

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 تليجي 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. MEBARKI Nour El Imane Amina

Mme. SACI Fatna

THEME

**Elimination d'un colorant cationique Vert Malachite
par adsorption sur un charbon actif commercial**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah

Pr

Président

Mr. TAOUTI Mohamed Bachir

MAA

Examineur

Mlle. BATANA Fatima Zohra

MCA

Promotrice

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Nous tenons à remercier avant tout Allah le tout puissant qui nous a donné la Santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Ce mémoire n'aurait pas pu être réalisée sans la contribution de nombreuses personnes que nous tenons à remercier par ces quelques lignes.

Nous remercions spécialement à notre encadreur de mémoire **Dr. BATANA Fatima Zohra** pour sa gentillesse, ses conseils et son orientation étape par étape dans notre travail.

Nous adressons nos remerciements aux membres du jury : **Pr. TAOUTI Mohamed Benabdallah** et **TAOUTI Mohamed Bachir** d'avoir accepté de juger ce travail.

Nos sincères remerciements au chef du département **Dr. HAMDI Ahmed** et tous nos enseignants du département Sciences de la Matière pour leurs efforts en notre faveur.

Grand merci aux ingénieurs du laboratoire pédagogique **Mme. BENHAMED BENMOULAI Sarah**, **Mr. FIDJEL Brahim** et **Mr. BOUZIDI Hocine** et **Mme ABDELALI Khadidja Nesrine** ingénieur à l'ENS pour leurs soutiens et leurs encouragements, Pour les informations utiles et un bon suivi au laboratoire pédagogique.

Enfin merci à tous ceux qui ont participé d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je tiens avec grand plaisir que je dédie ce modeste travail :

Aux personnes les plus chères de ma vie

À ma mère pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices

À mon père pour son soutien son affection et la confiance qu'il m'a
accordée.

À mes chers frères et ma sœur.

À tous mes amis de promotions de 2^{ème} année master inorganique et
organique.

À Fatima, Manel, Amani, Romaïssa ;

Et À Nawal, Amina ;

À mes collègues Messaouda, Fatiha et Ikram.

À tous les membres de la famille et toute personne qui porte le nom

MEBARKI ET AMRANI,

Je dédie ce travail à tous ceux qui ont participé à ma réussite.

Nour El Imane Amina.

Dédicaces

Au nom du Dieu tout puissant

Je dédie ce travail

A l'âme de mon très cher père

A ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

À mes adorables sœurs et à mes très chers frères que j'adore et je leurs souhaite tout le bonheur de la vie.

Pour mon mari et ma belle-famille (**Daoudi**)

Que dieu les protège.

A ma chère amie et binôme Nour El Imane.

A toutes mes amies.

A toute la promotion master 2 chimie inorganique **2022**.

À tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Et à tous ceux qui j'aime et qui m'aime.

Fatna

Table des matières

Introduction générale	1
I. Partie bibliographique	3
I.1. Colorants	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Types des colorants	3
I.1.2.1. Colorants naturels	3
I.1.2.2. Colorants synthétiques	3
I.1.3. Classification des colorants	3
I.1.4. Toxicité des colorants	4
I.1.5. Utilisations et applications des colorants	4
I.2. Vert malachite (VM)	5
I.2.1. Définition.....	5
I.2.2. Utilisations de VM	5
I.2.3. Toxicité de VM.....	6
I.3. Charbon actif	6
I.3.1. Historique	6
I.3.2. Définition.....	6
I.3.3. Structure du charbon actif	6
I.3.4. Préparation de charbon actif	7
I.3.5. Caractéristiques du charbon actif	7
I.4. Adsorption	7
I.4.1. Définition.....	7
I.4.2. Types d'adsorption.....	8
I.4.3. Mécanisme d'adsorption	8
I.4.4. Facteurs influençant sur l'adsorption	9
I.4.5. Cinétique d'adsorption	9
I.4.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren)	10
I.4.5.2. Modelé de pseudo second ordre.....	10
I.4.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire DIP.....	11
I.4.6. Classification des isothermes d'adsorption	11
I.4.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	12
I.5. Thermodynamique d'adsorption	13

II. Partie expérimentale	15
II.1. Produits	15
II.2. Matériels.....	15
II.3. Préparation de la solution mère du colorant « vert malachite »	15
II.4. Spectrophotomètre UV-Visible.....	15
II.5. Vérification de la loi de Beer-Lambert	16
II.6. Longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max})	16
II.7. Courbe d'étalonnage (Loi de Beer Lambert)	17
II.8. Cinétique d'adsorption de vert malachite sur le charbon actif.....	17
II.8.1. Protocoles expérimentaux.....	17
II.8.2. Effet du temps de contact	18
II.8.3. Effet de la masse.....	18
II.8.4. Effet de pH.....	19
II.8.5. Effet de la température	20
II.9. Isotherme d'adsorption.....	20
II.10. Validation des modèles cinétiques	21
II.10.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre (Lagergren)	21
II.10.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre (Blanchard).....	22
II.10.3. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire DIP (Weber et Morris).....	22
II.11. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	24
II.11.1. Isotherme de Langmuir.....	24
II.11.2. Isotherme Freundlich.....	24
II.11.3. Isotherme de Temkin	25
II.12. Etude thermodynamique	26
Conclusion générale	28
Références bibliographiques	29

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 en 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'adsorbat	(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	(mg.g ⁻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 malachite	
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: Représentation schématique de la structure d'un charbon actif.....	6
Figure I. 2: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.	7
Figure I. 3: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.....	8
Figure I. 4: Classification des isothermes selon Gilles	11
Figure II. 1: Spectre UV relatif au pic du VM.	16
Figure II. 2: Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de VM ($\lambda=620\text{nm}$).	17
Figure II. 4: Cinétique d'adsorption du VM sur charbon actif.....	18
Figure II. 5: Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de VM	18
Figure II. 6: Effet de pH de la solution sur l'adsorption du VM sur le charbon actif.....	19
Figure II. 7: Effet de la température sur l'adsorption du VM sur le charbon actif	20
Figure II. 8: Isotherme d'adsorption de VM sur le charbon actif	21
Figure II. 9: Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du VM sur charbon actif.	21
Figure II. 10: Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du VM sur charbon actif.....	22
Figure II. 11: Cinétique d'adsorption de VM sur charbon actif selon le modèle de DIP.	22
Figure II. 12: Modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de VM sur le charbon actif.....	24
Figure II. 13: Modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de VM sur le charbon actif. ...	24
Figure II. 14: Modèle de Temkin de l'isotherme d'adsorption de VM sur le charbon actif.	25
Figure II. 15: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de VM sur le charbon actif.	26

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes	3
Tableau I. 2: Classification des colorants	4
Tableau II. 1: Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation de VM.	17
Tableau II. 2: Valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de corrélation :.....	23
Tableau II. 3: Valeurs des constantes et coefficients de corrélation des trois modèles isothermes.	25
Tableau II. 4: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de VM sur le charbon actif.	26

Introduction générale

Introduction générale

Depuis l'antiquité les hommes produisent plus de composés chimiques dans l'eau due aux activités domestiques, agricoles, industrielles qui deviennent une source de pollution. Au cours du XX^e siècle, on a pris de plus en plus conscience de l'impact de pollution sur l'environnement et la santé publique et cette prise de conscience a conduit à la mise au point et à l'application de méthodes et de technologies visant à réduire la pollution, les chercheurs ont essayés toujours de trouver de nouvelles méthodes de traitement de l'eau, plus écologiques et peu coûteuses [1]

Il y a plusieurs procédés de décontamination de l'eau qui sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles tels que : la coagulation-floculation, l'oxydation, la filtration et l'adsorption qui reste une technique de choix vu son coût et sa facilité de mise en œuvre. Parmi les matériaux adsorbants, nous pouvons citer les argiles, zéolites, alumines activées, tourbe, biomasse, biopolymères, résidus agricoles, sous-produits industriels et les charbons actifs, ces derniers sont caractérisés par une grande surface spécifique et qui lui permet d'adsorber différents composés [2].

