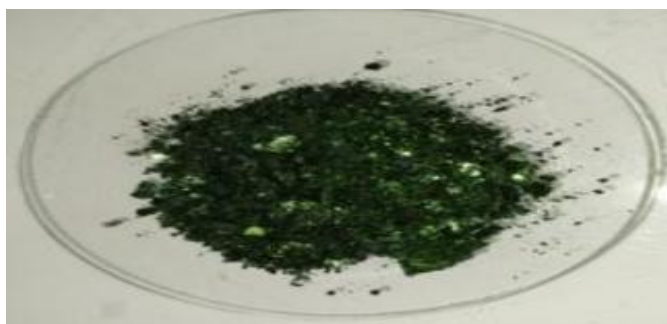


Figure III.2:vert de malachite.

Chapitre III :Partie Expérimentale

III.2.3. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du vert de malachite (VM) a été réalisée à partir d'une solution mère de concentration $C_{\text{mer}}=1000 \text{ mg L}^{-1}$. Une gamme de solutions étalons a ensuite été préparée par dilution successive, avec des concentrations comprises entre 1 et 8 mg L^{-1} . Les absorbances de ces solutions ont été mesurées par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde de 616 nm, permettant ainsi l'établissement de la courbe d'étalonnage utilisée pour la détermination des concentrations en vert de malachite.

En se basant sur les absorbances du vert de malachite (VM) mesurées à différentes concentrations et à la longueur d'onde de 616 nm, la courbe d'étalonnage a été établie, comme présenté sur la figure II.3. Les résultats obtenus mettent en évidence une très bonne linéarité, avec un coefficient de corrélation $R^2=0,9997$, traduisant une excellente qualité d'ajustement. La relation linéaire correspondant au vert de malachite est exprimée par l'équation suivante : **Abs = 0,1548×C.**

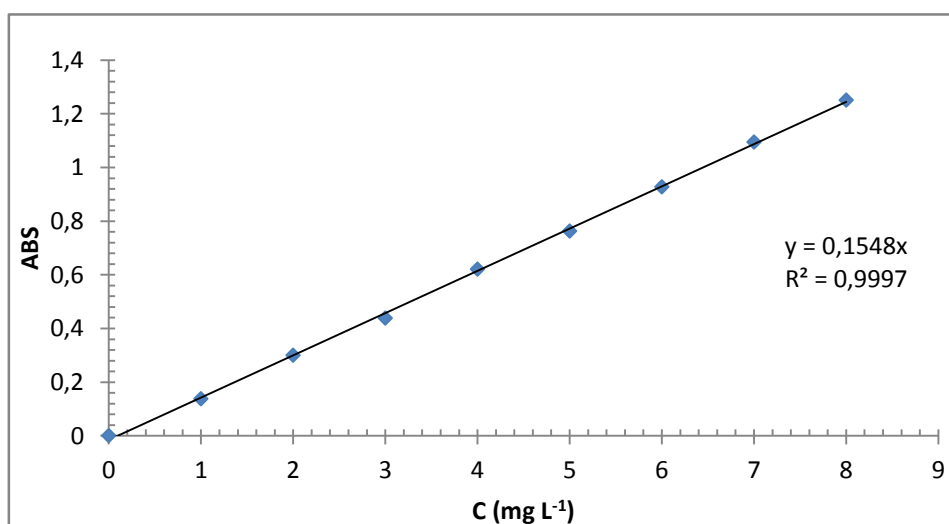


Figure III.3: courbe d'étalonnage du vert de malachite.

III.3. Étude des paramètres d'adsorption

❖ Établissement de la capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption du matériau permet d'évaluer ses performances vis-à-vis de l'élimination de l'adsorbat. Elle correspond à la quantité d'adsorbat retenue par gramme d'adsorbant et s'exprime en mg g^{-1} . Elle est définie par l'équation suivante :

Chapitre III :Partie Expérimentale

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

Où :

q_e : Il s'agit de la quantité adsorbée à un moment donné (mgg^{-1}) ;

C_0 : Concentration de départ en substance polluante (mgL^{-1}) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mgL^{-1}) ;

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

V : quantité de solution traitée (en litres).

❖ Établissement du taux d'élimination

Nous avons utilisé l'équation suivante afin de déterminer le taux d'élimination du vert de malachite (T%) :

$$T(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (10)$$

Avec :

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre (mgL^{-1}).

C_0 : Concentration initiale du colorant (mgL^{-1}).

