

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

Par :

Mlle. BENGHOUNI Fatiha

Mlle. BOUREZG Ikram

THEME

Etude de l'adsorption d'un colorant triphénylméthane sur un adsorbant commercial

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah

Pr

Président

Mr. ZOUKEL Abdelhalim

Pr

Examineur

Mlle. BATANA Fatima Zohra

MCB

Promotrice

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

En premier lieu, nous remercions « Dieu » le tout puissant de nous avoir accordé le courage, la santé et la volonté afin de réaliser notre travail

Bien évidemment nos premiers remerciements s'adressent à Dr **BATANA Fatima Zohra** d'avoir été directrice de notre mémoire et surtout pour ses conseils et orientations durant les moments délicats.

Nos remerciements vont également aux membres du jury : Pr. **TAOUTI Mohamed Benabdallah** et Pr. **ZOUKEL Abdelhalim** d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous exprimons également nos gratitude au chef du département Dr. **HAMDI Ahmed** et tous les professeurs et enseignants du département Sciences de la Matière pour leurs efforts qu'ils ont fournis depuis la première année d'étude jusqu'à la fin de cycle universitaire.

Sans oublier de remercier les ingénieurs du laboratoire pédagogique Mme. **BEN H'MID BENMOULAI Sarah**, Mr. **FIDJEL Brahim** et Mr. **BOUZIDI Hocine** et Mme. **ABDELALI Khadidja Nesrine** pour leur accueil et leur aide.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ma chère mère,

A mon cher père,

Qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A ma chère sœur Fatma, pour son soutien moral et ses conseils précieux tout au long de mes études.

A mon cher binôme Ikram

Et mes chères amies, Saida, Samira et Hanane.

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A toute ma famille,

A tous mes autres ami(e)s,

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Fatiha

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien durant toutes les années de mes études,
A ma chère sœur **Anfel** pour ses encouragements permanents et son soutien moral,

A mes chers frères, **Mohamed** et **Riad** pour leur appui et leur encouragement,

A ma chère amie **Fatiha**

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Mes chères sœurs qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir pendant mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

Ikram

Table des matières

Introduction générale.....	1
I. Partie bibliographique	3
I.1. Colorants	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Toxicités des colorants	3
I.1.3. Classification des colorants	3
I.1.4. Utilisation des colorants	4
I.1.5. Vert de Méthyle (VM).....	4
I.1.5.1. Définition de VM.....	4
I.1.5.2. Propriétés physico-chimiques de VM.....	5
I.2. Adsorbants.....	5
I.2.1. Généralités et définitions des adsorbants	5
I.2.2. Charbon Actif	6
I.2.3. Propriétés des charbons actifs	6
I.2.4. Types de charbon actif.....	6
I.2.5. Domaines d'application de charbon actif.....	7
I.2.6. Charbon actif F400	7
I.3. Adsorption	8
I.3.1. Définition de l'adsorption.....	8
I.3.2. Types d'adsorption	8
I.3.3. Mécanisme d'adsorption	9
I.3.4. Facteurs influençant l'adsorption	9
I.3.5. Isothermes.....	9
I.3.6. Classes des isothermes	10
I.3.7. Modèles d'isothermes.....	11
I.3.8. Cinétique d'adsorption	13

I.3.9. Modèles cinétiques	13
I.3.10. Thermodynamique d'adsorption	14
II. Partie expérimentale	15
II.1. Produits et matériels	15
II. 2. Charbon actif poudre	15
II. 3. Préparation des solutions de VM.....	15
II. 4. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	15
II.5. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	16
II.6. Protocoles expérimentaux.....	17
II.6.1. Processus d'adsorption.....	17
II.6.2. Effet de temps de contact	18
II.6.3. Effet de la masse	19
II.6.4. Effet de pH sur l'adsorption.....	19
II.6.5. Effet de la température sur l'adsorption.....	20
II.6.6. Isothermes d'adsorption.....	21
II.7. Modélisation	22
II.7.1. Modèles cinétiques.....	22
II.7.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren).....	23
II.7.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre (Blanchard)	23
II.7.1.3. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire (DIP)	24
II.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	25
II.7.2.1. Isotherme de Langmuir.....	26
II.7.2.2. Isotherme de Freundlich	26
II.7.2.3. Isotherme Temkin.....	27
II.8. Etude thermodynamique.....	28
Conclusion générale	31
Références bibliographiques	32

Liste des abréviations

A_T : Constante d'isotherme de Temkin correspondant l'équilibre des liaisons	(l. mg⁻¹)
B : Constante associée à la chaleur d'adsorption	(j. mol⁻¹)
b_T : Constante d'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	(j. mol⁻¹)
C : Intersection de la droite avec l'axe des ordonnées (épaisseur de la couche limite)	
CAE : Charbon Actif extrudé	
CAG : Charbon Actif en Grain	
CAP : Charbon Actif en Poudre	
C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution	(mg. L⁻¹)
C₀ : Concentration initiale de l'adsorbant	(mg. L⁻¹)
DIP : Diffusion intra-particulaire	
K_d : Constante de distribution	(l. g⁻¹)
K_{id} : Constante de la vitesse de diffusion intra-particulaire	(g.mg⁻¹.min^{1/2})
K_L : Constante dépendant de la température qui décrit l'énergie d'adsorption	
K₁ : Constante de vitesse d'adsorption du premier ordre	(min⁻¹)
K₂ : Constante de vitesse d'adsorption de deuxième ordre	(g.mg⁻¹.min⁻¹)
m : Masse de l'adsorbant	(g)
PPO : Pseudo-premier ordre	
PSO : Pseudo-second ordre	
q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant	(mg. g⁻¹)
q_{e,calc} : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée	(mg. g⁻¹)
q_{e,exp} : Capacité d'adsorption à l'équilibre expérimentale	(mg. g⁻¹)
q_m : Capacité maximale de l'adsorbant	(mg. g⁻¹)
q_t : Quantité d'adsorbât à l'instant t, par gramme d'adsorbant	(mg. g⁻¹)
R_L : Facteur de séparation de Langmuir	
R² : Coefficient de corrélation des régressions linéaires	
T : Température absolue	(k)
V : Volume de la solution	(l)
VM : vert de méthyle	
1 / n : Facteur d'hétérogénéité.	
ΔH° : Variation de l'Enthalpie	(j. mol⁻¹)
ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard	(j. mol⁻¹)
ΔS° : Variation de l'Entropie	(j. mol⁻¹.k⁻¹)

Liste des figures

Figure I. 1: Structure chimique du vert de méthyle	5
Figure I. 2: Structure de charbon actif.....	6
Figure I. 3: Structure des pores de charbon actif.....	6
Figure I. 4: Mécanisme du phénomène de l'adsorption.....	9
Figure I. 5: Classes des isothermes.	11
Figure II. 1: Spectre UV relatif au pic du VM.	16
Figure II. 2: Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de VM ($\lambda_{\max}=635$ nm).	17
Figure II. 3: Schéma descriptif du processus de l'adsorption de VM sur CAP.....	18
Figure II. 4: Effet de temps de contact d'adsorption du VM sur CAP ($V = 100$ ml, $C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , $T = 22^\circ\text{C}\pm 2$, $m = 0.015$ g, $\text{pH} = 5.6$, $v = 250$ tr. min ⁻¹).	18
Figure II. 5: Effet de la masse de la solution sur l'adsorption du VM sur CAP ($V = 100$ ml, $C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , $T = 22$ C° ± 2 , $t_{\text{eq}} = 20$ min, $\text{pH} = 5.6$, $v = 250$ tr. min ⁻¹).	19
Figure II. 6: Effet de pH de la solution sur l'adsorption du VM sur CAP ($V = 100$ ml, $C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , $T = 22$ C° ± 2 , $m = 0.015$ g, $t_{\text{eq}} = 20$ min, $v = 250$ tr. min ⁻¹).	20
Figure II. 7: Effet de la température de la solution sur l'adsorption du VM sur CAP ($V = 100$ ml, $C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , $t = 20$ min, $m = 0.015$ g, $\text{pH} = 5.6$, $v = 250$ tr. min ⁻¹).	21
Figure II. 8: Isotherme d'adsorption de VM sur CAP ($V = 100$ ml, $t_{\text{eq}} = 20$ min, L ⁻¹ , $T = 22 \pm 2$ C°, $m = 0.015$ g, $\text{pH} = 5.6$, $v = 250$ tr. min ⁻¹).	22
Figure II. 9: Modèle cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du VM sur CAP.	23
Figure II. 10: Modèle cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du VM sur CAP.	23
Figure II. 11: Modèle cinétique d'adsorption la diffusion intra-particulaire du VM sur CAP.	24
Figure II. 12: Modélisation par l'équation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de VM sur CAP.	26
Figure II. 13: Modélisation par l'équation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de VM sur CAP.	26
Figure II. 14: Modélisation par l'équation de Temkin de l'isotherme d'adsorption de VM sur CAP.	27
Figure II. 15: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de VM sur CAP.	29

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes	3
Tableau I. 2: Classification des colorants	4
Tableau I. 3: Propriétés physico-chimiques et structures du Vert de méthyle	5
Tableau I. 4: Types de charbon actif	7
Tableau I. 5: Propriétés du CAP F400	8
Tableau I. 6: Différences entre l'adsorption physique et chimique	8
Tableau II. 1: Produits et matériels.....	15
Tableau II. 2: Caractéristiques de la régression linéaire de VM.....	17
Tableau II. 3: Valeurs des constants et des coefficients de corrélation des différents modèles cinétiques.	25
Tableau II. 4: Constantes et coefficients de régression des différentes isothermes.....	28
Tableau II. 5: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de VM sur CAP	29

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie des colorants entraîne une pollution très grave pour les citoyens et l'environnement car ils sont des produits chimiques nocifs pour la santé, tels que certains colorants azoïques cancérigènes, qui provoquent une pollution de l'eau ce qui nécessite des techniques pour les dégrader. Les colorants sont utilisés dans les vêtements, les aliments, les cosmétiques, les médicaments, etc [1].