La séparation des colorants notamment les cationiques des eaux usées a toujours fait l'objet de recherches dans le domaine de l'environnement. Les différents matériaux et procédés de préparation, les propriétés physicochimiques des adsorbants diffèrent considérablement, et il n'est pas clair quel paramètre affecte l'adsorption du colorant et dans quelle mesure.

Dans ce contexte, le but de ce travail est d'éliminer le colorant cationique Vert Malachite à partir des solutions aqueuses par le charbon actif commercial, ainsi l'influence de certains paramètres a été étudiée tels que la masse d'adsorbant, le pH et la température.

La cinétique d'adsorption, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont aussi été étudiés.

Ce mémoire est présenté en deux grandes parties :

La première partie est une synthèse bibliographique qui englobe des :

- Généralités sur les adsorbants notamment le charbon actif.
- Rappel sur les colorants et plus précisément le vert malachite et ses caractéristiques.
- Rappel sur l'adsorption, la cinétique, les isothermes et leurs différents modèles.

La seconde partie comporte :

- Exploitation des produits, matériels et du protocole expérimental,
- Discussion des résultats expérimentaux.

Et nous avons terminé par une conclusion générale.

Partie bibliographique

I. Partie bibliographique

I.1. Colorants

I.1.1. Définition

Un colorant désigne un produit capable de se fixer à un substrat et le teindre d'une manière durable. Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [3].

I.1.2. Types des colorants

I.1.2.1. Colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes, les micro-organismes et le corps des animaux. Aujourd'hui, les colorants naturels sont très utilisés dans les produits alimentaires cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes [3].

I.1.2.2. Colorants synthétiques [3]

Un colorant proprement dit est une substance qui possède des propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont récapitulés dans le tableau I.1

Tableau I. 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes [4].

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

I.1.3. Classification des colorants

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (Classification chimique) ou selon le domaine d'application (Classification tinctoriale) comme mentionné dans le tableau ci-dessous.

Tableau I. 2: Classification des colorants [3].

Classification chimique	Classification tinctoriale
Colorants anthraquinones	Colorants azoïques insolubles
Colorants indigoïdes	Colorants de cuve
Colorants xanthènes	Colorants directs
Colorants phtalocyanines	Colorants à mordants
Colorants nitres et nitroses	Colorants acides

I.1.4. Toxicité des colorants [5]

Différents colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (inférieur à 1 mg. L⁻¹). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable des eaux usées contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique.

Les colorants peuvent avoir des effets toxiques sur la santé humaine et provoquer :

- Irritations de la peau et des dermites (Eczéma et ulcération),
- Réactions allergiques et asthme,
- Risques cancérogènes, des tumeurs urinaires.

I.1.5. Utilisations et applications des colorants [5]

Les grands domaines d'application des colorants sont :

- Industrie textile,
- Industrie de matières plastiques,
- Industrie de la peinture,
- Industrie pharmaceutique,
- Industrie des colorants alimentaires,
- Industrie des papiers.

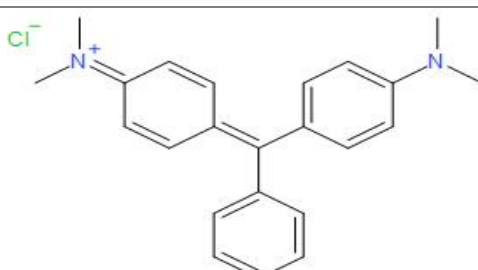
Le colorant qui fait l'objet de notre étude est la verte malachite pour sa disponibilité et sa solubilité dans l'eau.

I.2. Vert malachite (VM)

I.2.1. Définition

C'est un composé organique synthétique de la famille triphénylméthane, le nom de « Vert Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite, qui est également appelée vert d'aniline ou vert de diamant B [6]. Les différentes propriétés physico-chimiques du VM sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I. 3: Propriétés physico-chimiques du VM [7].

Apparence	Cristaux vert foncé
Couleur	Bleu-vert
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse Molaire (g. mol⁻¹)	364.911
Structure chimique	
pKa	10
λ_{max} (nm)	620
T_{fus}(°C)	150

I.2.2. Utilisations de VM

Le VM est utilisé dans différents domaines comme :

- Teinture du coton, soie, papier, cuir et laine.
- Fabrication de peintures [8].
- Antiseptique pour les applications externes sur les plaies et les ulcères [9].
- Agent de colorants alimentaires et additifs alimentaires
- Désinfectant médical [10].
- Indicateur coloré de pH en chimie.

I.2.3. Toxicité de VM

- Dangereux et cancérigène à cause de la présence d'azote dans sa structure.
- Peut causer des effets néfastes dans le foie, les branches, les reins, l'intestin et réduit la fertilité après consommation par voie orale.
- Peut provoquer l'irritation des voies respiratoires par inhalation et causer le tractus gastro-intestinal après l'ingestion [9].
- Provoque une irritation des yeux et de la peau avec rougeur et douleur [10].

I.3. Charbon actif

I.3.1. Historique

Dès 1930, il est utilisé dans le traitement de l'eau pour supprimer l'odeur et le goût. A cette époque, il n'était disponible que sous forme de poudre. Le charbon actif en grain a vu le jour durant la première guerre mondiale, il était utilisé dans les masques à gaz [11].

I.3.2. Définition

C'est un composé obtenu par calcination en général de tout composé organique. Il est souvent caractérisé par une grande surface spécifique qui lui permet d'adsorber différents composés. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation, purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants [12].

I.3.3. Structure du charbon actif

La structure de charbon actif peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans formés par des poly cycles aromatiques (également appelés feuilles de graphène). L'espace libre entre ces feuilles constitue la porosité du carbone. La structure d'un carbone est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est responsable de sa surface spécifique. La figure I.1 donne la structure du charbon actif.

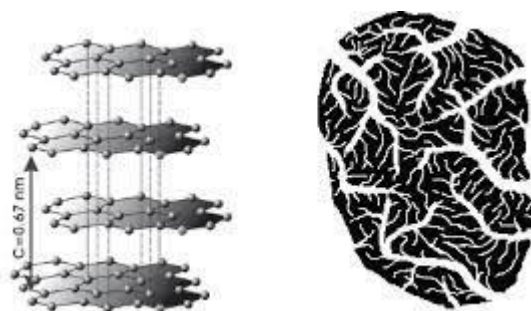


Figure I. 1: Représentation schématique de la structure d'un charbon actif [13]

I.3.4. Préparation de charbon actif [14]

Elle consiste à une carbonisation (élimination des matières volatiles par voie thermique entre 500°C -700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte en présence de catalyseurs), suivie soit par une activation physique (700°C – 1000°C pendant 24h à 72h), soit par une activation chimique qui est généralement réalisée en plusieurs étapes en présence d'agent activant.

I.3.5. Caractéristiques du charbon actif [14]

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif et de déterminer ses conditions d'utilisation.

- Volume poreux et la taille des pores,
- Surface spécifique,
- Taille des grains,
- Dureté,
- Densité,
- Indice d'iode,
- Teneur en cendres.