III.3.1. Effet de dose

L'influence des masses d'adsorbants CA-M et CA a été étudiée en utilisant 25 mL de solutions de vert de malachite à des concentrations initiales de 200 et 150 mgL^{-1} , respectivement. Des quantités croissantes de charbon actif ont été introduites dans une série des bouteilles en verre teinté, soit 0,005 g ; 0,010 g ; 0,015 g ; 0,020 g ; 0,025 g et 0,030 g. Les suspensions ont ensuite été agitées pendant 2 heures, puis centrifugées pendant 30 minutes. Les concentrations résiduelles ont été déterminées par spectrophotométrie UV-visible à 616 nm. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure III.4.

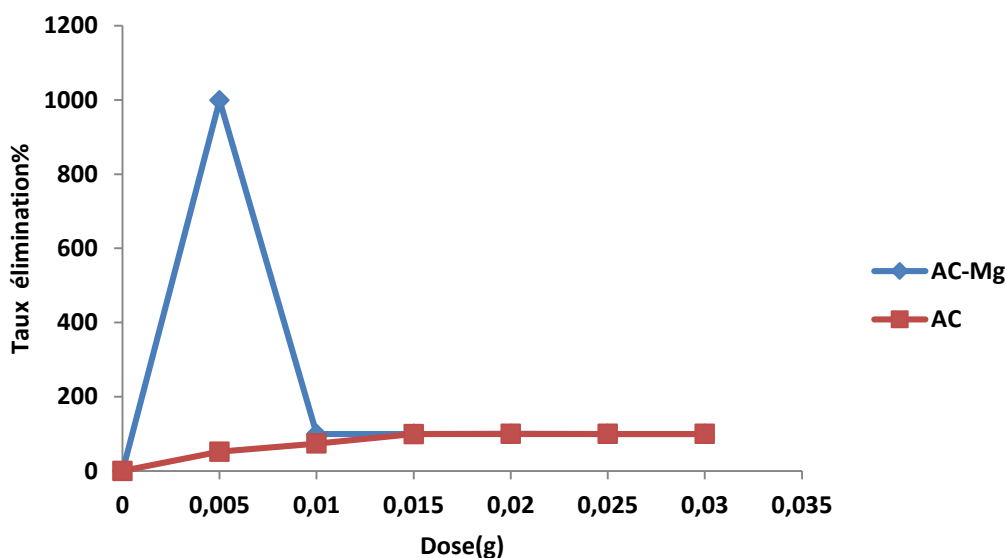


Figure III.4: Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du vert de malachite par les deux adsorbants étudiés.

La figure III.4 présente l'évolution du taux d'élimination du vert de malachite en fonction de la dose des deux adsorbants étudiés. Il en ressort que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, pour les deux matériaux.

L'adsorption du vert de malachite atteint son optimum à une dose de $1,0 \text{ gL}^{-1}$ pour l'adsorbant CA-M et de $0,8 \text{ gL}^{-1}$ pour l'adsorbant CA. Par conséquent, ces valeurs ont été retenues comme conditions optimales pour la suite des essais d'adsorption.

III.3.2. Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption du vert de malachite par les adsorbants CA-M et CA a été étudiée à travers une série d'expériences réalisées à différentes valeurs de pH. Pour cela, 25 mL de solutions de vert de malachite à 200 mg L^{-1} pour CA-M et 150 mg L^{-1} pour CA ont été introduits dans des bouteilles en verre teinté.

Le pH a été ajusté aux valeurs 2, 4, 6, 8 et 10 ($\pm 0,1$) à l'aide de solutions de HCl et de NaOH (0,1 N). Les suspensions ont ensuite été agitées, filtrées, puis analysées par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer les concentrations à l'équilibre.

Les résultats obtenus, illustrant l'évolution du taux d'adsorption en fonction du pH, sont présentés sur les figures III.5.

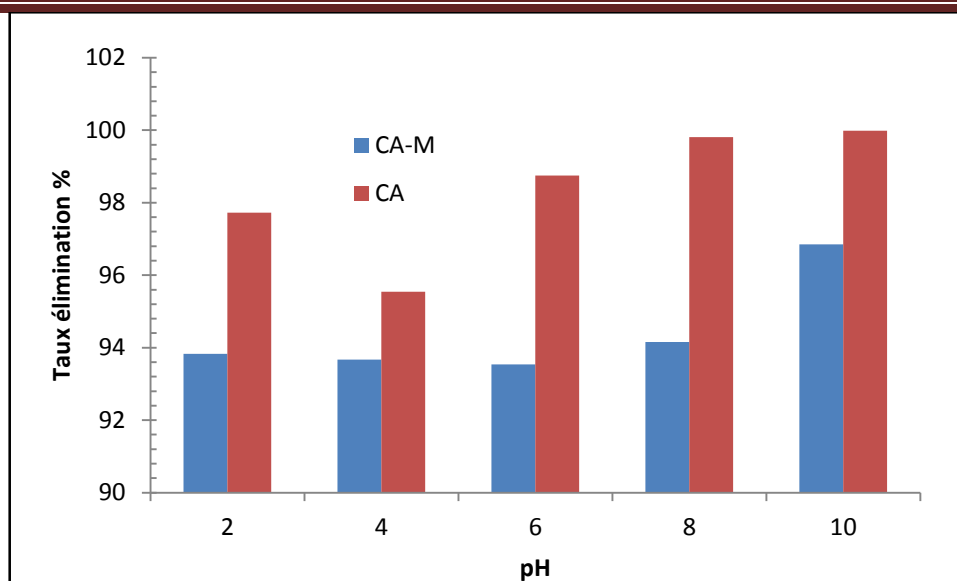


Figure III.5 : Effet du pH sur l'élimination du vert de malachite par les deux adsorbants.