Différentes technologies ont été développées pour traiter les effluents chargés de colorants telles que : la précipitation chimique, l'échange d'ions, la coagulation – floculation et l'adsorption.

Cette dernière est une technique facile à mettre en œuvre, pas chère et largement utilisée. Parmi les adsorbants les plus couramment utilisés, on peut citer la zéolithe, le gel de silice, l'alumine activée, l'argile et le charbon actif [4]

Dans ce contexte, l'utilisation du charbon actif commercial F400 tant qu'adsorbant s'avère d'un grand intérêt en raison de sa capacité d'adsorption et de sa grande surface spécifique.

L'objectif de notre travail est de suivre le processus d'élimination du vert de méthyle par le charbon actif F400.

Le colorant que nous avons choisi est le vert de méthyle qui est un colorant cationique utilisé en médecine, en biologie, etc. Ce colorant a une couleur très visible même à des faibles concentrations ce qui provoque une dégradation esthétique de l'environnement, de plus, il possède des cycles aromatiques ce qui rend sa dégradation difficile. Nous avons choisi d'étudier l'élimination de ce colorant en raison de sa grande solubilité dans l'eau, ce qui le rend facile à analyser par un spectrophotomètre UV/visible [2, 3].

L'effet de certains paramètres qui influent sur l'adsorption tels que le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH et la température sera étudié. Aussi, l'étude de la cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption avec modélisation.

Ce mémoire est divisé en deux grandes parties :

La première partie consiste à une recherche bibliographique qui comporte :

- Des informations générales sur les colorants en particulier le vert de méthyle,
- Des généralités sur les adsorbants précisément le charbon actif,
- Un rappel sur l'adsorption, la cinétique, les isothermes et leurs différents modèles.

La deuxième partie contient une étude expérimentale :

- Produits, matériaux utilisés et protocole expérimental,
- Discussion des résultats expérimentaux.

Enfin, nous avons clôturé par une conclusion générale.

Partie bibliographique

I. Partie bibliographique

I.1. Colorants

I.1.1. Définition

Les colorants sont caractérisés par leur capacité d'absorber les rayonnements de la lumière dans le spectre visible. Généralement, les colorants sont constitués par des groupes chromophores, auxochromes (Tableau I. 1) et de structures aromatiques conjuguées comme les cycles benzéniques, anthracène et pérylène... etc. Les groupes chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués, comportant des doublets non liants ou des complexes de métaux de transition [1].

Tableau I. 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes

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

I.1.2. Toxicités des colorants

Les colorants utilisés dans les industries sont stables à la lumière et non biodégradables. Ils peuvent aussi résister à la digestion aérobie. En général, les colorants modifient la nature de l'eau et inhibent la pénétration de la lumière solaire dans celle-ci et réduisent le processus de photosynthèse des plantes aquatiques.

L'effet de ces colorants dans l'environnement peut provoquer des sous-produits dangereux par hydrolyse, oxydation...etc.

La plupart des colorants sont toxiques et certains sont cancérigènes [5].

I.1.3. Classification des colorants

Les colorants sont classés d'après leur constitution chimique : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine ; d'autres sont classés d'après les diversités des technologies d'application [1].

Tableau I. 2: Classification des colorants [3]

Classification chimique	Classification tinctoriale
Anthra-quinoniques	Basiques ou cationiques
Phtalocyanines	Acides ou anioniques
Triphénylméthanes	Réactifs
Xanthènes	Colorants de cuve
Indigoïdes	Azoïques insolubles ou développés
Azoïques	Colorants dispersés
Nitrés et nitrosés	Colorants directs (ou substantifs)
	Colorants à mordants

I.1.4. Utilisation des colorants

Les couleurs sont utilisés dans de nombreux domaines, y compris :

- Industrie textile
- Industrie des matières plastiques.
- Industrie du bâtiment (peintures, matériaux de construction, céramiques...etc).
- Encre des imprimeries.
- Industrie pharmaceutique.
- Industrie des cosmétiques.
- Industrie agroalimentaire.
- Utilisés pour des carburants et des huiles [6].

Pour notre travail, nous avons choisi le vert de méthyle (VM) qui est un colorant cationique en raison de sa solubilité dans l'eau.

I.1.5. Vert de Méthyle (VM)

I.1.5.1. Définition de VM

Le vert de méthyle est un colorant cationique de type triphénylméthane, généralement employé dans des solutions de coloration utilisées en médecine et en biologie et comme photo chromophore pour sensibiliser les films gélatineux [3].

La figure I.1 représente la structure chimique du vert de méthyle

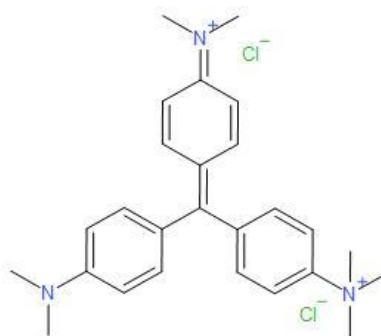


Figure I. 1: Structure chimique du vert de méthyle [3]

I.1.5.2. Propriétés physico-chimiques de VM

Les propriétés de vert de méthyle sont représentées dans le Tableau I. 3 :

Tableau I. 3: Propriétés physico-chimiques et structures du Vert de méthyle [2]

Formule moléculaire	C₂₆H₃₃Cl₂N₃
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	458.47
Famille	Triphénylméthane
Nature	Basique
Solubilité dans l'eau	1 g. L ⁻¹ (à 25°C)
Absorption maximale (λ _{max})	632 nm
Odeur	Inodore

I.2. Adsorbants

I.2.1. Généralités et définitions des adsorbants

Généralement les solides sont des adsorbants mais les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées et les argiles, en raison de leurs capacités d'adsorption qui sont particulièrement élevées, leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [4].

L'adsorbant que nous avons utilisé pour l'élimination du vert de méthyle est le charbon actif commercial F400.

I.2.2. Charbon Actif

Le charbon actif est une structure carbonée (Figure I. 2) qui ressemble au graphite. Elle se présente sous forme des feuilles de couches successives planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers [7].

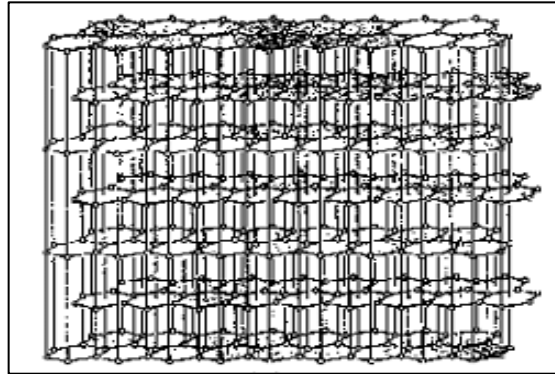


Figure I. 2: Structure de charbon actif.

I.2.3. Propriétés des charbons actifs

- **La taille des pores** : elle est répartie en 3 classes comme le montre la figure suivante :

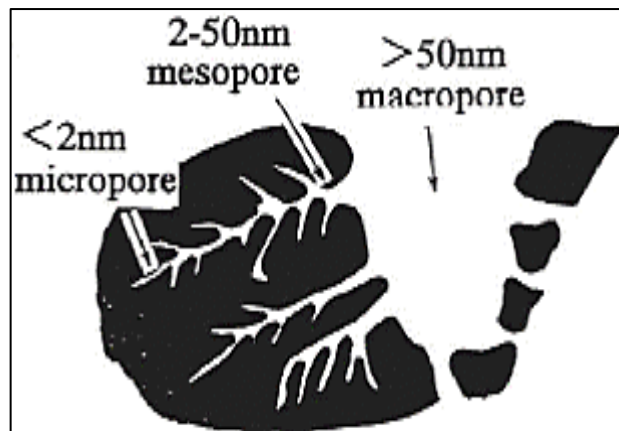





Figure I. 3: Structure des pores de charbon actif

- **La surface spécifique** : de 500 à 1500 m².g⁻¹, la capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface [7].

I.2.4. Types de charbon actif

Généralement le charbon actif existe sous trois formes (Tableau I.4) : le charbon actif en poudre et le charbon actif en grain sont utilisés pour les traitement des eaux et du gaz et charbon actif extrudé est plutôt utilisé pour traiter les gaz [7].

Tableau I. 4: Types de charbon actif

Charbon actif en poudre (CAP)	Charbon actif en grain (CAG)	Charbon actif extrudé (CAE)
		
10 - 50 μm	0.2 – 5 mm	0.8 - 5 mm

I.2.5. Domaines d'application de charbon actif

Le charbon actif est utilisé pour :

- Traitement des eaux usées,
- Traitement par adsorption d'un polluant spécifique : pesticides, solvants chlorés, etc...
- Support biologique : nitrification, etc...
- Diminution des produits volatils dans l'air.
- Désodorisation de l'air.
- Purification des sirops, des acides, des huiles et des arômes alimentaires (secteur agro-alimentaire)
- Purification de produits chimiques, organiques et minéraux
- Supports de catalyseur
- Purification des produits pharmaceutiques
- Exploitation minière pour la récupération d'or.
- Utilisation dans les masques à gaz.
- Utilisation dans les équipements de protection [7].