I.4. Adsorption

I.4.1. Définition [15]

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases (liquide ou gazeuse/ solide) due à la fixation des molécules (ou atomes) de la phase liquide ou gazeuse appelé adsorbat sur une surface solide appelé adsorbant.

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

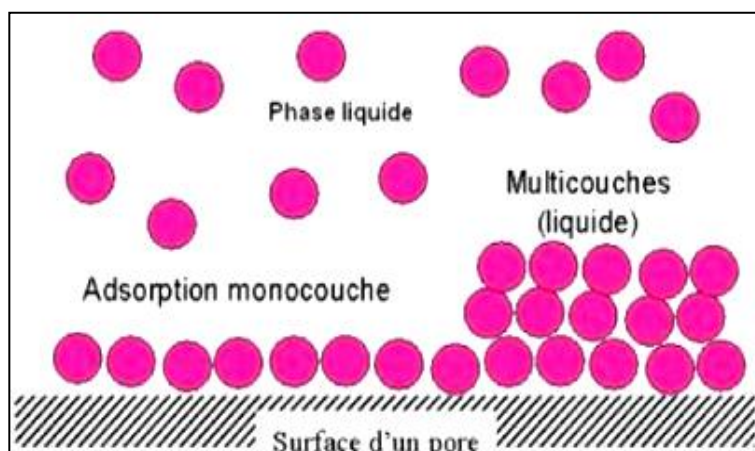


Figure I. 2: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

I.4.2. Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique qui sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau I. 4 : Différence entre physisorption et chimisorption.

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van Der Waals	Covalente et ionique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Energie de liaison (kJ. mol ⁻¹)	<40	> 40
Chaleur d'adsorption (kcal. mol ⁻¹)	20	20-200
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Homogène
Mobilité d'adsorbat	Très grande	Limitée
Désorption	Facile	Difficile

I.4.3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption peut se faire en trois étapes différentes (Figure I. 3)

•**Diffusion externe** : Correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide ou gazeuse) au sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Le transfert de matière dépend de l'écoulement du liquide sur la surface de l'adsorbant.

•**Diffusion interne** : les molécules de liquide pénètrent à l'intérieur des pores. La diffusion dépend du gradient de concentration du soluté.

•**Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des particules à la surface des pores de l'adsorbant.

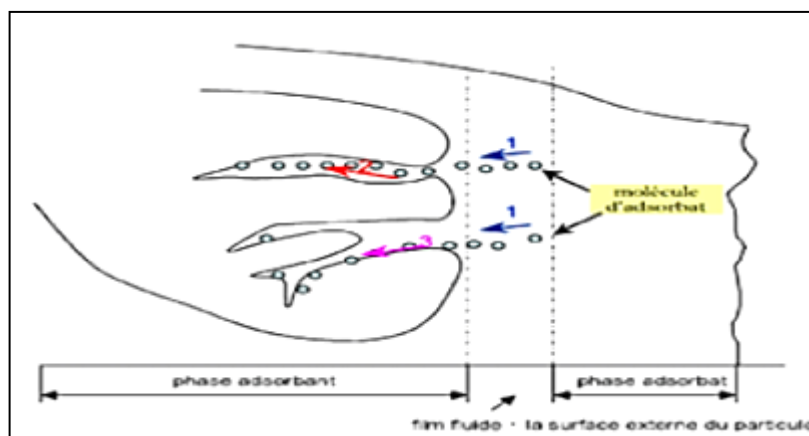


Figure I. 3: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [15].

I.4.4. Facteurs influençant sur l'adsorption [15]

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires

Facteurs liés à l'adsorbant

- Nature des groupements fonctionnels,
- Surface spécifique,
- Distribution des diamètres des pores,
- Masse de l'adsorbant.

Facteurs liés à l'adsorbat

- Solubilité de l'adsorbat ;
- Polarité ;
- Masse molaire ;
- Taille des particules.

Facteurs liés aux conditions opératoires

- pH;
- Température du milieu ;
- Vitesse d'agitation du milieu réactionnel ;
- Compétition entre les espèces présentes dans le milieu ;
- Temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ;
- Force ionique.

I.4.5. Cinétique d'adsorption [16]

La vitesse de réaction aboutissant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide, dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants se fixent sur le matériau mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad \text{Equation I. 1}$$

Sachant que :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât en (**mg. L⁻¹**)

C_t : Concentration résiduelle de l'adsorbât à l'instant t (**mg. L⁻¹**)

V : Volume de la solution (**L**)

m : Masse de l'adsorbant (**g**)

On peut calculer le rendement d'élimination à l'aide l'équation suivant :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Equation I. 2}$$

Sachant que

C_e : Concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (**mg. L⁻¹**)

I.4.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren) [17]

Selon ce modèle, la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Equation I. 3}$$

Avec :

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

q_t : Quantité d'adsorbât adsorbée par gramme d'adsorbant au cours du temps (**mg. g⁻¹**),

K_1 : Constante de la vitesse d'adsorption du premier ordre (**min⁻¹**),

t : Temps de contact (**min**).

L'intégration de l'équation (I.4) permet de déterminer la constante de vitesse d'adsorption qui est déduite de la pente de la droite en représentant **Ln (q_e - q_t)** en fonction du temps :

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = -k_1 t + \text{Ln} q_e \quad \text{Equation I. 4}$$

I.4.5.2. Modelé de pseudo seconde ordre [17]

Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle cinétique du pseudo second-ordre. Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equation I. 5}$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equation I. 6}$$

k_2 : Constante de la vitesse de réaction d'ordre 2 (**mg. g⁻¹. min⁻¹**)

I.4.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire DIP [18]

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption, on utilise l'équation de Weber et Morris.

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad \text{Equation I. 7}$$

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

C : Epaisseur de la couche limite ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

I.4.6. Classification des isothermes d'adsorption [3]

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant (Figure I.4) :

1) Isotherme de type C (partition Constante)

Sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

2) Isotherme de type L (dite Langmuir)

Sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

3) Isotherme de type H (haute affinité)

Il s'agit d'un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très élevée et presque verticale. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

4) Isotherme de type S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Ce type indique une adsorption vers les molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

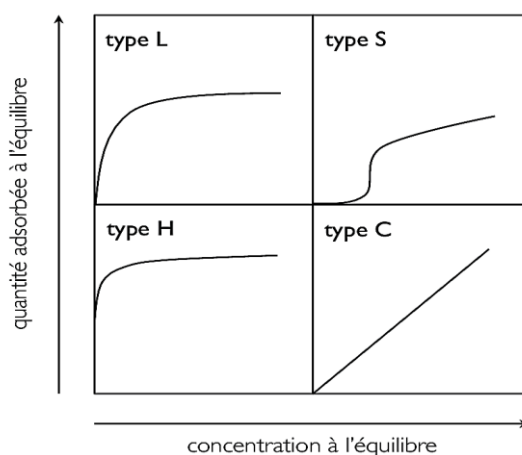


Figure I. 4: Classification des isothermes selon Gilles [19].

I.4.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

a- Le modèle de Langmuir [20]

Ce modèle est utilisé lorsque les conditions suivantes :

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber,
- Pas d'interaction entre les molécules,
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche,
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique.

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad \text{Equation I. 8}$$

x : Masse initiale d'adsorbant (**g**),

m : Masse adsorbée (**mg**),

q_m : Quantité maximale adsorbée en monocouche par unité de masse de solide (**mg. g⁻¹**),

K_L : Constante dépendant de la température qui décrit l'énergie d'adsorption.