Comme l'illustre la figure III.5, le taux d'élimination varie significativement en fonction du pH (de 2 à 10). L'adsorption du vert de malachite atteint un maximum à pH 10 pour CA-M et à pH 8 pour CA.

Ces valeurs ont été retenues comme conditions optimales pour la suite de l'étude, notamment pour l'analyse de l'effet du temps de contact ainsi que pour l'établissement des isothermes d'adsorption du vert de malachite sur les deux adsorbants (CA-M et CA).

III.3.3. Effet du temps

L'étude de l'adsorption du vert de malachite sur deux charbons actifs (CA et CA-M) en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact optimal nécessaire pour atteindre l'équilibre du processus. Les essais ont été réalisés en mode batch, à température ambiante (25 °C), sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique.

Une masse de 0,02 g de charbon actif CA et 0,025 g de CA-M a été introduite dans 25 mL de solutions de vert de malachite, préparées à des concentrations de 150 mg L⁻¹ pour CA et 200 mg L⁻¹ pour CA-M, à des pH optimaux de 8 et 10, respectivement. Le temps d'agitation a varié entre 10 et 120 minutes.

Chapitre III :Partie Expérimentale

Après agitation, les échantillons ont été centrifugés puis analysés par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer les concentrations résiduelles. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.6.

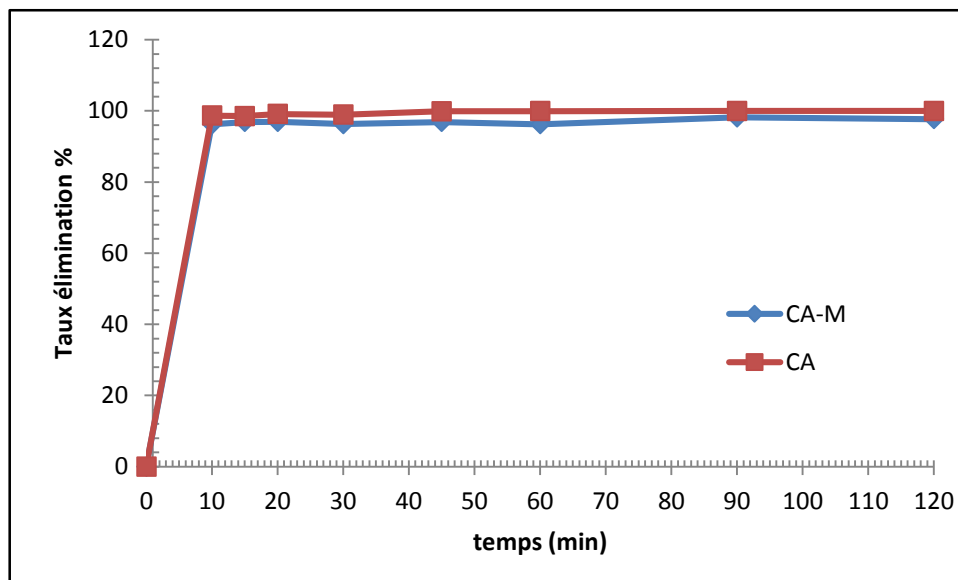


Figure III.6: Évolution du taux d'élimination du vert de malachite en fonction du temps pour les deux adsorbants étudiés.

D'après les résultats présentés dans la figure III.6, le taux d'élimination du vert de malachite (VM) par les deux charbons actifs augmente progressivement avec le temps de contact, jusqu'à atteindre un plateau de saturation après environ 45 minutes.

Ainsi, un temps de contact de 45 minutes a été retenu comme condition optimale pour l'ensemble des essais d'adsorption dans ce système.

III.3.4. Isotherme d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption a été réalisée selon un protocole expérimental consistant à introduire 0,02 g de CA dans des bouteilles en verre teinté contenant 25 mL de solutions de vert de malachite, avec des concentrations initiales variant de 120 à 400 mg L⁻¹, à pH 8 et 10.

