

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 ثليجي 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. BEN SLIMANE Messaouda

THEME

Elimination d'un colorant triphénylméthane par charbon actif commercial

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. GUIBADJ Abdenacer

Pr

Président

Mr. GHRIB Abdelaziz

Pr

Examineur

Mlle. BATANA Fatima Zohra

MCA

Promotrice

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux de m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à mon enseignante **Mlle : BATANA Fatima Zohra** qui m'a encadré et guidé, merci pour tous ses conseils constants, son aide et son esprit critique constructif et son soutien tout au long de la réalisation de cet humble travail.

Je remercie sincèrement les membres de jury **Pr. GUIBADJ Abdenacer** d'avoir accepté de présider le jury, ainsi que **Pr. GHRIB Abdelaziz** d'avoir eu l'amabilité de lire et de juger ce travail.

Je remercie également le chef du département **Dr. HAMDI Ahmed** et tous les enseignants du département Sciences de la Matière pour tout ce qu'ils ont fourni, des études ou des conseils.

Grand merci aux ingénieurs du laboratoire pédagogique **Mme. BEN H'MED BENMOULAI Sarah**, **Mr. FIDJEL Brahim** et **Mr. BOUZIDI Hocine** et **Mme. ABDELALI Khadidja Nesrine** ingénieur à l'ENS- Laghouat pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Enfin, je ne saurai oublier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je m'incline devant Dieu et je remercie profondément pour m'avoir inspiré et
m'avoir guidé sur le droit chemin.

Merci o mon Dieu pour votre précieuse aide pour votre assistance et pour votre
bonté et clémence.

À Mon très cher père

Qui a beaucoup participé à mon éducation, qui m'a toujours encouragé dans mes
études, il est pour moi l'exemple correcte et le modèle de la réussite.

A ma chère mère

Qui m'a toujours encouragée et qui m'a toujours promulgué des conseils et qui
finalement se sacrifie pour moi.

A Mes très chers frères

A toute mes copines (Nour El Imane, Sabrina, Hasna, Amira)

A toutes mes collègues

(Fatiha, Ikram, Fatna, Nour El Imane)

B. MESSAOUDA

Table des matières

Introduction générale	1
I. Partie bibliographique	3
I.1 Colorants	3
I.1.1 Définition	3
I.1.2 Domaines d'application des colorants	3
I.1.3 Classification des colorants	3
I.1.4 Toxicité des colorants	4
I.2. Violet de gentiane (VG)	4
I.2.1 Définition	4
I.2.2 Utilisations de VG	5
I.2.3 Toxicité de VG	5
I. 3 Matériaux adsorbants	5
I.3 .1 charbon actif.....	6
I.4 Adsorption	7
I.4.1 Définition	7
I.4 .3 Types d'adsorption.....	8
I.4.4 Mécanisme d'adsorption.....	9
I.4.5 1Facteurs influents sur l'adsorption	9
I.4 .6 Classification des isothermes d'adsorption	10
I. 4.7 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	11
I.4 .8 Cinétique d'adsorption	13
I.4 .9 Thermodynamique d'adsorption	14
II. Partie expérimentale	15
II.1. Produits	15
II.2. Matériels	15
II.3. Préparation des solutions de VG.....	15
II.4. Préparation de l'adsorbant CAP.....	15
II.5. Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	16

II.6. Etablissement de la courbe d'étalonnage	17
II.7. Protocoles expérimentaux	17
II.7.1. Processus d'adsorption	17
II.7.2 Effet du temps de contact sur l'adsorption	18
II.7.3 Effet de la masse	19
II.7.4 Effet du pH.....	20
II.7.5 Effet de la température.....	20
II.8. Isothermes d'adsorption.....	21
II. 9. Modèles cinétiques.....	22
II.9.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (Lagergren)	22
II.9.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre (Blanchard).....	23
II.9.3. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire (DIP)	24
II.10. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	25
II.10.1. Isotherme de Langmuir	25
II.10.2. Isotherme Freundlich	26
II.10.3. Isotherme Temkin	27
II.11. Etude thermodynamique	28
Conclusion générale.....	35
Références bibliographiques.....	37