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Equation I. 9}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/(k_L \cdot q_m)$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$ si on représente C_e/q_e en fonction de C_e .

b- Le Modèle de Freundlich [21]

L'isotherme de Freundlich basé sur l'équation empirique utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et la surface de l'adsorbant. Elle se présente sous la forme

:

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equation I. 10}$$

K_F : Constante de Freundlich

n : Intensité d'adsorption,

La linéarisation de l'équation donne :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equation I. 11}$$

Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, est une droite d'une pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$

c- Modelé de Temkin [22]

Temkin a considéré les effets de quelques interactions indirectes adsorbat/adsorbant sur des isothermes d'adsorption et a proposé qu'en raison de ces interactions la chaleur de l'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminue linéairement avec le taux de recouvrement). La relation de Temkin est définie l'équation suivante :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \cdot \ln (K_T \cdot C_e) \quad \text{Equation I. 12}$$

La linéarisation de cette équation est donnée par :

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad \text{Equation I. 13}$$

R : Constante des gaz parfaits,

T : Température absolue (**K**),

K_T : Constante d'isotherme de Temkin correspondant l'équilibre des liaisons (**L.mg⁻¹**),

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

B : Constante associée à la chaleur d'adsorption (**J.mol⁻¹**) ; Tel que

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad \text{Equation I. 14}$$

I.5. Thermodynamique d'adsorption [23]

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus exothermique ou endothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Equation I. 15}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \text{Ln } K_d \quad \text{Equation I. 16}$$

$$\text{Ln } K_d = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Equation I. 17}$$

K_d : Constante de distribution (**L. g⁻¹**).

ΔG⁰ : Variation de l'enthalpie libre standard (**J. mol⁻¹**).

ΔH⁰ : Variation de l'Enthalpie (**J. mol⁻¹**).

ΔS⁰ : Variation de l'Entropie (**J. mol⁻¹. K⁻¹**).

Partie expérimentale

II. Partie expérimentale

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique du département Sciences de la matière à l'Université Amar Telidji de Laghouat, dont l'objectif principal est de suivre l'évolution du procédé d'adsorption d'un colorant cationique (Vert Malachite) sur un adsorbant commercial (Charbon actif en poudre F400) ainsi que de présenter la technique d'analyse utilisée.

Dans cette partie, nous allons décrire les produits et matériels utilisés ainsi que les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux.

II.1. Produits

- Vert malachite.
- Charbon actif commercial (F400).
- Hydroxyde de sodium NaOH (97%).
- Acide chlorhydrique HCl (37%)
- Eau distillée préparée au laboratoire.

II.2. Matériels

- Etuve (Mettler).
- Agitateurs magnétiques (OVAN).
- Balance (OHAUS).
- pH-mètre (HANNA instruments).
- UV-visible (SP-3000 nano OPTIMA).
- Centrifugeuse type (Sinal TD4 A).
- Verrerie courante de laboratoire.

II.3. Préparation de la solution du colorant « vert malachite »

Nous avons préparé une solution mère de vert malachite d'une concentration 1 g. L^{-1} , à partir de laquelle des solutions filles sont obtenues par dilution.

II.4. Spectrophotomètre UV-Visible

Cette méthode consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations de substances. La gamme spectrale UV-visible est largement utilisée dans l'analyse quantitative. Cette technique est utilisée dans notre étude pour la quantification de solutions du colorant (vert de malachite) à différentes concentrations.

Pour le dosage de solutions nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de type (SP-3000 nano OPTIMA).

II.5. Vérification de la loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée ou bien organique, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \text{Log} \frac{I}{I_0} = \epsilon.l.C \quad \text{Equation II.1}$$

Avec :

A : absorbance.

I : Intensité du faisceau émergent,

I₀ : Intensité du faisceau incident,

ε : Coefficient d'extinction molaire,

C : Concentration de l'entité chimique.

II.6. Longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})

La longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}) a été déterminée par l'établissement du spectre visible d'une solution du colorant (VM) de concentration 10 mg. L^{-1} montré par la figure suivante.

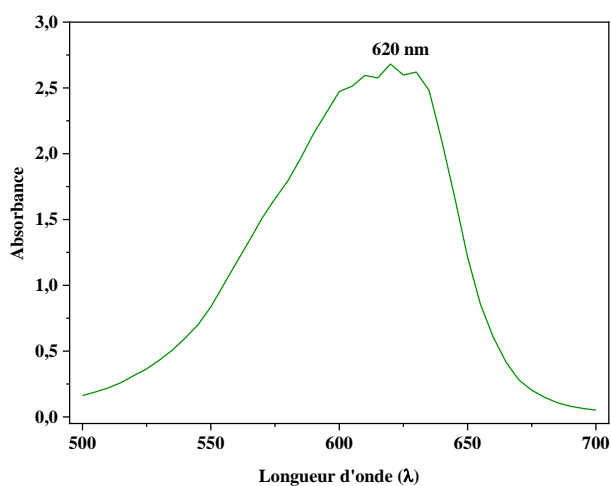


Figure II. 1: Spectre UV relatif au pic du VM.

La figure précédente montre que l'absorption maximale correspond à une longueur maximale $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$.

II.7. Courbe d'étalonnage (Loi de Beer Lambert)

Pour établir la courbe d'étalonnage qui nous permis de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée. Nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant à différentes concentrations, préparées à partir de la solution mère. Les résultats obtenus sur la figure II.2 représentent la courbe d'étalonnage $ABS = f(C_0)$:

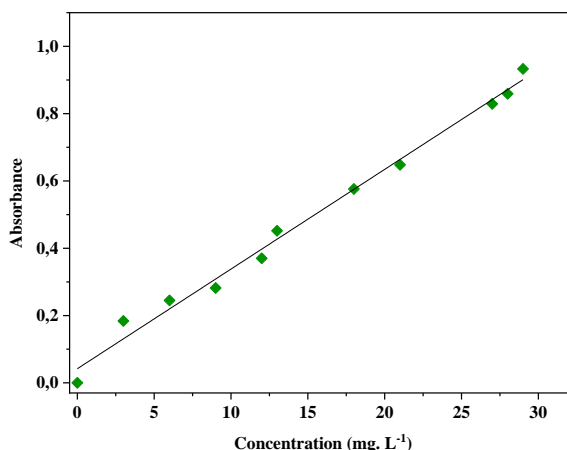


Figure II. 2: Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de VM ($\lambda=620\text{nm}$).

Les résultats obtenus dans le tableau ci-dessous montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée dans le domaine de 0 à 30 mg. L⁻¹ de concentration en colorant avec un coefficient de régression ($R^2=0,99$).

Tableau II. 1: Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation de VM.

Composé	Equation	Coefficient de corrélation R^2
Vert malachite (VM)	$Y = 0,02962 x + 0,04195$	0,99

II.8. Cinétique d'adsorption de vert malachite sur le charbon actif

II.8.1. Protocoles expérimentaux

L'étude de l'adsorption de vert malachite sur le charbon actif F400 a été réalisée en mode batch dans des flacons fermés avec du para film. Ces derniers contenant une masse de charbon actif et 100 ml d'une solution du colorant à une concentration initiale de 10 mg. L⁻¹, le tout est soumis à une agitation continue assurée par un agitateur magnétique à une vitesse constante de 250 tr. min⁻¹. Après des durées d'agitation variables, la séparation des deux phases se fait par centrifugation pendant 5 min à 3000 tr. min⁻¹ et le filtrat est ensuite analysé par UV-visible.