I.2.6. Charbon actif F400

Dans cette étude, nous avons utilisé du charbon actif commercial F400, qui est d'origine d'huile bitumeuse et il se présente sous forme de poudre noire très fine. Nous avons choisi ce type pour ses propriétés présentes dans le Tableau I. 5 [8].

Tableau I. 5: Propriétés du CAP F400 [8]

Origine	Huile bitumeuse
Activation	Haute température sous O ₂
Surface spécifique (m². g⁻¹)	1050 – 1200
Structure poreuse	Micro

I.3. Adsorption

I.3.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption peut être définie comme étant un phénomène de fixation d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat par un solide qui est le siège de cette adsorption appelé adsorbant.

L'adsorption est utilisée pour la séparation et la purification des fluides, dans plusieurs domaines tels que les industries chimiques, les applications environnementales, les agro-industries, les industries pharmaceutiques et pétrochimiques [9].

I.3.2. Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption qui sont définis selon la nature des forces responsables de la formation de la couche interfaciale : l'adsorption physique (Physisorption) et l'adsorption chimique (Chimisorption), chacune a ses propriétés comme indiqué dans le Tableau I. 6:

Tableau I. 6: Différences entre l'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption Physique	Adsorption Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Chaleur d'adsorption	≤ 6 kcal/mol	≥ 10 kcal/mol
Individualité des molécules	Conservée	Détruit
Température du Processus	Relativement basse	Plus élevée
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement mono couches
Liaisons	Van der Waals	Chimiques
Mécanisme	Diffusion	Rétrécissement du noyau

I.3.3. Mécanisme d'adsorption

C'est le transfert de la phase aqueuse (adsorbat) vers une phase solide (adsorbant). L'efficacité de l'adsorption est fonction de la concentration, de la polarité de la substance dans l'eau et de la température du milieu.

L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes principales voir la Figure I. 4

Etape 1 (très rapide) : Transfert de la particule.

Etape 2 (rapide) : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact de l'adsorbant.

Etape 3 (lente) : Diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration.

Etape 4 (très rapide) : Adsorption dans un micropore [9].

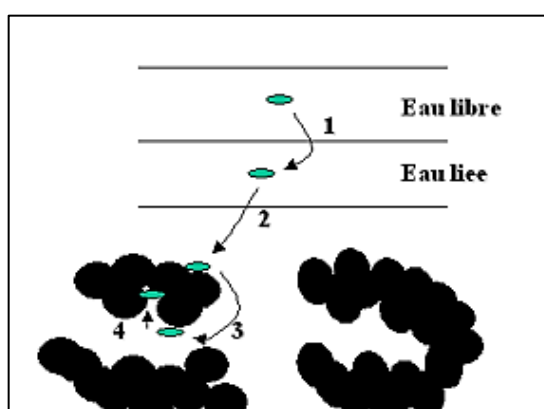


Figure I. 4: Mécanisme du phénomène de l'adsorption.

I.3.4. Facteurs influençant l'adsorption

Les facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption sont comme suit :

- Surface spécifique de l'adsorbant
- pH du milieu (acide ou base)
- Température (paramètre thermodynamique) ; elle peut modifier les interactions moléculaires entre l'adsorbant et l'adsorbat
- Nature de l'adsorbant (polaire ou non polaire)
- Concentration de l'adsorbat ; l'équilibre dépend de la concentration initiale des substances [4].

I.3.5. Isothermes

L'isotherme d'adsorption représente la propriété principale de l'adsorbant, c'est-à-dire sa capacité à éliminer les espèces de la solution. Chaque partie de la courbe d'adsorption peut nous donner des informations sur les mécanismes de sorption potentiels [5].

Une isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e , selon l'équation ci-dessous :

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

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg. g⁻¹).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg. L⁻¹).

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg. L⁻¹).

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

I.3.6. Classes des isothermes

Une proposition de la classification des isothermes d'adsorption selon la nature de la portion initiale de la courbe et sa pente. Cette classification (Figure I. 5) divise les différents types d'isothermes en quatre groupes principaux :

- **Isotherme de type L** : la forme la plus répandue parmi les courbes de sorption. Pour ce type, l'adsorption est favorisée au début du processus, lorsque tous les sites d'adsorption sont vacants.
- **Isotherme de type S** : cette courbe résulte de l'orientation verticale des molécules adsorbées à la surface lors du processus d'adsorption. Il se produit à la suite des interactions entre les molécules adsorbées.
- **Isotherme de type H** : caractérisée par une partie fortement verticale de la pente initiale, indiquant des interactions très fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant où toutes les molécules du soluté sont adsorbées sur le solide. Ces courbes apparaissent dans des cas particuliers où l'adsorbat a une forte affinité avec le substrat.
- **Isotherme de type C** : on ne la trouve que dans des cas particuliers. Où les solutés pénètrent plus facilement dans le solide que le solvant [5]

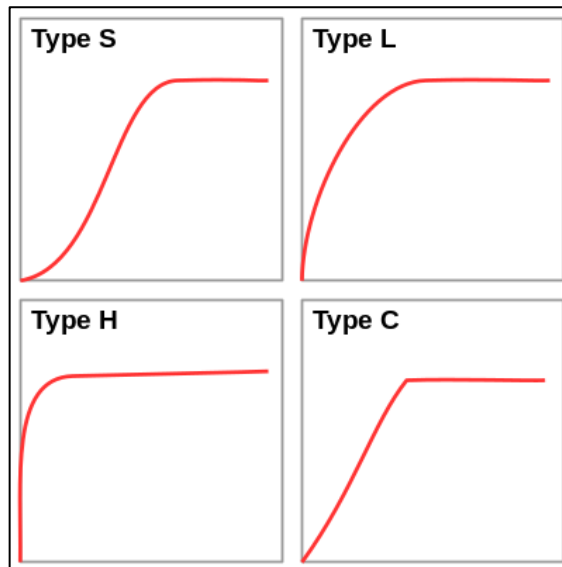


Figure I. 5: Classes des isothermes.

I.3.7. Modèles d'isothermes

Pour modéliser des isothermes, il existe de nombreux modèles et nous avons choisi pour cette étude trois modèles qui sont Langmuir, Freundlich et Temkin.

a. Modèle de Langmuir

L'adsorbant a une capacité d'adsorption limitée à cause des sites actifs qui sont tous identiques et ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté parce qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Cette isotherme est la plus utilisée dans les domaines de l'adsorption car elle est applicable à de faibles concentrations et sa facilité d'utilisation avec les simulations informatiques notamment lorsqu'elle est couplée à des équations de phénomènes de transport [10].

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

Avec :

K_L : Constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$).

Pour savoir si l'adsorption est favorable, l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en matière de facteur de séparation R_L défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad \text{Equation I. 3}$$

b. Modèle de Freundlich

Ce modèle est utilisé pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur d'hétérogénéité $1/n$, il décrit l'adsorption réversible et non pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante [10] :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equation I. 4}$$

Ou par l'équation linéaire :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + n \text{ Ln } C_e \quad \text{Equation I. 5}$$

Avec :

K_F : Constante de Freundlich (L. g⁻¹).

1/n : Intensité d'adsorption est généralement comprise entre 0 et 1.

c. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin suggère que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement jusqu'à l'énergie de liaison maximale.

Cette isotherme peut être modélisée à l'aide de l'équation ci-dessous [10] :

$$q_e = B \text{ Ln } A + B \text{ Ln } C_e \quad \text{Equation I. 6}$$

Avec :

B : Constante liée à la chaleur d'adsorption (J. mol⁻¹).

A : Constante de l'isotherme de Temkin correspondant à l'équilibre des liaisons (L. mg⁻¹).

Tel que :

$$B = \frac{R T}{b_T} \quad \text{Equation I. 7}$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits (J. mol⁻¹. K⁻¹).

T : Température absolue (K).

b_T : Constante de l'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J. mol⁻¹).

Le but de l'isotherme de Temkin est qu'il permet l'évaluation de la chaleur d'adsorption : si la constante **b_T** est positive, le processus d'adsorption serait exothermique.

I.3.8. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption contrôle la vitesse qui détermine le temps pour atteindre l'équilibre du processus. Il s'agit de données importantes pour le développement de procédés d'adsorption.

Pour comprendre les caractéristiques détaillées du processus d'adsorption, les différents modèles cinétiques, à savoir : pseudo-premier ordre (PPO), pseudo-second ordre (PSO) et diffusion intra-particulaire (DIP) de Weber et Morris sont généralement appliqués pour déterminer la dynamique du processus d'adsorption [5]

I.3.9. Modèles cinétiques

a. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (Lagergren)

Ce modèle décrit la cinétique d'adsorption d'une espèce dans une particule adsorbée avec l'équation différentielle ordinaire du premier ordre suivante [10] :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad \text{Equation I. 8}$$

Avec :

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg .g⁻¹).

K_1 : Constante de vitesse de Lagergren (min⁻¹).

t : Temps de contact (min)

Cette équation montre que l'amplitude d'absorption est proportionnelle à la différence entre la concentration finale de la phase adsorbée en équilibre avec la phase liquide et la concentration moyenne des espèces dans la phase adsorbée

Pour tester ce modèle, il convient de représenter graphiquement $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps de contact et de noter le coefficient de détermination R^2

b. Modèle cinétique de pseudo- seconde ordre (Blanchard)

L'adsorption a lieu sur deux sites de surface dans une cinétique de pseudo-second ordre, et peut donc être exprimée par l'équation différentielle de second ordre suivante [10] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equation I. 9}$$

K_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du 2^{ème} ordre (g .mg⁻¹ . min⁻¹).