Le même protocole a été appliqué pour l'adsorbant CA-M, avec une masse de 0,025 g de matériau. L'ensemble des solutions a été agité pendant 45 minutes à température ambiante, puis centrifugé avant analyse par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer les concentrations à l'équilibre.

Chapitre III :Partie Expérimentale

III.3.5. Les modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption existent dans la littérature. Dans cette étude, les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été utilisés pour décrire et analyser le comportement d'adsorption.

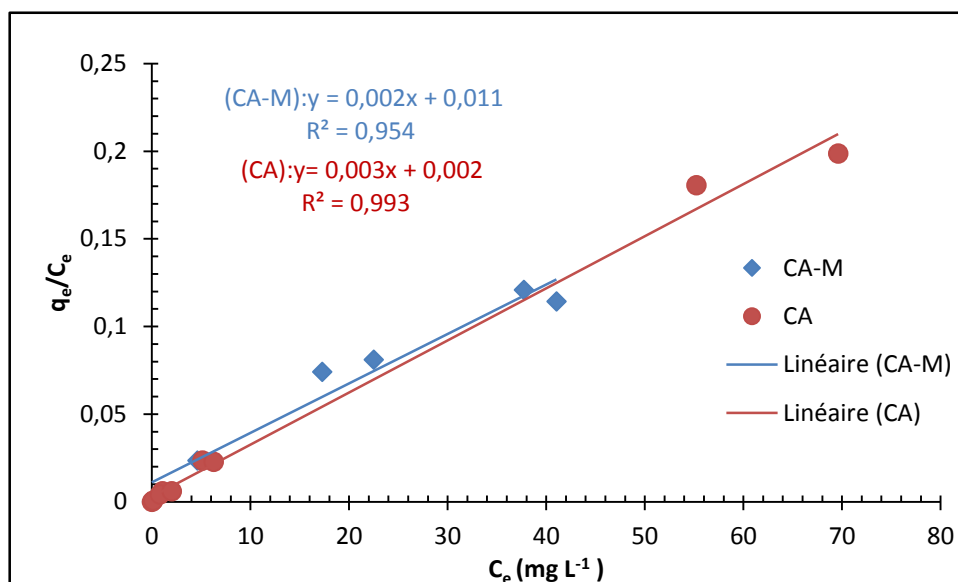


Figure III.7: Isotherme d'adsorption du vert de malachite selon le modèle de Langmuir pour les deux adsorbants étudiés.

Tableau III.2: Résultats des modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin appliqués à l'adsorption du vert de malachite.

	CA-M			CA		
Langmuir	b (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	b (mg g ⁻¹)	K _L (Lmg ⁻¹)	R ²
	500,0	0,180	0,954	333,3	1,500	0,993
Freundlich	n	K _F (Lmg ⁻¹)	R ²	n	K _F (Lmg ⁻¹)	R ²
	3,906	125,96	0,889	8,403	207,47	0,663
Temkin	B _T (Jmol ⁻¹)	K _T (Lmg ⁻¹)	R ²	B _T (Jmol ⁻¹)	K _T (Lmg ⁻¹)	R ²
	66,68	2,361	0,836	27,76	1,136	0,619

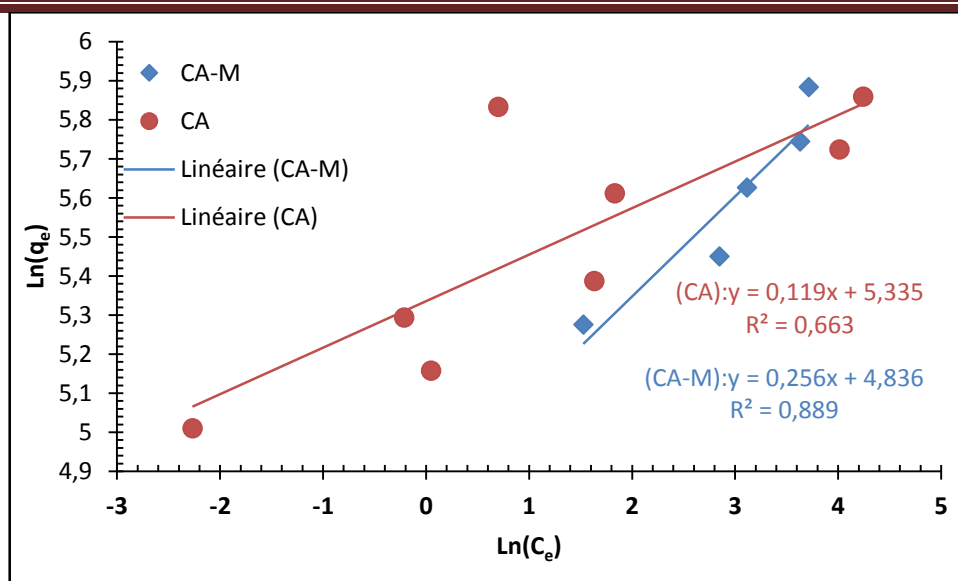


Figure III.8: Isotherme d'adsorption du vert de malachite selon le modèle de Freundlich pour les deux adsorbants étudiés.