Liste des abréviations

B : Constante associée à la chaleur d'adsorption	(j. mol⁻¹)
b_r : Constante d'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	(j. mol⁻¹)
C : Epaisseur de la couche limite	
CAT : Charbon Actif en tissu	
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	
K_T : Constante d'isotherme de Temkin correspondant l'équilibre des liaisons	(L. mg⁻¹)
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)
VG : Violet de gentiane	
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 du CAP	6
Figure I. 2: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	8
Figure I. 3: Différentes étapes d'adsorption.....	9
Figure II. 1: Principe du spectrophotomètre UV-visible	16
Figure II. 2: Spectre UV-vis relatif au pic du VG.....	16
Figure II. 3: Représentation la courbe d'étalonnage de VG ($\lambda=560$ nm).	17
Figure II. 4: Cinétique d'adsorption du VG sur CAP	18
Figure II. 5: Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée de VG	19
Figure II. 6: Effet de pH de la solution sur l'adsorption du VG sur CAP VG.....	20
Figure II. 7: Effet de la température de la solution sur la quantité de VG adsorbée par CAP.....	21
Figure II. 8: Isotherme d'adsorption de VG sur CAP	22
Figure II. 9: Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du VG sur charbon actif.....	23
Figure II. 10: Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du VG sur Charbon actif.	23
Figure II. 11: Cinétique d'adsorption de VG sur CAP selon le modèle de diffusion intra- particulaire.....	24
Figure II. 12: Modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de VG sur CAP.	26
Figure II. 13: Modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de VG sur CAP.....	26
Figure II. 14: Modèle de Temkin de l'isotherme d'adsorption de VG sur CAP.....	27
Figure II. 15: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de VG sur CAP.	28

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes	3
Tableau I. 2: Classification des colorants	4
Tableau I. 3: Caractéristiques physico-chimiques et structurales du VG	5
Tableau I. 4: Caractéristiques des charbons actifs	6
Tableau I. 5: Quelques caractéristiques du CAP F400	7
Tableau I. 6: Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	8
Tableau I. 7: Classification des isothermes d'adsorption	10
Tableau II. 1: Caractéristiques de la régression linéaire de VG.	17
Tableau II. 2: Valeurs des constantes de vitesse et coefficients de corrélation des différents modèles cinétiques.	24
Tableau II. 3: Constantes des modèles des isothermes calculées pour l'adsorption de VG sur CAP	27
Tableau II. 4: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de VG sur CAP.....	29

Introduction générale

Introduction générale

Les activités industrielles sont une source majeure de pollution, nous vivons dans un monde où tout est coloré, tels que les vêtements, l'alimentation, les cosmétiques, les médicaments, etc.

Ces industries produisaient de grandes quantités d'effluents fortement contaminés par des colorants qui sont généralement d'origine synthétique et ont des structures moléculaires aromatiques complexes, ce qui les rend très stables, résistants à la décoloration et difficiles à se dégrader, ce qui entraîne une dégradation de l'environnement et de la santé [1].

Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels, parmi ces colorants le violet de Gentiane qui est un colorant cationique utilisé pour teindre le coton, la soie, le papier, la paille, le cuir et les domaines biomédicaux [1, 2].

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués telles que la coagulation-floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption.

Cette technique est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation et la technique la plus favorable pour l'élimination des colorants.

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration [2].

Le choix du charbon actif comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de sa structure poreuse très importante, sa grande surface spécifique et sa grande capacité d'adsorption.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant cationique, le violet de gentiane des solutions aqueuses par du charbon actif F400.

Des études d'influence de certains paramètres ont été réalisées tels que, la concentration initiale de colorant, la masse d'adsorbant, le pH et la température. Aussi nous avons étudié la cinétique, les isothermes d'adsorption et les paramètres thermodynamiques afin de mieux comprendre le mode de fixation de ce colorant.