Cette équation représente graphiquement t/q_t en fonction du temps de contact t : $t/q_t = f(t)$ et noter le coefficient de détermination R^2

c. Modèle de la diffusion intra-particulaire (Weber et Morris)

Ce modèle cinétique s'appuie généralement sur les travaux de Weber et Morris [10] sur l'adsorption par charbon actif et montre que la quantité en adsorbat (q_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$) dont la pente est assimilée à la constante de vitesse selon l'équation suivante :

$$q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad \text{Equation I. 10}$$

Avec :

K_{id} : Constante de la diffusion intra particulaire de Weber et Morris ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$).

$t^{1/2}$: Racine carrée du temps ($\text{min}^{1/2}$)

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

I.3.10. Thermodynamique d'adsorption

D'une façon générale, le processus d'adsorption est toujours accompagné d'un phénomène d'échange thermique qui peut être soit exothermique ou endothermique. Afin que le système soit complètement identifié à l'équilibre thermodynamique, les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° sont alors calculés. Pour cela, en supposant que l'équilibre est atteint, l'énergie libre de la réaction d'adsorption est nulle, alors on peut écrire [4]:

$$\Delta G^\circ = - RT \cdot \text{Ln } K_d \quad \text{Equation I. 11}$$

Où :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Equation I. 12}$$

Alors :

$$\text{Ln}K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \text{Equation I. 13}$$

Avec :

K_d : Constante de distribution ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

ΔH° : Variation de l'Enthalpie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

ΔS° : Variation de l'Entropie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T : Température absolue (K).

R : Constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Partie expérimentale

II. Partie expérimentale

Nous avons réalisé cette étude dans le laboratoire pédagogique de département de la science de la matière à l'université Amar Téliidji de Laghouat, ce travail a pour objectif d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques de l'adsorption d'un colorant (Vert de méthyle) sur le charbon actif.

II.1. Produits et matériels

Tableau II. 1: Produits et matériels.

Produits	Matériels
- Vert de méthyle (VM)	- Etuve (Memmert).
- Charbon Actif Poudre F400 (CAP)	- Agitateurs magnétiques (OVAN).
- Hydroxyde de sodium NaOH (97%)	- Balance (OHAUS).
- Acide chlorhydrique HCl (37%)	- pH mètre (HANNA instruments).
- Eau distillée préparée au laboratoire.	- UV-visible (SP-3000 nano OPTIMA).
	- Centrifugeuse type (Sinal TD4 A).
	- Verrerie courante de laboratoire.

II. 2. Charbon actif poudre

Le matériau adsorbant que nous avons utilisé est le charbon actif en poudre F400, avant chaque utilisation, il doit subir une déshydratation dans une étuve pendant 24 heures à 110°C pour sécher l'humidité et augmenter sa surface spécifique.

II. 3. Préparation des solutions de VM

Nous avons préparé une solution mère de concentration 1 g. L⁻¹ ; en dissolvant une masse de 0.1 g du colorant (vert de méthyle) dans 100 ml d'eau distillée, et par dilution de la solution mère nous avons obtenu des solutions filles de différentes concentrations.

II. 4. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution et déterminer sa concentration, le principe de cette méthode est comme suit :

Un faisceau de lumière incident I_0 traversant une cuvette contenant l'échantillon étudié. Le faisceau sortant est désigné par I , l'appareil donne l'absorbance (A) selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log} \frac{I}{I_0} = \epsilon.l.C$$

Equation II. 1

Avec :

A : Absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore) ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

l : Epaisseur de la cellule optique (cm)

C : Concentration de soluté ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

L'appareil que nous avons utilisé est le SP3000nano, un spectrophotomètre mono faisceau avec une gamme de longueurs d'onde allant de 190 nm à 1100 nm.

Le spectre UV-visible relatif à la molécule du Vert de méthyle est représenté sur la Figure II. 1 :

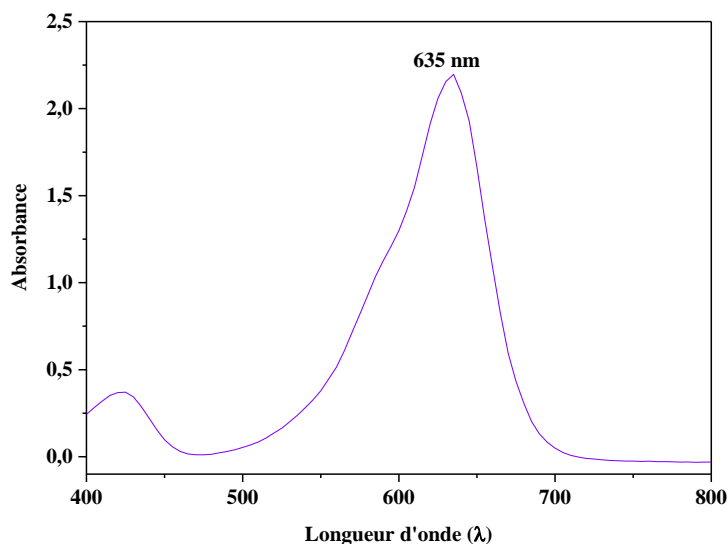


Figure II. 1: Spectre UV relatif au pic du VM.

D'après le spectre UV visible relatif au vert de méthyle (Figure II. 1), on a obtenu une absorbance maximale à une longueur d'onde λ égale à 635 nm qui sera utilisé comme une longueur d'onde caractéristique pour la suite de notre travail.

II.5. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Afin de tracer une courbe d'étalonnage qui obéit à la loi de Beer-Lambert ; nous avons préparé des solutions de vert de méthyle à différentes concentrations allant de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ qui sont par la suite analysées par UV-visible.

Le tracé de l'absorbance en fonction de concentration : $ABS = f(C)$ est donné par la Figure II. 2 :

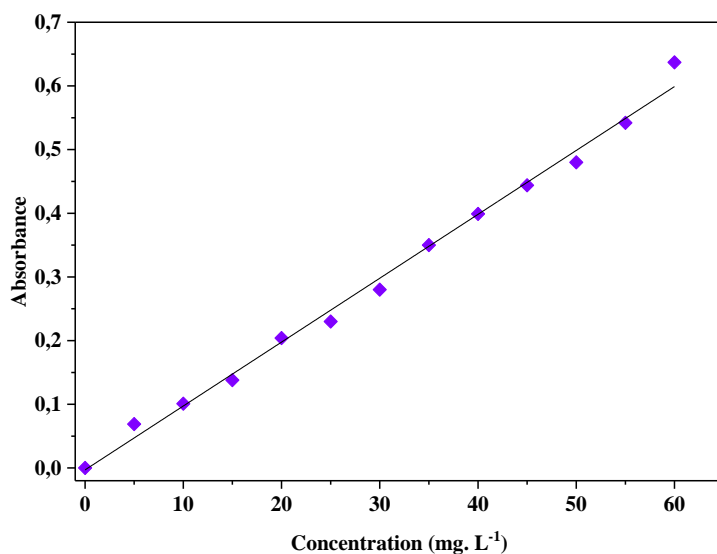


Figure II. 2: Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de VM ($\lambda_{\max}=635$ nm).

D'après la Figure II. 2, nous remarquons une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du colorant avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,993$) cité dans le Tableau II. 2, à partir de cette valeur, on peut dire que le domaine que nous avons choisi satisfait les limites relatives à la loi de Beer-Lambert.

Tableau II. 2: Caractéristiques de la régression linéaire de VM

Composé	Equation	Coefficient de corrélation R^2
Vert de méthyle (VM)	$Y = 0,1003x - 0,00302$	0,993

II.6. Protocoles expérimentaux

II.6.1. Processus d'adsorption

Pour étudier le phénomène d'adsorption de VM sur le charbon actif F400, nous avons réalisé les expériences en mode discontinu dans des flacons scellés avec du parafilm contenant une solution de concentration de 10 mg. L^{-1} de VM avec une masse de charbon actif, le tout est soumis à une agitation à une vitesse constante de $250 \text{ tours. min}^{-1}$. Différents prélèvements sont effectués,

la séparation des deux phases se fait par une centrifugation pendant 5 minutes à 3000 tours. min^{-1} suivie par une analyse par UV-visible.

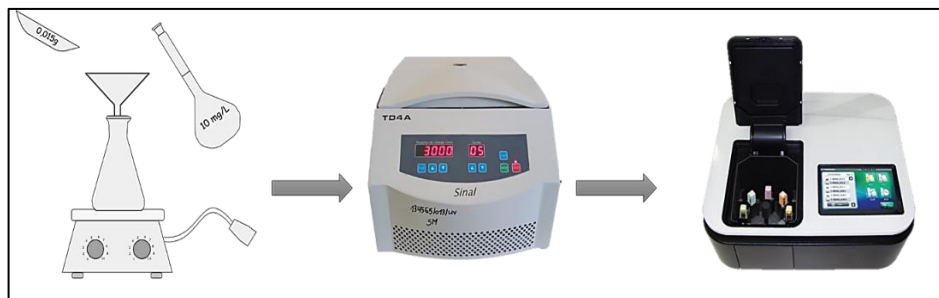


Figure II. 3: Schéma descriptif du processus de l'adsorption de VM sur CAP.

II.6.2. Effet de temps de contact

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption c'est à dire un état de saturation d'adsorbant par l'adsorbat.