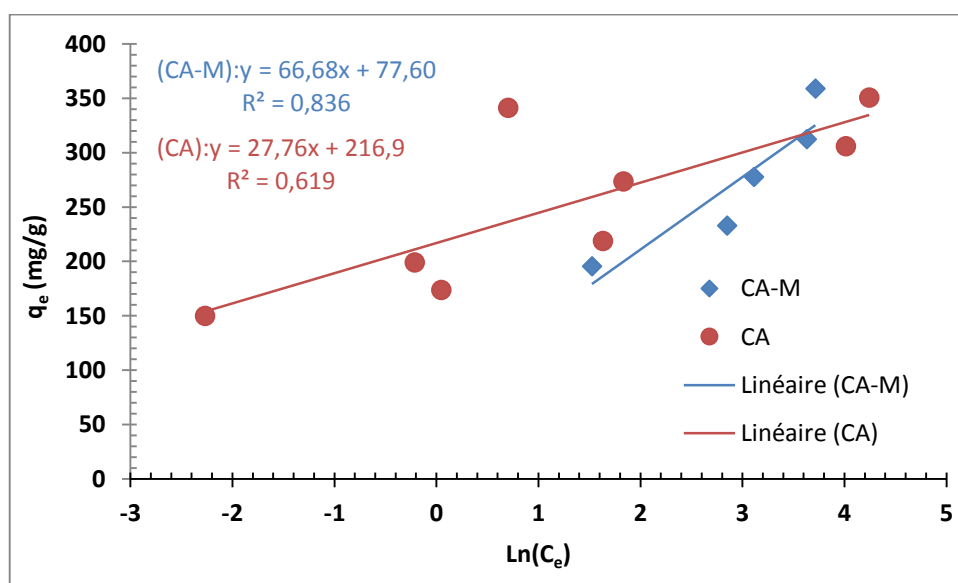


Figure III.9: Isotherme d'adsorption du vert de malachite selon le modèle de Temkin pour les deux adsorbants étudiés.

L'analyse des paramètres présentés dans le tableau III.2 montre une variation significative des coefficients de corrélation R^2 selon les modèles utilisés pour décrire l'adsorption du vert de malachite sur les deux adsorbants (CA-M et CA).

Pour le modèle de Langmuir, les coefficients de corrélation obtenus sont élevés, en particulier pour CA ($R^2 = 0,993$) et dans une moindre mesure pour CA-M ($R^2 = 0,954$),

Chapitre III :Partie Expérimentale

indiquant une bonne adéquation de ce modèle aux résultats expérimentaux. Les capacités maximales d'adsorption b sont également élevées, notamment pour CA-M (500 mg g^{-1}) et pour CA ($333,3 \text{ mg g}^{-1}$), ce qui traduit une forte affinité du colorant pour les sites actifs des deux adsorbants.

En revanche, les modèles de Freundlich et de Temkin présentent des coefficients de corrélation plus faibles pour les deux matériaux, en particulier pour CA-M et CA dans le cas du modèle de Temkin, ce qui suggère une moindre adéquation de ces modèles pour décrire le système étudié.

Ainsi, la comparaison des différents modèles montre que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'adsorption du vert de malachite sur CA et CA-M. Cela indique que le processus d'adsorption se déroule principalement en monocouche sur une surface relativement homogène, avec un nombre limité de sites d'adsorption équivalents.

III.4. Thermodynamique

Dans cette étude, l'effet de la température a été examiné dans un intervalle compris entre 25°C et 35°C . Une série de flacons a été préparée en introduisant $0,02 \text{ g}$ de CA et $0,025 \text{ g}$ de CA-M, ainsi que 25 mL de solution de colorant à une concentration initiale de 200 mgL^{-1} , à pH 8 et 10.

Les flacons ont été placés dans un bain thermorégulé afin de maintenir une température constante durant l'expérience. Le système a ensuite été agité pendant 45 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique, garantissant un contact suffisant entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les résultats correspondants sont regroupés dans la figure III.10 et le tableau III.3.