Ce travail est organisé en deux parties :

Première partie comporte :

- Une compilation bibliographique qui comprend des informations générales sur les colorants plus précisément le violet de gentiane.
- Rappels sur les adsorbants notamment le charbon actif.
- Rappels sur le phénomène d'adsorption, étude cinétique et thermodynamique, les isothermes et leurs différents modèles.

Deuxième partie comporte :

- Décrire le protocole expérimental et l'exploitation des produits et des matériaux.
- Comprendre les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin, l'étude est terminée par une conclusion générale.

Partie bibliographique

I. Partie bibliographique

I.1 Colorants

I.1.1 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit naturel ou synthétique capable de teindre ou de colorer une substance d'une manière durable. Il absorbe la lumière dans le domaine du visible (400 nm à 800 nm) et peut s'attacher à la fibre par des forces physiques (liaison hydrogène ou de Van Der Waals), ou des forces ioniques ainsi que des liaisons covalentes. Les colorants possèdent des groupements **chromophores** qui leur confèrent la couleur et des groupements **auxochromes** qui permettent leur fixation [1] (Tableau I.1)

Tableau I. 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine Tertiaire (-NR ₂)
Méthine (>C=R)	Amine Secondaire (-NHR)
Azoméline N Substitué (-CH=NR-)	Amine Primaire (-NH ₂)
Azoméline (-CH=NH-)	Hydroxyle (-OH)
Carbonyle (>C=O)	Méthoxy (-OCH ₃)
Thiocarbonyle (>C=S)	Iodo (-I)
Nitro (-NO ₂)	Bromo (-Br)
Nitroso (-N=O)	Chloro (-Cl)

I.1.2 Domaines d'application des colorants [1]

- Teinture du cuir et du papier.
- Teinture du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques.
- Préparation des encres.
- Coloration des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux.

I.1.3 Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale), comme indiqué dans le tableau ci-dessous [3]:

Tableau I. 2: Classification des colorants

Classification chimique	Classification tinctoriale
Anthra quinoniques	Azoïques insolubles
Indigoïdes	Cuve
Xanthènes	Directs
Phtalocyanines	À mordants
Nitrés et nitrosés	Acides

I.1.4 Toxicité des colorants

Tous les colorants dans la nature présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, à cause de leur faible biodégradabilité [4].

I.1.4.1 Toxicité sur la santé humaine

Ils peuvent provoquer des cancers de la thyroïde, inhibition ou déficit de certaines enzymes, augmentation de la perméabilité intestinale et actions sur le système nerveux central.

I.1.4.2 Toxicité sur l'environnement

Plusieurs colorants sont visibles dans l'eau même à des très faibles concentrations (1 mg. L⁻¹ ou moins), ainsi, leur contribution aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable des eaux usées colorées. Ces rejets résiduels dans l'écosystème sont une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique.

Pour notre étude, nous nous sommes intéressés à un colorant cationique appelé le violet de Gentiane VG.

I.2. Violet de gentiane (VG)

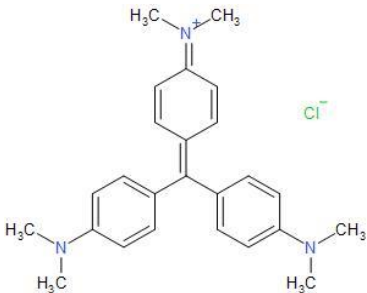
On compte principalement trois composés dans la famille des violets de méthyle (triphénylméthanés) qui sont les violets de méthyle 2B, 6B et 10B, dont la différence structurelle est un groupe méthyle supplémentaire sur le groupe imine par rapport au précédent, ce qui change légèrement sa couleur [5].

I.2.1 Définition

Le violet de gentiane est un colorant cationique basique sous forme solide vert foncé qui se dissout dans l'eau, l'éthanol, le d'éthylène glycol et le di propylène glycol pour donner une

couleur violette intense [5]. Ce colorant a été commercialisé par SIALCHIM et utilisé sans purification. Les caractéristiques physico-chimiques du colorant sont énumérées ci-dessous.