II.8.2. Effet du temps de contact

Nous avons suivi la cinétique d'élimination de VM pour une masse de CAP égale 0,015g. La figure II.3 illustre la variation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps d'agitation $q_t=f(t)$.

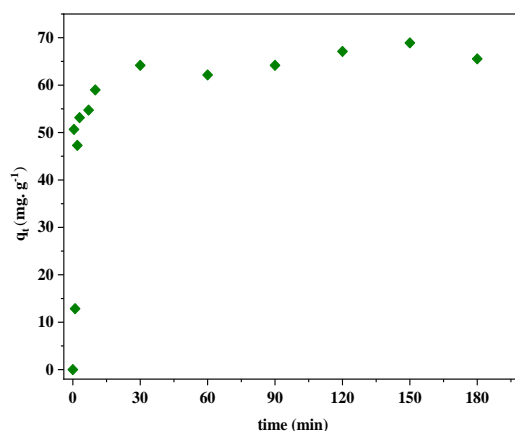


Figure II. 3: Cinétique d'adsorption du VM sur charbon actif
($V= 100$ ml ; $C_0= 10$ mg. L^{-1} ; $v=250$ tr. min^{-1} ; $pH=4,7$; $m=0.015$ g ; $T= 22\pm 2^\circ C$).

La figure II.3 représente la variation de la capacité d'adsorption q_t en fonction du temps de contact où la vitesse d'adsorption de colorant est assez importante pendant les premières minutes avant de diminuer tendant vers la saturation (palier d'équilibre) remarqué après **30** minutes d'agitation avec une quantité adsorbée égale à **68.91** mg . g^{-1} et qui reste presque constante jusqu'à la fin de l'expérience.

II.8.3. Effet de la masse

Dans le but d'étudier l'effet de la masse de charbon actif sur le processus d'adsorption, nous avons choisi différentes masses (5 mg à 50 mg). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante :

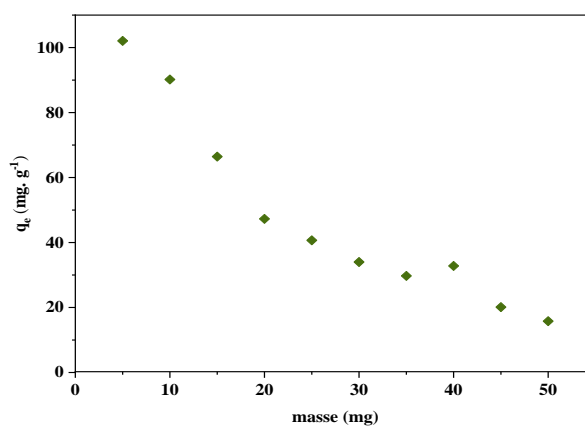


Figure II. 4: Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de VM
($V=100$ ml, $C_0 = 10$ mg. L^{-1} , $v= 250$ tr. min^{-1} , $t_{eq}=30$ min, $pH=4.7$, $T= 22\pm 2^\circ C$).

La figure II.4 représente la quantité adsorbée en fonction de la masse. Nous avons remarqué que la fixation diminue significativement avec l'augmentation de la masse d'adsorbant ce qui peut être expliqué par l'occupation progressivement des sites d'adsorption par les molécules de VM jusqu'à leur saturation au-delà de 50 mg [24].

II.8.4. Effet de pH

Nous avons étudié l'évolution de la quantité adsorbée du colorant cationique pour différentes valeurs de pH (2 à 10), ce dernier est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique HCl (0,1M) pour avoir un milieu acide, cependant, le milieu basique est obtenu par l'addition d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1M). Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.5

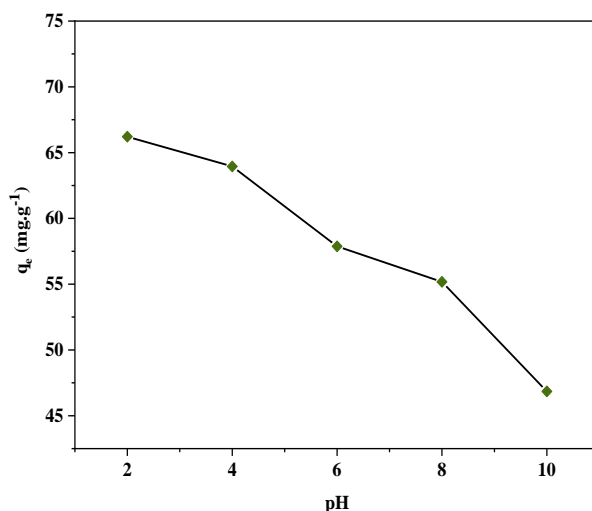


Figure II. 5: Effet de pH de la solution sur l'adsorption du VM sur le charbon actif ($V = 100$ ml, $C_0 = 10$ mg. L⁻¹, $v = 250$ tr. min⁻¹, $t_{eq} = 30$ min, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$).

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats.

Nous constatons d'après la Figure II.5 que la quantité d'équilibre est importante au maximum pour un pH = 2 (plus acide) et que q_e diminue progressivement avec l'augmentation du pH ; A pH basique la diminution de la quantité adsorbée est due probablement aux forces électrostatiques de répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat et à la neutralité des molécules de VM par les groupements hydroxyles de la base [25].

II.8.5. Effet de la température

Le processus d'adsorption de vert malachite sur le charbon actif a été étudié pour des températures variant entre (25°C et 45°C). La figure II.6 présente l'influence de la température sur la quantité du colorant retenue par l'adsorbant.

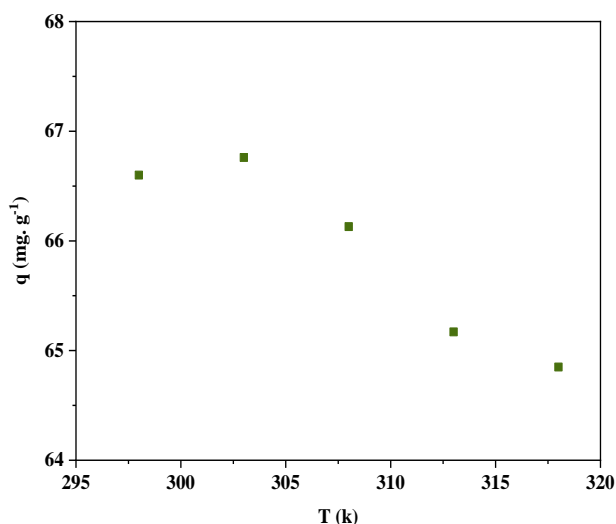


Figure II. 6: Effet de la température sur l'adsorption du VM sur le charbon actif ($V = 100$ ml, $C_0 = 10$ mg. L⁻¹, $v = 250$ tr. min⁻¹, $t_{eq} = 30$ min, pH = 4.7, $m=0,015$ g).

D'après la figure II. 6 illustré, nous constatons que l'augmentation de la température de 295 K à 320 K se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption du VM sur CAP et par la suite ce paramètre affecte négativement le processus par la déstabilisation de la force d'adsorption mise en jeu, ce qui signifie que le processus d'adsorption de VM sur le CAP pourrait être exothermique [20].

II.9. Isotherme d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer la capacité d'adsorption de VM sur le charbon actif et le type de mécanisme d'adsorption. Pour cela, notre étude est réalisée en faisant varier la concentration initiale pour une masse de 0,015 g, au pH de la solution et à une température ambiante.

La figure II.7 illustre la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre $q_e = f(C_e)$.