Pour suivre la cinétique d'adsorption de VM sur le CAP, nous avons mélangé une solution de 100 ml de concentration 10 mg. L^{-1} avec une masse de 0,015g de charbon actif, ensuite des prélèvements sont effectués à différents temps de 3 secondes à 3 heures d'agitation.

La Figure II. 4 illustre la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation $q_t=f(t)$.

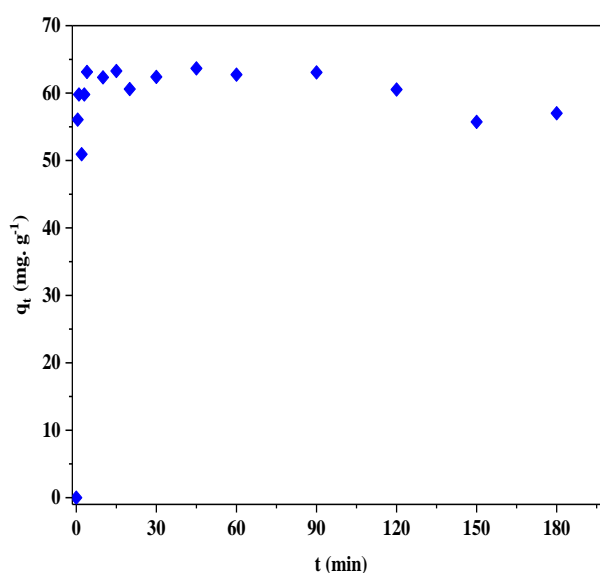


Figure II. 4: Effet de temps de contact d'adsorption du VM sur CAP ($V = 100 \text{ ml}$, $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 22^\circ\text{C} \pm 2$, $m = 0.015\text{g}$, $\text{pH} = 5.6$, $v = 250 \text{ tr. min}^{-1}$).

D'après la Figure II. 4, nous remarquons que la réaction est rapide au début du processus et pendant les premiers minutes et devient de plus en plus lente lorsque le temps d'agitation augmente jusqu'à l'obtention d'un palier (saturation) au bout de 20 minutes où la quantité adsorbée est égale à $63,27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ qui reste presque constante jusqu'à la fin de l'expérience [11].

II.6.3. Effet de la masse

L'influence de la masse d'adsorbant a été étudiée en agitant 100 mL de solution de VM à $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en présence de différentes masses de CAP allant de 0,005 g à 0,05 g.

La Figure II. 5 représente la quantité adsorbée en fonction de la masse de charbon actif $q = f(m)$:

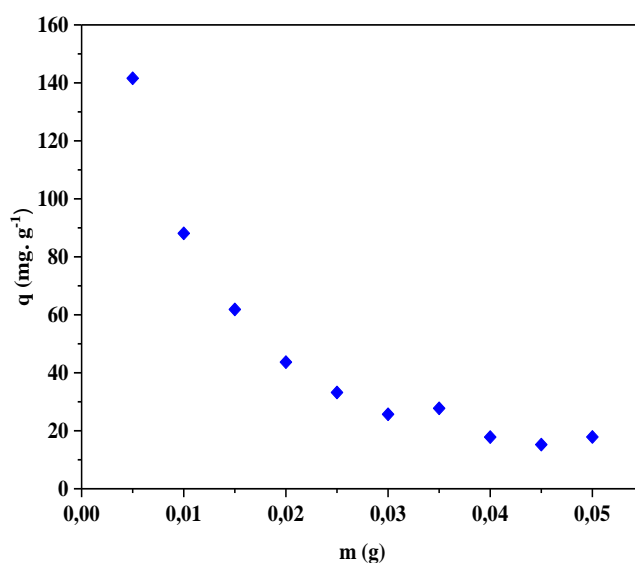


Figure II. 5: Effet de la masse de la solution sur l'adsorption du VM sur CAP ($V = 100 \text{ ml}$, $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 22 \text{ C}^\circ \pm 2$, $t_{eq} = 20 \text{ min}$, $\text{pH} = 5.6$, $v = 250 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$).

D'après la Figure II. 5 on constate que la capacité d'adsorption de VM est élevée aux faibles masses de charbon actif et diminue aux masses plus élevées.

Cela peut être attribuable à la diminution de la surface totale d'adsorption disponible pour VM résultant d'un chevauchement ou d'une agrégation des sites d'adsorption [12].

Pour le reste de cette étude, 0,015 g de CAP a été choisi en raison de sa capacité d'adsorption la plus élevée.

II.6.4. Effet de pH sur l'adsorption

Le pH du milieu est un facteur très important sur le processus d'adsorption. Pour étudier l'effet de ce dernier sur la quantité adsorbée du VM par CAP F400, nous avons effectué une série d'expériences à des pH variant de 2 à 12.

L'ajustement de pH à ces valeurs a été effectué en utilisant une solution de HCl (0,1 N) pour avoir le milieu acide par contre, le milieu basique est obtenu par l'ajout d'une solution de NaOH (0,1 N).

La Figure II. 6 représente la variation de la quantité adsorbée en fonction du pH, $q = f(\text{pH})$.

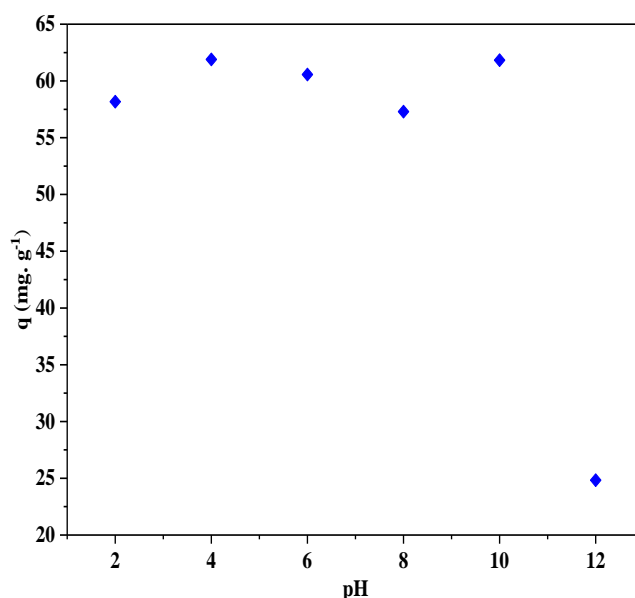


Figure II. 6: Effet de pH de la solution sur l'adsorption du VM sur CAP ($V = 100 \text{ ml}$, $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 22 \text{ C}^\circ \pm 2$, $m = 0.015 \text{ g}$, $t_{eq} = 20 \text{ min}$, $v = 250 \text{ tr. min}^{-1}$).

Comme le montre la Figure II. 6, l'efficacité d'élimination du colorant VM en fonction de pH est considérée stable dans la plage de pH de 2 à 10, et il n'y a pas de variation claire des quantités adsorbées de VM qui reste presque constante dans cet intervalle, puis il y a une forte diminution à $\text{pH} = 12$ avec un changement de la couleur de solution.

Dans cette étude. A des pH faibles, on suppose qu'il y a une diminution de l'hydrolyse des groupements du VM et augmentation de sa stabilité ionique.

Comme prévu, les groupes fonctionnels cationiques du colorant basique testé n'ont pas interagi avec le charbon actif à un pH supérieur à 10 en raison des faibles interactions électrostatiques entre le colorant et le charbon actif [13].

II.6.5. Effet de la température sur l'adsorption

La température c'est un facteur affectant l'adsorption et par laquelle nous pouvons déterminer si la réaction est exothermique ou endothermique.

Pour étudier l'effet de la température sur la rétention de VM, nous avons varié la température entre 20°C jusqu'à 50 °C.

La Figure II. 7 illustre la variation des quantités d'adsorption en fonction de la température $q=f(T)$.

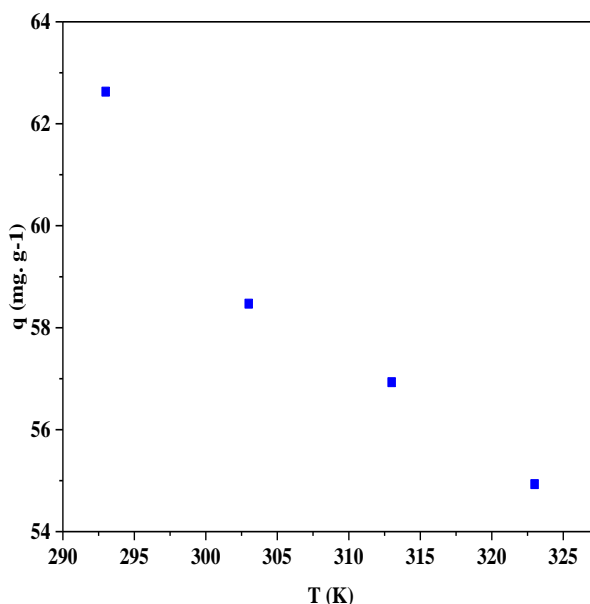


Figure II. 7: Effet de la température de la solution sur l'adsorption du VM sur CAP ($V = 100$ ml, $C_0 = 10$ mg. L⁻¹, $t = 20$ min, $m=0.015$ g, $pH=5.6$, $v = 250$ tr. min⁻¹).

La Figure II. 7 montre une diminution de la capacité d'adsorption du VM en fonction de la température, elle diminue de 62.61 jusqu'à 54.91 mg. g⁻¹ dans la gamme de température étudiée cette diminution montre que le processus de l'adsorption est exothermique.

On note que l'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante [14].