Chapitre III :Partie Expérimentale

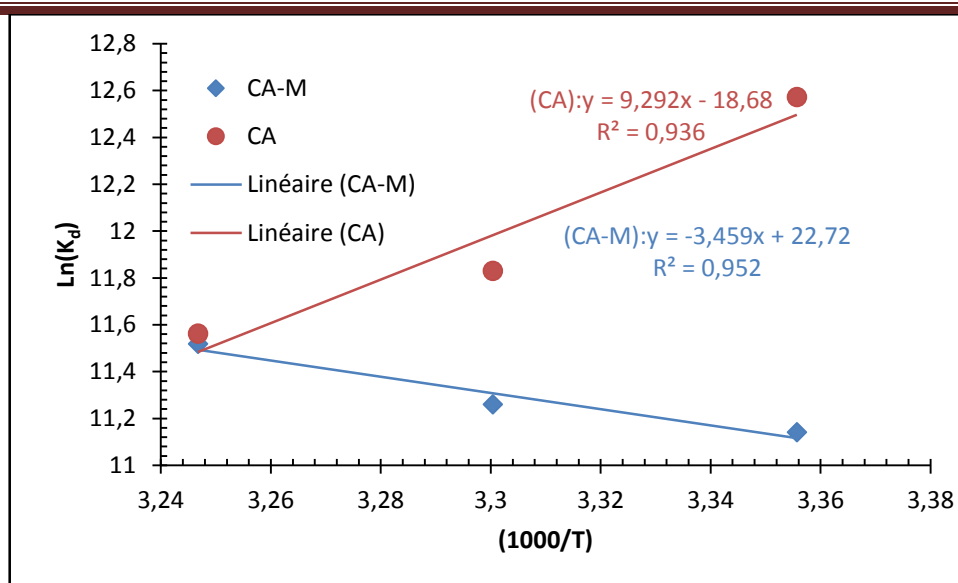


Figure III.10 : Évolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1000/T)$ pour l'adsorption de vert de malachite par deux adsorbants.

Tableau III.3: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de vert de malachite par deux adsorbants.

Température (K)	CA-M			CA		
	ΔG° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol K ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔG° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)
298	-27,587	188,80	28,74	-31,133	-155,23	-77,21
303	-28,349			-29,785		
308	-29,480			-29,593		

D'après le tableau III.3, le processus d'adsorption du vert de malachite sur les deux adsorbants (CA-M et CA) est spontané, comme l'indiquent les valeurs négatives de ΔG° à toutes les températures étudiées.

Pour l'adsorbant CA-M, la valeur positive de ΔH° montre que le processus est endothermique, suggérant que l'augmentation de la température favorise l'adsorption. La valeur positive de ΔS° indique une augmentation du désordre au sein du système et une réorganisation des molécules du colorant à la surface de l'adsorbant.

Concernant l'adsorbant CA, la valeur négative de ΔH° traduit un processus exothermique, ce qui signifie que l'adsorption est favorisée à basse température. La

Chapitre III :Partie Expérimentale

valeur négative de ΔS° reflète quant à elle une diminution du désordre du système, associée à une interaction plus structurée entre le colorant et la surface adsorbante.

III.5. Étude de cinétique d'adsorption

Divers modèles cinétiques ont été appliqués afin d'exploiter les données expérimentales et de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, dans le but d'optimiser l'utilisation des charbons actifs étudiés. Deux modèles ont été considérés, à savoir le modèle du pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre, en tenant compte des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, ainsi que des doses et du pH optimaux déterminés précédemment.

Les résultats de l'étude cinétique sont présentés dans les figures III.11 et III.12, et regroupés dans le tableau III.4.

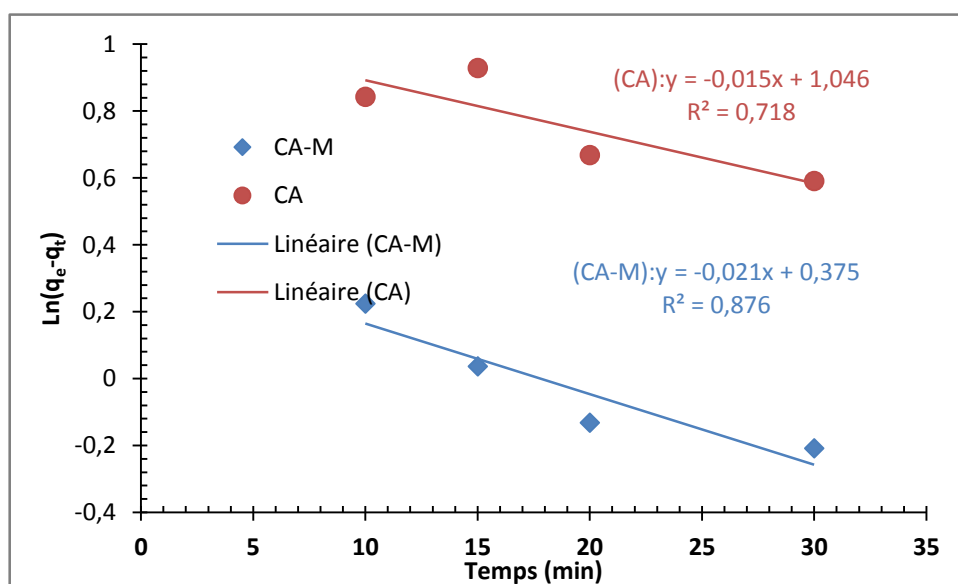


Figure III.11 : Cinétique d'adsorption du vert de malachite selon le modèle de pseudo-premier ordre.