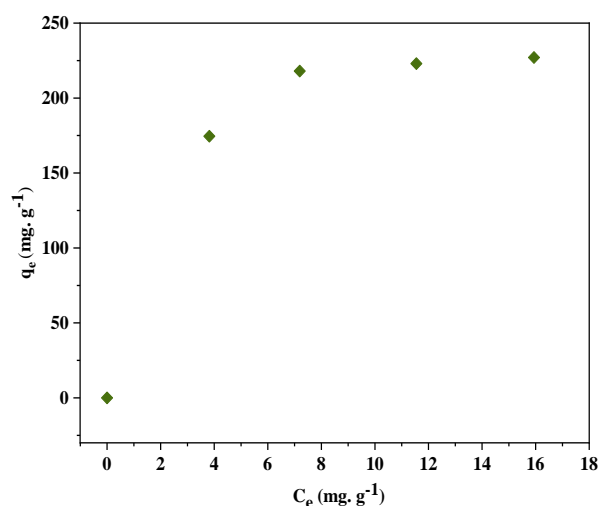


Figure II. 7: Isotherme d'adsorption de VM sur le charbon actif ($V = 100$ ml, $v = 250$ tr. min⁻¹, $t_{eq} = 30$ min, $pH = 4.7$, $T = 22 \pm 2^\circ C$).

La figure ci-dessus illustre l'isotherme d'adsorption du VM par le charbon actif qui présente une allure classique d'isotherme de type **L** utilisée pour prédire un système d'adsorption [20]. L'augmentation de q_e avec C_e est expliquée par la saturation des sites d'adsorption qui se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation.

II.10. Validation des modèles cinétiques

La modélisation de la cinétique d'adsorption du VM s'effectue par application de trois modèles : pseudo-premier ordre (**PPO**), pseudo-second ordre (**PSO**) et la diffusion intraparticulaire (**DIP**).

II.10.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre (Lagergren)

La validité de l'équation de Lagergren est testée en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

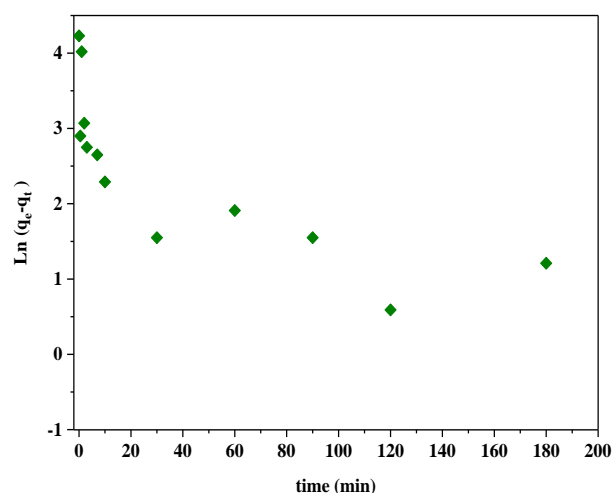


Figure II. 8: Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du VM sur charbon actif.

D'après la figure II.8, il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du vert de malachite [26] avec un coefficient de corrélation ($R^2= 0,604$).

II.10.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre (Blanchard)

Le graphique de représentation linéaire du t/q_t en fonction de t pour l'adsorption de VM est représenté sur la figure suivante :

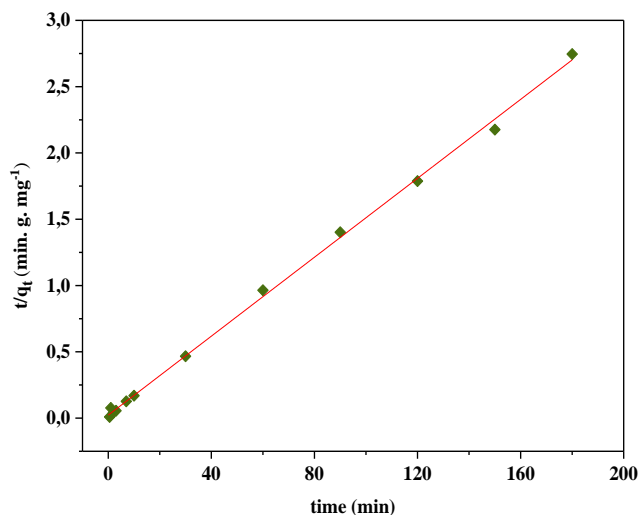


Figure II. 9: Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du VM sur charbon actif.

Au vu des résultats, il apparaît clairement que l'équation de Blanchard est bien vérifiée avec un coefficient de régression linéaire R^2 très élevé et proche de l'unité ($R^2 = 0,999$).

II.10.3. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire DIP (Weber et Morris)

Afin d'avoir une meilleure idée sur l'étape qui contrôle l'adsorption, le modèle de Weber et Morris a été réalisé par le tracé de la courbe q_t en fonction de $t^{1/2}$.

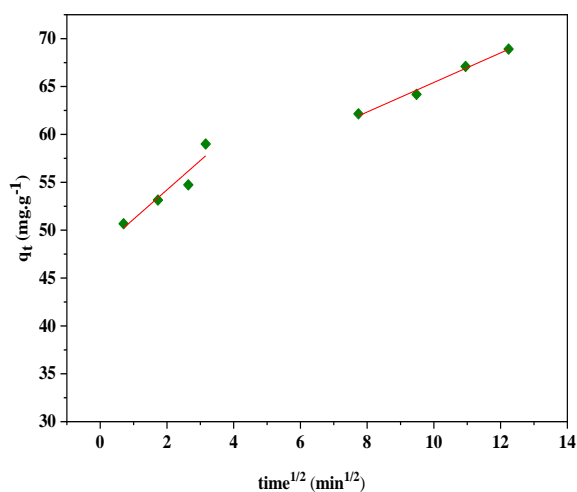


Figure II. 10: Cinétique d'adsorption de VM sur charbon actif selon le modèle de DIP.

A partir des courbes de la diffusion intra-particulaire obtenues (Figure II.10), nous avons pu calculer les paramètres cinétiques de ce modèle.

Ainsi, nous avons récapitulé les différentes constantes des trois modèles étudiés à savoir les constantes de vitesse et les coefficients de corrélation R^2 dans tableau ci-dessous :

Tableau II. 2: Valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de corrélation :

Modèle cinétique	$q_{e, \text{exp}}$ (mg. g⁻¹)	68,91
PPO	K_1 (min ⁻¹)	$14,43 \cdot 10^{-3}$
	$q_{e, \text{calc}}$ (mg. g ⁻¹)	20,05
	R^2	0,604
PSO	K_2 (min ⁻¹)	$9,62 \cdot 10^{-3}$
	$q_{e, \text{calc}}$ (mg. g ⁻¹)	67,20
	R^2	0,999
DIP	K_{id1} (mg. g ⁻¹ .min ^{1/2})	3,063
	C_1 (mg. g ⁻¹)	48,085
	R_1^2	0,895
	K_{id2} (mg. g ⁻¹ .min ^{1/2})	1,545
	C_2 (mg. g ⁻¹)	49,982
	R_2^2	0,989

D'après les résultats obtenus, il apparaît clairement que le coefficient de corrélation pour le pseudo premier ordre est faible par rapport à celui obtenu dans le 2^e cas qui est proche de l'unité ($R^2 > 0,999$).

Aussi, les valeurs des capacités maximales d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement pour le pseudo second ordre sont très proches à celles mesurées expérimentalement.

Donc on peut conclure, que la cinétique d'adsorption du VM par le CAP est bien ajustée par le pseudo second ordre [26].