II.6.6. Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes permet de connaître le type et le mécanisme d'adsorption. L'étude a été réalisée en introduisant 0.015g de charbon actif dans 100 ml de solution de concentration initiale variant de 5 mg. L⁻¹ à 40 mg. L⁻¹, le tout est agité pendant 20 minutes à température ambiante.

La Figure II. 8 illustre la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre $q_e = f(C_e)$.

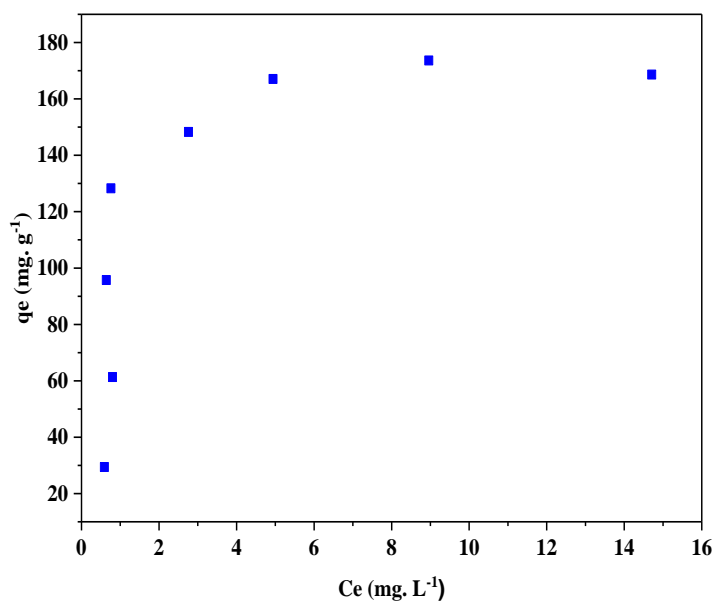


Figure II. 8: Isotherme d'adsorption de VM sur CAP ($V = 100$ ml, $t_{eq}=20$ min, L^{-1} , $T= 22 \pm 2$ C°, $m=0.015$ g, $pH=5.6$, $v = 250$ tr. min^{-1}).

L'isotherme d'adsorption du vert de méthyle par le charbon actif est présentée sur la Figure II. 8. D'après la classification de Giles et al [15], l'isotherme de ce processus montre une allure du type L (dite Langmuir). Cette forme des isothermes de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites de sorption [16].

II.7. Modélisation

II.7.1. Modèles cinétiques

Pour caractériser le mécanisme d'adsorption de vert de méthyle sur le charbon actif F400, trois modèles cinétiques : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et intra particule ont été appliqués pour simuler les données expérimentales.

II.7.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren)

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (Figure II. 9).

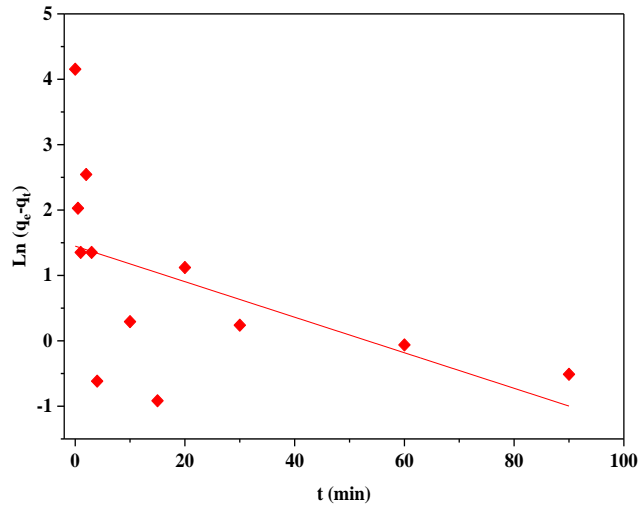


Figure II. 9: Modèle cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du VM sur CAP.

D'après la Figure II. 9 ci-dessus, on constate que ce modèle cinétique n'est pas adéquat pour modéliser notre étude en raison du faible coefficient de corrélation $R^2 = 0,264$.

II.7.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre (Blanchard)

Le graphique de représentation linéaire t/q_t en fonction de t pour l'adsorption de VM est représenté sur la Figure II. 10 :

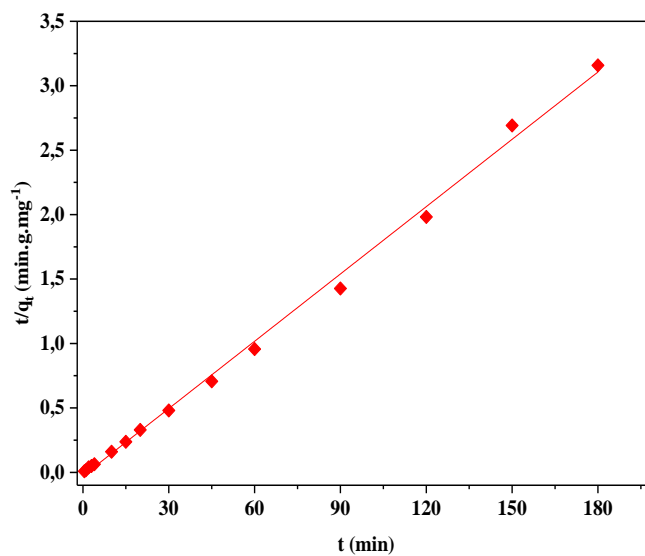


Figure II. 10: Modèle cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du VM sur CAP.

A partir de la Figure II. 10, nous avons obtenu une droite avec un coefficient de corrélation très élevé et proche de l'unité $R^2=0.999$.

II.7.1.3. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire (DIP)

Le graphique (Figure II. 11) représente la quantité en adsorbat en fonction de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k_{id}).

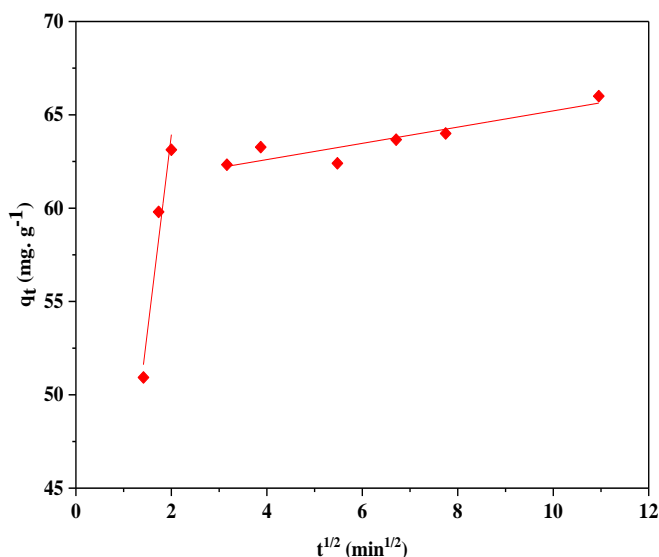


Figure II. 11: Modèle cinétique d'adsorption la diffusion intra-particulaire du VM sur CAP.

A partir des graphiques tracés précédemment (Figure II. 11), nous avons regroupé les différentes constantes de chaque modèle à savoir les constantes de vitesses, les coefficients de corrélation et les quantités adsorbées à l'équilibre dans le Tableau II. 3.

À partir de ce Tableau II. 3, nous remarquons pour une concentration de 10 mg. L^{-1} , la valeur de $q_{e,cal}$ est de $4,254 \text{ mg. g}^{-1}$ dans le cas du pseudo premier ordre, cette valeur qui est plutôt faible par rapport à celle obtenue expérimentalement $63,67 \text{ mg. g}^{-1}$.

En revanche, la quantité adsorbée calculée par le pseudo second ordre est presque identique à celle obtenue expérimentalement.

Ainsi, le coefficient de corrélation de modèle de pseudo-seconde ordre est proche de l'unité et supérieur à celui du pseudo premier ordre, et à partir de là, nous pouvons dire que la cinétique d'adsorption du VM par le CAP est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo second ordre pour cette adsorbat [17, 18].

Tableau II. 3: Valeurs des constants et des coefficients de corrélation des différents modèles cinétiques.

Modèles cinétiques	$q_{e, \text{exp}}$ (mg. g⁻¹)	63,67
PPO	k_1 (min⁻¹)	27,14. 10⁻³
	$q_{e, \text{calc}}$ (mg. g⁻¹)	4,25
	R^2	0,264
PSO	K_2 (min⁻¹)	8,11. 10⁻²
	$q_{e, \text{calc}}$ (mg. g⁻¹)	63,17
	R^2	0,999
DIP	K_{id1} (mg. g⁻¹. min^{1/2})	21,04
	C_1 (mg. g⁻¹)	21,85
	R_1^2	0,958
	K_{id2} (mg. g⁻¹. min^{1/2})	0,44
	C_2 (mg. g⁻¹)	60,86
	R_2^2	0,840

Pour le modèle de la DIP, nous pouvons distinguer deux droites qui prouvent l'existence de deux étapes d'adsorption du VM.

La première étape : représente la diffusion du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure du charbon actif. Cette étape se déroule pendant les premières minutes d'agitation, et avec un taux d'adsorption élevé.

La seconde étape : c'est la diffusion intra-particulaire qui se caractérise par un ralentissement de la quantité adsorbée, c'est donc comme une étape de limitation de la vitesse d'adsorption

Au vu des résultats de Tableau II. 3, nous remarquons clairement que la vitesse diffusion k_{id} de la première étape est plus élevée que celle de la deuxième étape, ceci a été confirmé par les expériences, qui ont conclus que la vitesse de la deuxième étape est lente par rapport à la première étape [19].