Chapitre III :Partie Expérimentale

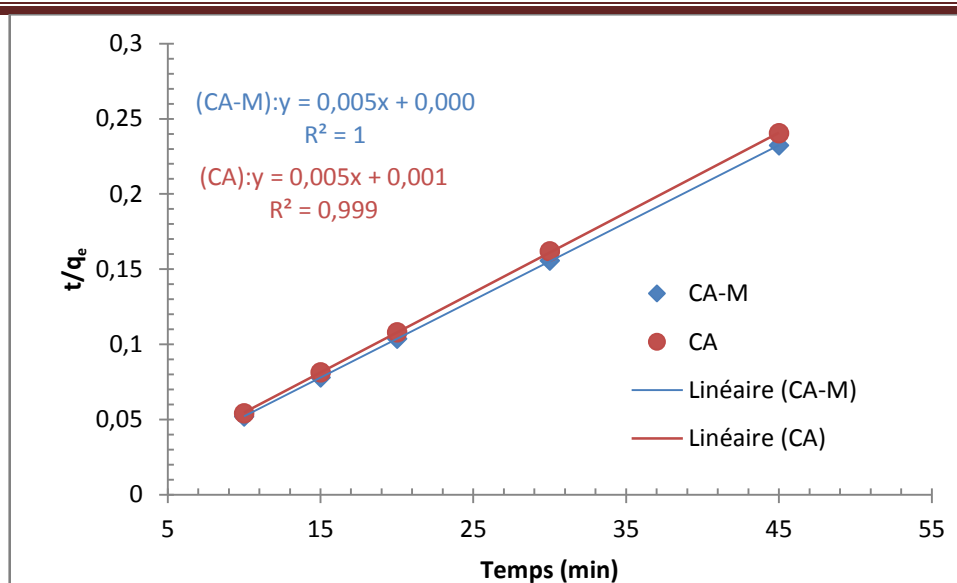


Figure III.12 : Cinétique d'adsorption du vert de malachite selon le modèle de pseudo-deuxième ordre.

Tableau III.4: Résultats des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre pour l'adsorption du vert de malachite.

Adsorbants	q_e^{exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		k_1	q_e^{cal} (mg g ⁻¹)	R^2	k_2	q_e^{cal} (mg g ⁻¹)	R^2
CA	187,3	0,015	2,85	0,718	0,025	200	1
CA-M	193,8	0,021	1,45	0,876	0,025	200	0,999

Le modèle du pseudo-premier ordre présente des coefficients de corrélation relativement faibles ($R^2 = 0,718$ pour CA et 0,876 pour CA-M) et des valeurs de q_e calculées éloignées des valeurs expérimentales, ce qui traduit une faible adéquation avec les données expérimentales.

En revanche, le modèle du pseudo-deuxième ordre fournit des coefficients de corrélation très élevés ($R^2 = 1$ pour CA et 0,999 pour CA-M) ainsi que des valeurs de q_e calculées (200 mg g⁻¹) proches des valeurs expérimentales (187,3 mg g⁻¹ pour CA et 193,8 mg g⁻¹ pour CA-M).

Ces résultats indiquent que le modèle du pseudo-deuxième ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption du vert de malachite, ce qui suggère que le processus est principalement contrôlé par des interactions de nature chimique entre les molécules du colorant et les sites actifs de l'adsorbant.

Conclusion générale

Ce travail porte sur l'élimination du vert de malachite en solution aqueuse par adsorption sur deux matériaux adsorbants : le charbon actif (CA) et le charbon actif modifié magnétique (CA-M). L'objectif principal était d'évaluer les performances de ces adsorbants dans le traitement des eaux contaminées par ce colorant toxique.

L'étude expérimentale a porté sur l'influence de plusieurs paramètres opératoires, notamment la dose d'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale ainsi que la température. Les résultats ont montré que le rendement d'élimination augmente avec la masse d'adsorbant et que le milieu basique favorise le processus d'adsorption. Le temps d'équilibre a été atteint après 45 minutes pour les deux adsorbants.

Les données expérimentales ont été interprétées à l'aide de modèles cinétiques, isothermes et thermodynamiques. Le modèle du pseudo-second ordre s'est révélé le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption, tandis que le modèle de Langmuir a présenté la meilleure corrélation pour les isothermes, indiquant une adsorption de type monocouche sur une surface homogène. L'étude thermodynamique a confirmé le caractère spontané du processus.