La diffusion intra-particulaire présente deux étapes : la première est attribuée à la diffusion rapide de l'adsorbant par la solution sur la surface externe de l'adsorbant avec $K_{id1} = 3,063$; alors que la seconde décrit l'étape progressive d'adsorption où la vitesse de diffusion intra-particulaire est lente $K_{id2} = 1,545$. Cette étape est attribuée à l'étape finale d'équilibre.

La constante C donne une indication sur l'épaisseur de couche limite du vert de malachite vers l'adsorbant. Plus cette constante est grande, plus l'effet de la couche limite est grand [25].

II.11. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans le but d'identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption de VM sur le CAP, trois modèles ont été testés, à savoir Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.11.1. Isotherme de Langmuir

La modélisation de l'isotherme d'adsorption du VM sur le charbon actif par le modèle de Langmuir ci-dessous a été réalisée avec la forme linéaire $C_e/q_e = f(C_e)$:

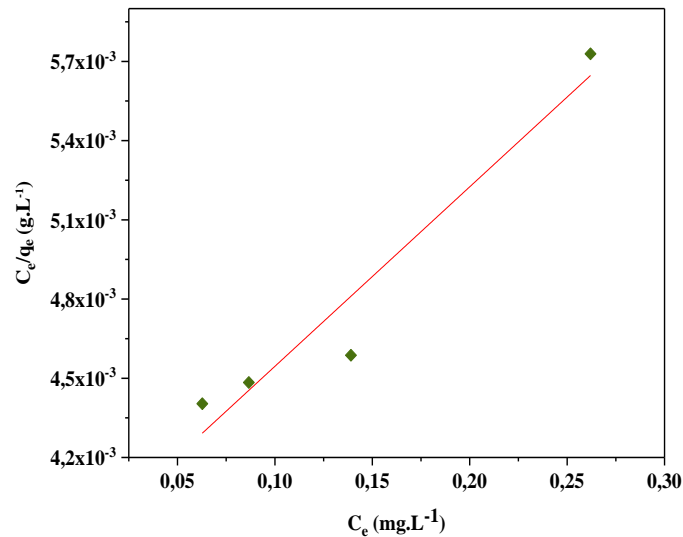


Figure II. 11: Modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de VM sur le charbon actif.

II.11.2. Isotherme Freundlich

La figure ci-dessous représente l'isotherme de Freundlich, en traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$:

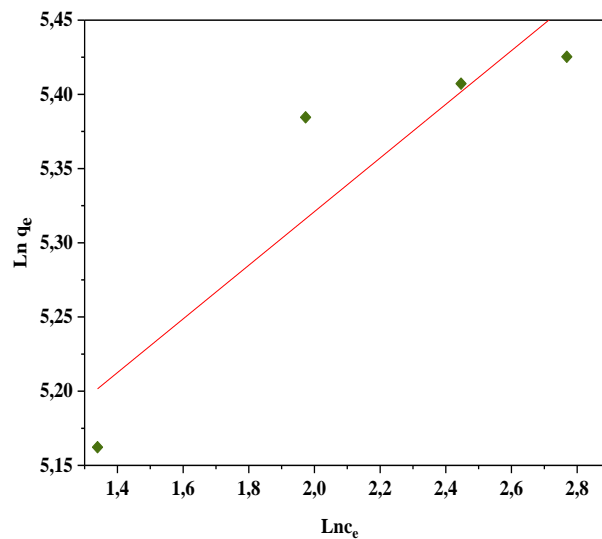


Figure II. 12: Modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de VM sur le charbon actif.

II.11.3. Isotherme de Temkin

Pour déterminer les constantes de l'isotherme de Temkin, nous avons tracé la courbe de q_e en fonction de $\ln C_e$ (Figure II.13) :

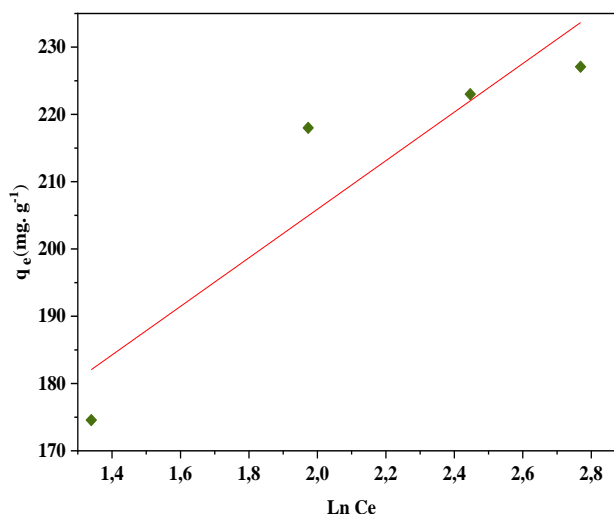


Figure II. 13: Modèle de Temkin de l'isotherme d'adsorption de VM sur le charbon actif.

Le tableau II.3 récapitule les différents constantes et coefficients de corrélation des trois modèles d'isothermes étudiés :

Tableau II. 3: Valeurs des constantes et coefficients de corrélation des trois modèles isothermes.

Langmuir	q_m (mg. g ⁻¹)	248,139
	k_L (L. mg ⁻¹)	0,748
	R_L	0,118
	R²	0,93
Freundlich	K_F (mg/g) (mg/L) ^{1/n}	142,52
	1/n	0,181
	R²	0,84
Temkin	B	36,1
	a_T (L. mg ⁻¹)	40,623
	b_T (kj. mol ⁻¹)	68,18
	R²	0,85

Trois modèles d'isothermes ont été appliqués pour l'adsorption du vert Malachite par charbon actif. Nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin.

D'après le tableau ci-dessus L'équation de Langmuir donne une bonne représentation de l'isotherme qui représente le processus d'adsorption mis en jeu avec un $R^2 = 0,93$ [27] et une

quantité adsorbée maximale de l'ordre de **248,1 mg.g⁻¹**, ceci est confirmé aussi par le coefficient adimensionnel R_L qui est < 1 ce qui explique la favorabilité de ce modèle pour une concentration de 10 mg. L⁻¹. D'après les résultats obtenus précédemment ; l'adsorption de VM par le CAP semble défavorable selon les deux modèles de Freundlich et Temkin avec de coefficients de régression linéaires égales à **0,84** et **0,85** respectivement.

II.12. Etude thermodynamique

Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption du colorant VM par le charbon actif, nous avons suivi le processus en variant la température des solutions colorées de 25°C à 50°C.

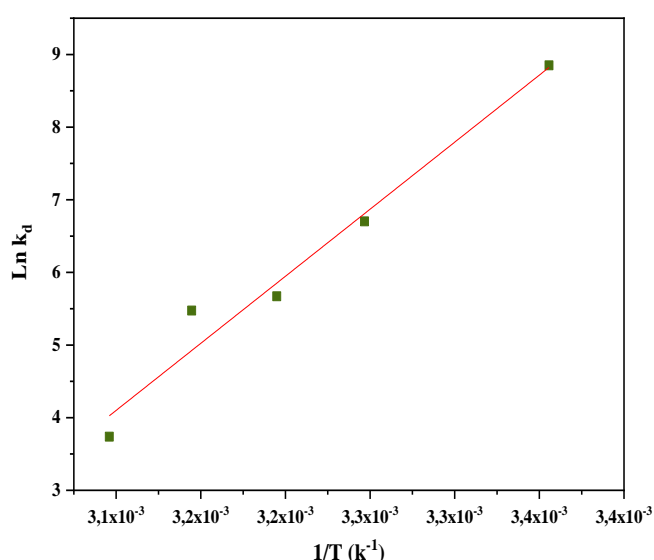


Figure II. 14: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de VM sur le charbon actif.