II.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les données d'équilibre pour l'adsorption de VM sur CAP ont été modélisées par trois expressions linéarisées des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.7.2.1. Isotherme de Langmuir

L'adsorption du vert de méthyle sur charbon actif a été modélisée par l'isotherme de Langmuir ou nous avons tracé C_e/q_e en fonction de C_e .

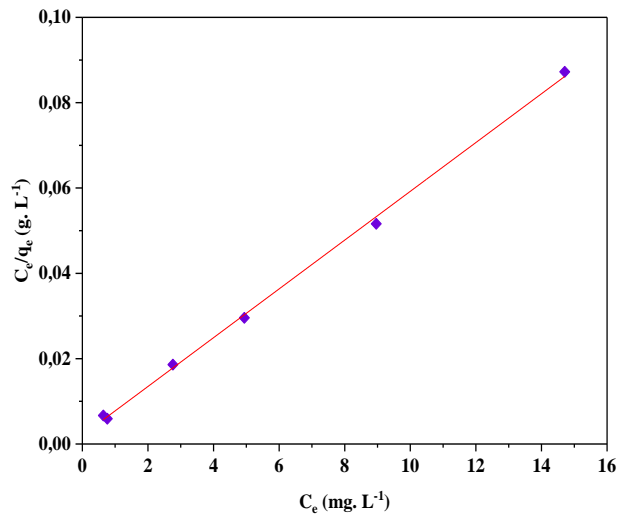


Figure II. 12: Modélisation par l'équation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de VM sur CAP.

La Figure II. 12 représente une droite avec un bon coefficient de corrélation $R^2=0,999$; donc on peut dire que cette isotherme est en accord avec notre étude.

II.7.2.2. Isotherme de Freundlich

Cette adsorption est modélisée aussi par l'isotherme de Freundlich en traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$

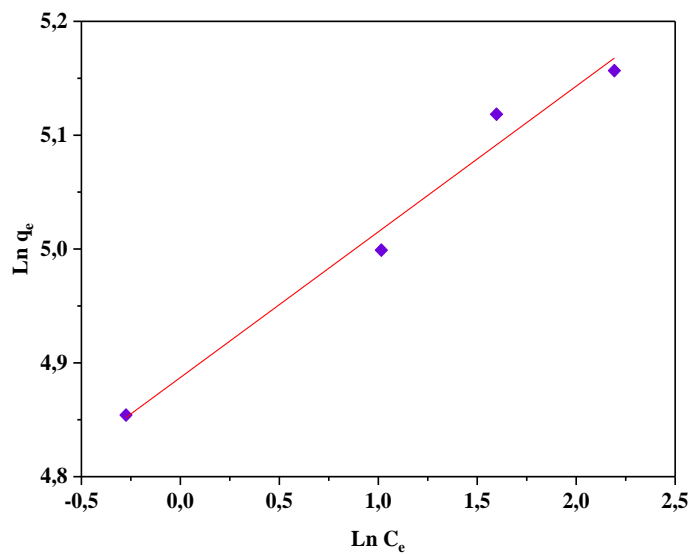


Figure II. 13: Modélisation par l'équation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de VM sur CAP.

D'après la Figure II. 13, le modèle de Freundlich semble adéquat pour linéariser les résultats obtenus concernant l'isotherme avec un coefficient de corrélation $R^2=0,979$.

II.7.2.3. Isotherme Temkin

Afin d'avoir le modèle de Temkin, nous avons tracé q_e en fonction de $\ln C_e$

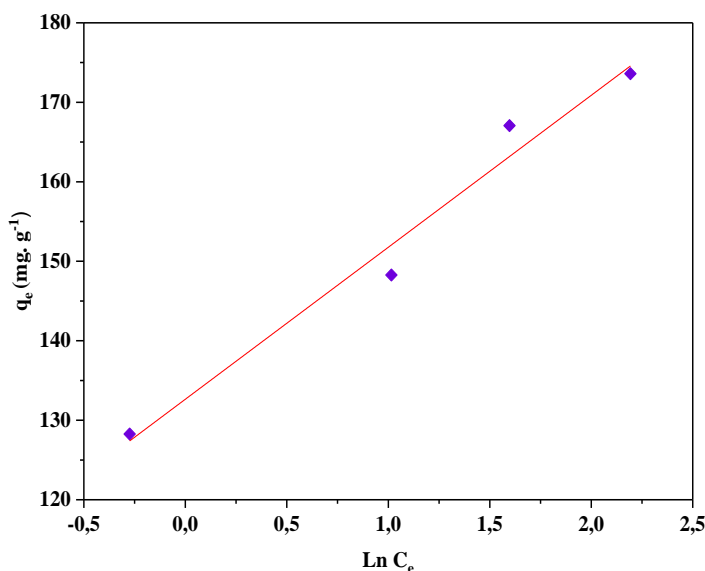


Figure II. 14: Modélisation par l'équation de Temkin de l'isotherme d'adsorption de VM sur CAP.

A partir de la Figure II. 14, un coefficient de corrélation important $R^2=0.975$ est obtenu donc on peut dire que l'isotherme de Temkin correspond aussi à modéliser cette adsorption. Le Tableau II. 4 représente les constantes et les coefficients de régression linéaires R^2 des différentes isothermes.

On constate d'après le Tableau II. 4, qu'il y a une bonne corrélation entre les données d'adsorption et le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation $R^2=0,999$ et une capacité maximale d'adsorption égale à $174,825 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

La valeur calculée de $R_L=0,035$ est ($0 < R_L < 1$) ce qui indique que l'adsorption est favorable pour le charbon actif [20].

Un processus d'adsorption favorable pour le modèle de Freundlich, la valeur de $1/n$ inférieure à 1 et comprise entre 0,1 et 0,5 indique une adsorption normale qui s'est produite sur une surface hétérogène d'adsorbant et par conséquent, ce modèle est toujours fiable pour décrire les données d'adsorption.

Tableau II. 4: Constantes et coefficients de régression des différentes isothermes.

Langmuir	q_m (mg. g⁻¹)	174,825
	K_L (L. mg⁻¹)	2,790
	R_L	0,035
	R²	0,999
Freundlich	1/n	0,127
	N	7,874
	K_F	132,569
	R²	0,979
Temkin	B	19,119
	A_T (L. mg⁻¹)	1030,52
	B_T (j. mol⁻¹)	0,128
	R²	0,975

La valeur de **n** obtenue dans ce travail était supérieure à 1, informant le support du processus physique dans l'adsorption [21, 22].

Le modèle de Temkin a permis d'évaluer la chaleur d'adsorption à travers ; la constante **b_T** pour ce processus, les valeurs obtenues pour cette constante étaient positives, suggérant qu'un processus exothermique s'est produit [23].

II.8. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique est une étude qui vise à savoir si la réaction est exothermique ou endothermique, et c'est un facteur qui affecte le processus d'adsorption, selon la nature des molécules de l'adsorbant et l'absorbant utilisé.

Pour étudier le phénomène de thermodynamique de l'adsorption de VM sur CAP on a traces $\ln K_d = f(1/T)$

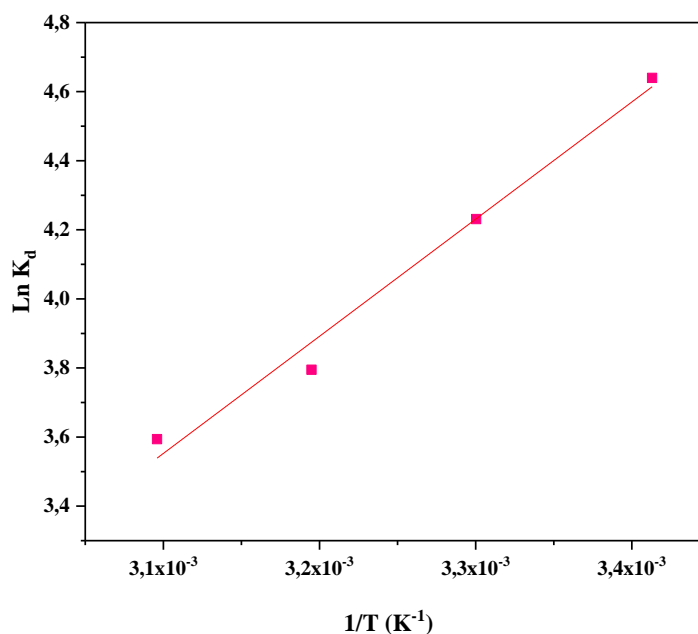


Figure II. 15: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de VM sur CAP.

La Figure II. 15 montre l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du CAP pour l'élimination du colorant VM.

Le Tableau II. 5 donne les valeurs de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard, extrapolées à partir de la Figure II. 15

Tableau II. 5: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de VM sur CAP

T(K)	ΔH° (KJ. mol ⁻¹)	ΔS° (J. mol ⁻¹)	R ²	ΔG° (KJ. mol ⁻¹)
298				-11,2403
303				-10,6613
308	-28,2046	-57,898	0,984	-10,0823
313				-9,5033

Comme le montre le Tableau II. 5, les valeurs négatives de ($\Delta G^\circ < 0$) pour VM à différentes températures représentent que le processus d'adsorption est spontané et thermodynamiquement favorable. On observe aussi que les valeurs de ΔG° augmentent avec l'augmentation de la température. Cette valeur confirme que les molécules de VM sont facilement adsorbées sur le CAP à température ambiante.