Les capacités maximales d'adsorption obtenues selon le modèle de Langmuir sont de 500 mg g⁻¹ pour CA-M et 333,3 mg g⁻¹ pour CA, mettant en évidence la supériorité de l'adsorbant modifié.

Globalement, les résultats obtenus montrent que le charbon actif et sa forme modifiée par des nanoparticules (NPs) présentent de bonnes performances pour l'élimination du vert de malachite, confirmant ainsi leur potentiel d'application dans le traitement des eaux usées industrielles.

Références

Références

- [1] Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes- Livre, John Wiley & Sons, 1984.
- [2] Treybal, R. E. Mass-Transfer Operations- Livre, McGraw-Hill, 1980.
- [3] Bansal, R. C. & Goyal, M. Activated Carbon Adsorption- Livre, CRC Press, 2005.
- [4] Marsh, H. & Rodríguez-Reinoso, F. Activated Carbon- Livre, Elsevier, 2006.
- [5] Srivastava, S., Sinha, R. & Roy, D. Toxicological Effects of Malachite Green- Article scientifique, Aquatic Toxicology, 2004.
- [6] Ardiyanti, A., Suprpto, S., & Ni'mah, Y. L. (2023). Malachite Green Adsorption Using Carbon-Based and Non-Conventional Adsorbent Made from Biowaste and Biomass: A Review. *Journal of Renewable Materials*, 11(11), 3789–3806.
- [7] Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2017). Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science*, 7, 3407–3445.
- [8] Bian, Y., Zhang, Y., Chen, Z. Y., Xu, L., Shi, D., Feng, X. S., & Wang, X. Q. (2025). Malachite green in environmental samples: Updates on sources, fates, distribution and removal techniques. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 303, 118978.
- [9] Bouacherine, S. Élimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée- Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia, Souk-Ahras, Algérie, 2013.
- [10] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. et al. Adsorption by Powders and Porous Solids- Livre, Academic Press, 2ème édition, 2014.
- [11] Mouton-Chazel, V. Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarization- Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1994.

Références

- [12]Aziri, S.Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse- Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri, 2018.
- [13]Berkane, N.Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse- Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2019.
- [14]Guechi El-Khamssa,Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût-Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2013.
- [15] Haneche, A.Évaluation et optimisation des paramètres affectant l'adsorption d'un colorant sur une argile locale- Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, 2016.
- [16] Myers, A. L. &Prausnitz, J. M.Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption- Article scientifique, AIChE Journal, 1965.
- [17] Ruthven, D. M.Principles of Adsorption and Adsorption Processes- Livre, Wiley, 1984.
- [18] Chen, W. & Chen, S.Adsorption of Heavy Metals on Oxidized Carbon Nanotubes- Article scientifique, Environmental Science and Technology, 2009.
- [19]Desjardins, R.Le traitement des eaux- Livre, École Polytechnique de Montréal, 2ème édition, 1997.
- [20]Hachemi, F. &Mortad, W.Élimination des deux colorants par adsorption sur un matériau issu de la coquille d'escargot- Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2019.
- [21] Toutil, I.I., Drise, S. & Korichi, R.Étude comparative de la capacité d'adsorption de charbon magnétique et de charbon actif pour la rétention des métaux lourds- Mémoire de Master, Université KasdiMerbah Ouargla, 2022.

Références

- [22] Coulson, J. M. & Richardson, J. F. Chemical Engineering, Vol. 3- Livre, Butterworth-Heinemann, 1979.
- [23] Bodpa, A. Adsorption du paracétamol en solution aqueuse par les charbons actifs obtenus des balles de riz- Mémoire de Master, 2016.
- [24] Khalaifia, L. & Mazouz, M. Évaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial- Mémoire de Master, Université Oum El Bouaghi, 2018.
- [25] Yahiaoui, N. Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif- Mémoire de Magister, 2012.
- [26] Errais, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles : Étude de l'adsorption de colorants anioniques- Thèse de Doctorat, 2011.
- [27] Hedi, B. et al. Textiles Dyes as a Source of Wastewater Contamination- Article scientifique, Journal of Water Science, 2011.
- [28] Pernet-Courdier, B. Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux- Thèse de Doctorat, Université de Paris, 2008.
- [29] Aliouche, S. & Djebbar, K. E. Étude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine)- Mémoire de Master, 2017.
- [30] Zhang, J. et al. Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solution onto Carbon Prepared from Arundo donax Root- Article scientifique, Journal of Hazardous Materials, 2008.
- [31] Behera, R. Adsorption Studies of Malachite Green Using Activated Carbon Prepared from Jackfruit Seeds- Article scientifique, 2014.
- [32] Jean, K. Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène- Thèse de Doctorat, Université Laval, 2008.