L'évolution de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$ (Figure II.14), nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives au système adsorbât/adsorbant étudié qui sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II. 4: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de VM sur le charbon actif.

T(K)	ΔH° (KJ. mol ⁻¹)	ΔS° (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	R ²	ΔG° (kJ. mol ⁻¹)
298				-21,858
303				-19,649
313	-153.512	-441.79	0.910	-15,231
318				-13,022
323				-10,813

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre ΔG° , de l'enthalpie ΔH° et de l'entropie ΔS° et permettent de prévoir le mécanisme du processus d'adsorption.

D'après les résultats du tableau, nous constatons que, l'énergie libre diminue avec la température ainsi les valeurs négatives de ΔG° indiquent la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption

L'augmentation de l'adsorption de colorant avec l'augmentation de la température indique que le phénomène d'adsorption est exothermique $\Delta H^\circ < 0$

La valeur de l'entropie obtenue est négative, indiquant une diminution en raison de l'adsorption. Ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat avant que l'adsorption se produise, les ions du colorant près de la surface des adsorbants sont dans un état plus ordonné [25].

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude consiste à étudier l'élimination par adsorption d'un colorant cationique (vert de Malachite) par un charbon actif en poudre F400. Dans notre travail, nous avons réalisé des expériences en mode batch (discontinu) et les résultats obtenus montrent que :

- Le processus de la cinétique d'adsorption de cette molécule (VM) est rapide avec un état d'équilibre au bout de 30 minutes.
- Le modèle de pseudo-second ordre paraît convenable pour modéliser les résultats obtenus avec un coefficient de linéarisation ($R^2 > 0,99$), ainsi, les capacités maximales d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches à celles mesurées expérimentalement.
- Le modèle de la diffusion intra-particulaire ajuste bien la cinétique d'adsorption avec un coefficient de diffusion.
- L'isotherme d'adsorption est de VM sur le CAP de type L.
- L'application des modèles de Langmuir, Freundlich, et Temkin à l'ensemble des points expérimentaux indiquent que le processus de fixation de ce colorant sur le CAP semble bien corrélé avec le modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de **(248,139 mg. g⁻¹)**.
- Etude thermodynamique des paramètres (ΔH° , ΔG° et $\Delta S^\circ < 0$) a révélé que le processus d'adsorption est exothermique, spontané 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.

En perspective et pour finaliser l'étude de l'adsorption, il faut :

- Caractérisation de l'adsorbant notamment sa surface spécifique.
- Utilisation d'autres adsorbants et/ou adsorbats.
- Etudier l'influence d'autres paramètres tels que la force ionique et la vitesse d'agitation.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- .1 Ely, A., *Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: Application au traitement des eaux*. 2010, Limoges.
- .2 Guo, Y. and D.A. Rockstraw, *Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation*. *Bioresource Technology*, 2007. **98**(8): p. 1513-1521.
- .3 Errais, E., *Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. 2011, Strasbourg.
- .4 Hedi, B., et al., *Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods*. *Journal of Water Science*, 2011. **24**: p. 209-238.
- .5 Aliouche, S. and K.E. Djebbar, *Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV)*. 2017.
- .6 Zhang, J., et al., *Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundo donax root*. *Journal of hazardous materials*, 2008. **150**(3): p. 774-782.
- .7 Behera, R., *Adsorption studies of malachite green using activated carbon Prepared from jackfruit seeds*. 2014.
- .8 Bulut, E., M. Özacar, and İ.A. Şengil, *Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design*. *Microporous and mesoporous materials*, 2008. **115**(3): p. 234-246.
- .9 Ahmad, R. and R. Kumar, *Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste*. *Journal of environmental management*, 2010. **91**(4): p. 1032-1038.
- .10 Raghuvanshi, S., et al., *Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase*. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2004. **2**(2): p. 35-43.
- .11 Meljac, L., *Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées. Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène*. 2004, Saint-Etienne, EMSE.
- .12 Omlin, J. and L. Chesaux, *Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines*. 2010.
- .13 Bahnes ,Z., *Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif*. 2018, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.
- .14 Bodpa, A., *Adsorption du paracetamol en solution aqueuse par les charbons actifs obtenus des balles de riz*. 2016.

- .15 Manole Creanga, C., *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique*. 2007, Toulouse, INPT.
- .16 Ibn Ghazala, M., *Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds*. 2009.
- .17 Aarfane, A., et al., *Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium*). Journal of Materials and Environmental Science, 20 :(6)5 .14p. 1927-1939.
- .18 Batana, F., M. 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 in Computers ,Science and Engineering, 2022. **11**(3): p. 11-27.
- .19 Merle, T., *Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes*. 2009, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- .20 Bazine, K. and B. Achour, *limination de composés phénoliques et vert malachite par adsorption sur des billes d'alginates/charbon actif*. 2021, université de Ghardaia.
- .21 Yu, B., et al., *The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper*. Journal of Hazardous Materials, 2000. **80**(1-3): p. 33-42.
- .22 Bouazza , F., *Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées*, in *Mémoire de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen*. 2012. p. 9-11.
- .23 Bouchelkia, N., *Etude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption, sur un charbonactif préparé à base des noyaux de jujube*, in *Mémoire, Université de Béjaia*. 2015.
- .24 Kouadio, N.A., et al., *Degree of activation, specific surface area and surface chemistry fonction of activated carbons from Acacia auriculaeformis and Acacia mangium*. International Journal of Innovation and Applied Studies, 2017. **20**(2): p. 568-574.
- .25 Seghier, A., M. Hadjel, and N. Benderdouche, *Comparative study of the sorption capacity and contact time of Congo Red removal in a binary and singular system*. Arabian Journal for Science and Engineering, 2018. **43**(5): p. 2319-2327.
- .26 Belaid, K. and S. Kacha, *Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2011. **24**(2): p. 131-144.
- .27 Chouchane, T., et al., *Adsorption du cuivre en solution par le kaolin Adsorption of the copper in solution by the kaolin*. J Mater Environ Sci, 2016. **7**: p. 2825-28.42

ملخص

في هذه الأطروحة، اهتمنا بدراسة عملية امتزاز صبغة الملكيت 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 الماصة، ودرجة حموضة المحلول ودرجة الحرارة. في الجزء الثاني درسنا الخواص الحركية حيث تم الحصول على التوازن بعد 30 دقيقة مما يعني أنه رد فعل سريع من الدرجة الثانية الزائفة. متساوي الحرارة من النوع L ومُصمم جيدًا بواسطة نماذج لانجمير. تشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن عملية الامتصاص طاردة للحرارة وتلقائية وبترتيب متزايد عند السطح البيني السائل والصلب.

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط، اخضر الملكيت، الامتزاز، الخواص الحركية، الأيزوثرم، الديناميكا الحرارية.

Résumé

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude du processus d'adsorption d'un colorant cationique le vert de malachite 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 ou l'équilibre a été obtenu au bout de 30 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 le modèle de Langmuir. 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 malachite, adsorption, cinétique, isotherme, Thermodynamique.

Abstract

In this thesis, we were interested in the study of the process of adsorption of a cationic dye malachite 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 30 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 model of Langmuir. The thermodynamic study indicates that the adsorption process is exothermic, spontaneous and in increasing order at the liquid-solid interface.

Keywords: Activated carbon, malachite green, adsorption, kinetics, isotherm, thermodynamics.