Les valeurs négatives ($\Delta H^\circ < 0$) indiquent que l'adsorption de VM sur CAP sont des réactions exothermiques ce qui signifie qu'une élévation de la température conduit à une capacité d'adsorption inférieure de CAP à l'équilibre, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.

Un processus d'adsorption est généralement considéré comme physique si ($20 \text{ KJ. mol}^{-1} < \Delta H^\circ < 40 \text{ KJ. mol}^{-1}$) [24] et par conséquent, l'adsorption de VM sur CAP est davantage confirmée en tant que physisorption dans cette étude.

D'autre part, les valeurs négatives de ($\Delta S^\circ < 0$) révèlent la libération d'énergie et une diminution du caractère aléatoire à l'interface solide/liquide au cours du processus d'adsorption. Cela suggère également qu'il n'y a pas de changements significatifs dans la structure interne de l'adsorbant par l'adsorption.

Selon tout ce qui précède, l'affinité du CAP avec le VM est forte, ce qui se traduit par une plus grande capacité d'adsorption dans cette étude [25].

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce mémoire, ont eu pour objectif d'étudier l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur un charbon actif commercial (F400) afin de déterminer les points optimaux de quelques paramètres physico-chimiques.

L'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques (temps de contact, pH, masse d'adsorbant et la température) sur la capacité d'adsorption du VM sur le CAP a montré que :

- Le processus d'adsorption est rapide avec un temps d'équilibre de 20 minutes et une quantité adsorbée égale à $63,27 \text{ mg. g}^{-1}$.
- La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.
- L'adsorption est favorable à faible température et à $\text{pH} = 10$.
- L'isotherme d'adsorption du VM sur le CAP est de type L selon la classification de Giles et all.
- L'application des modèles de Freundlich, Temkin et de Langmuir à l'ensemble des points expérimentaux indiquent que le processus de fixation de ce colorant sur le charbon semble bien corrélé par ses trois modèles avec une capacité d'adsorption maximale $174,83 \text{ mg. g}^{-1}$.
- L'adsorption du VM suit une cinétique de second-ordre et la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante.
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont négatives de (ΔG° , ΔH° et $\Delta S^\circ < 0$) montre que le processus d'adsorption est spontané, exothermique avec une diminution du caractère aléatoire à l'interface solide/liquide, donc on peut dire que l'affinité du CAP avec le VM est forte avec une grande capacité d'adsorption.

Afin de compléter l'étude de cette adsorption, une étude physico-chimique de l'adsorbant utilisé et une tentative de faire un processus de désorption afin de le récupérer.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. H Benansour, O Boughzala, D Dridi, *et al.*, *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau, 2011. 24(3): p. 209-238.
2. Z A. Hussein, S K. Abbas, and L M. Ahmed, *UV-A activated ZrO₂ via photodecolorization of methyl green dye*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018. 454: p. 012132.
3. E S F. Al Hussnawe, *Preparation, characterization and application of zinc oxide for treatment of methyl green dye*. 2015, Ministry of Higher Education.
4. A Beriber, *Étude de l'adsorption et de la désorption de l'amoxicilline sur un charbon actif à base de pédicelle de datte*. 2016, Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés Département de Génie de L'Environnement.
5. T Sahoo and B Prelot, *Chapter 7 - Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology*, in *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, B Bonelli, et al., Editors. 2020, Elsevier. p. 161-222.
6. M.N Crepy, *Dermatoses professionnelles aux colorants*. INRS, 2004.
7. LU. J, *Etude comparative sur les charbons actifs*. Ecole nationale du génie rural des eaux et des forêts (ENGREF), 2005.
8. A Mellah, D Harik, and O Haouchine, *Etude de l'effet de la concentration sur l'adsorption de deux produits pharmaceutiques (le phenobarbital et l'ibuprofene) sur le charbon actif en poudre le F400*. J Mater Environ Sci, 2014. 5: p. 2413-7.
9. G P Atheba, *Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé*. 2009, Université Paul Verlaine - Metz.
10. M Benjelloun, Y Miyah, G Akdemir Evrendilek, *et al.*, *Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types*. Arabian Journal of Chemistry, 2021.
11. FZ Batana, MB Taouti, and A Guibadj, *Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée*. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 2019. 5(4).
12. P Nuengmatcha, R Mahachai, and S Chanthai, *Thermodynamic and kinetic study of the intrinsic adsorption capacity of graphene oxide for malachite green removal from aqueous solution*. Oriental journal of chemistry, 2014. 30(4): p. 1463.

13. G Bayramoglu, B Altintas, and M. Y Arica, *Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin*. Chemical Engineering Journal, 2009(152): p. 339–346.
14. O. Khelifi, I. Mehrez, W. Ben salah, *et al.*, *Etude de l'adsorption du bleu de methylene (bm) a partir des solutions aqueuses sur un biosorbant prepare a partir des noyaux de datte algerienne*. Larhyss Journal, 2017. 28: p. 135-148.
15. C Giles, D Smith, and A Huitson, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*. Journal of colloid and interface science, 1974. 47(3): p. 755-765.
16. C Djelloul, *Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles*. 2014, Faculté des sciences et de la technologie UMKBiskra.
17. FZ. Batana, MN. Rebizi, and A. Guibadj, *Algerian bentonite bridged for removes cationic dye from aqueous solutions by adsorption: Modelling, optimization and kinetics study*. International Journal of Advanced Studies, 2022. 11(3).
18. M Laabd, A El Jaouhari, H Chafaia, *et al.*, *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline*. Journal of Materials and Environmental Science, 2015. 6: p. 1049-1059.
19. T Masmoudi, S Guergazi, and S Achour, *Mercury removal by activated carbon*. LARHYSS Journal 2018(34): p. 21-38.
20. A Karim, B Mounir, M Hachkar, *et al.*, *Élimination du colorant basique « Bleu de méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi*. Revue des sciences de l'eau, 2010. 23(4): p. 375-388.
21. L Cundari, KF Sari, and L Anggraini. *Batch study, kinetic and equilibrium isotherms studies of dye adsorption of jumputan wastewater onto betel nuts adsorbent*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2018.
22. A Nandiyanto, G Girsang, R Maryanti, *et al.*, *Isotherm adsorption characteristics of carbon microparticles prepared from pineapple peel waste*. Communications in Science and Technology, 2020. 5(1): p. 31-39.
23. R Rossetto, G Maciel, D Bortolini, *et al.*, *Acai pulp and seeds as emerging sources of phenolic compounds for enrichment of residual yeasts (Saccharomyces cerevisiae) through biosorption process*. Lwt, 2020. 128: p. 109-447.
24. J Wang, Y Zheng, and A Wang, *Coated kapok fiber for removal of spilled oil*. Marine Pollution Bulletin, 2013. 69(1): p. 91-96.
25. C H Huang, K P Chang, H D Ou, *et al.*, *Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. 141(1): p. 102-109.

ملخص

في هذه الأطروحة، اهتمنا بدراسة عملية امتزاز صبغة الميثيل الأخضر الموجبة على الكربون المنشط، ولهذا أجرينا سلسلة من التجارب حيث قمنا بتحليل محلول VM باستخدام مقياس الطيف الضوئي UV-VIS. في الجزء الأول، تابعنا تأثير عوامل معينة على هذه الظاهرة، مثل وقت التلامس، وكتلة المادة الممتزة، ودرجة حموضة المحلول ودرجة الحرارة. في الجزء الثاني درسنا الخواص الحركية حيث تم الحصول على التوازن بعد 20 دقيقة مما يعني أنه رد فعل سريع من شبه الدرجة الثانية. متساوي الحرارة من النوع L ومُصمم جيداً بواسطة نماذج لونغمير؛ فريندليش و تيمكين. تشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن عملية الادمصاص طاردة للحرارة وتلقائية وبترتيب متزايد عند السطح البيئي السائل والصلب.

الكلمات المفتاحية: الفحم المنشط، الميثيل الأخضر، حركيات الامتزاز، متساوي الحرارة، الديناميكا الحرارية.

Résumé

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude du processus d'adsorption d'un colorant cationique le vert de méthyle sur le charbon actif, et pour cela nous avons réalisé une série d'expériences où nous avons analysé une solution de VM à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS. Dans la première partie, nous avons suivi l'effet de certains facteurs sur ce phénomène, tels que temps de contact, masse de l'adsorbant, pH de la solution et température. Dans la deuxième partie, nous avons étudié la cinétique où l'équilibre a été obtenu au bout de 20 minutes, ce qui signifie qu'il s'agit d'une réaction rapide du pseudo second ordre. L'isotherme est de type L et bien modélisé par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. L'étude thermodynamique indique que le processus d'adsorption est exothermique, spontanée et en ordre croissant à l'interface liquide-solide.

Mots clés : Charbon actif, vert de méthyle, cinétique d'adsorption, isotherme, thermodynamique.

Abstract

In this thesis, we were interested in the study of the process of adsorption of a cationic dye methyl green on activated carbon, and for this we carried out a series of experiments where we analyzed a solution of VM at using a UV-VIS spectrophotometer. In the first part, we followed the effect of certain factors on this phenomenon, such as contact time, mass of the adsorbent, pH of the solution and temperature. In the second part, we studied the kinetics where the equilibrium was obtained after 20 minutes, which means that it is a fast reaction of the pseudo second order. The isotherm is of type L and well modeled by the models of Langmuir, Freundlich and Temkin. The thermodynamic study indicates that the adsorption process is exothermic, spontaneous and in increasing order at the liquid-solid interface.

Key words: Activated carbon, methyl green, adsorption kinetics, isotherms, thermodynamics.