Tableau I. 3: Caractéristiques physico-chimiques et structurales du VG

Formule brute	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Formule développée	
λ_{max} (nm)	560 nm
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	407,97
Solubilité (eau, 25 °C)	4 g·L ⁻¹
pKa	0.8
Pureté (%)	97.2

I.2.2 Utilisations de VG [6]

- Teinture du coton, soie, papier, paille et cuir
- Domaine biomédical
- Agent bactériostatique (médicaments destinés aux animaux)
- Désinfectant de la peau externe.

I.2.3 Toxicité de VG

Le violet de Gentiane est un colorant cancérigène, non biodégradable qui est responsable d'une irritation modérée des yeux, provoquant une sensibilité douloureuse à la lumière. Il peut aussi causer des dommages permanents à la conjonctive et à la cornée. Il est hautement toxique s'il est absorbé en quantités nocives par la peau, il peut provoquer une irritation cutanée et gastro-intestinale et même des voies respiratoires par inhalation [5, 6].

I. 3 Matériaux adsorbants

Les adsorbants sont des solides poreux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m². g⁻¹ jusqu'à 2000 m². g⁻¹) afin de maximiser la capacité d'adsorption [7].

I.3 .1 charbon actif

I. 3 .1 .1 Définition

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa capacité d'adsorption. Il possède ainsi une très grande surface spécifique [8]

Sa structure est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers

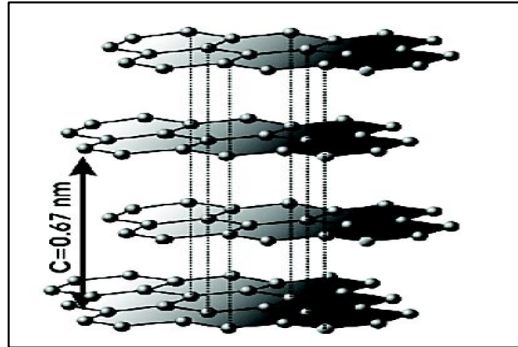


Figure I. 1: Structure du CAP

I. 3. 1. 2 Caractéristiques des charbons actifs [8]

Les charbons actifs sont des produits complexes, d'où la difficulté de les classer selon leurs comportements, leurs propriétés ou leurs caractéristiques surfaciques. Le seul paramètre qui peut donner une idée sur la qualité des charbons actifs est leur capacité d'adsorption qui, à son tour, dépend de la nature et la taille des pores, du volume poreux et de la surface spécifique.

Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation).

Les charbons actifs sont donc classés selon la taille de leurs pores comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau I. 4:Caractéristiques des charbons actifs

Désignation	Rayon poreux (nm)	Volume poreux (cm ³ . g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² . g ⁻¹)
Micropore	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopore	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropore	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

I.3.1.3 Charbon actif en poudre (CAP F 400) [8]

Le CAP F400 présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres ($< 100 \mu\text{m}$) avec un diamètre moyen situé entre $15 \mu\text{m}$ et $25 \mu\text{m}$. Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide. Le CAP F400 est généralement préféré car sa capacité et sa vitesse d'adsorption sont généralement plus élevées que pour les autres charbons actifs.

Tableau I. 5: Quelques caractéristiques du CAP F400

Origine	Huile bitumeuse
Activation	Haute température sous O_2
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1050-1200
Structure poreuse	Micro

I.3.1.4 Utilisations du charbon actif [7]

- Traitement des eaux usées et des effluents industriels
- Récupération des solvants organiques
- Masques à gaz
- Filtres à cigarettes
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (hotte de cuisine)
- Extraction de l'or des minerais
- Stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).
- Traitement de l'intoxication alimentaire ou par médicaments, produits chimiques, métaux lourds, détergents, solvants organiques.

I.4 Adsorption

I.4.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases. C'est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides (adsorbat) se fixent sur des surfaces solides (adsorbants) selon divers processus plus ou moins intenses (la figure ci-dessous) [9].

L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface [1]

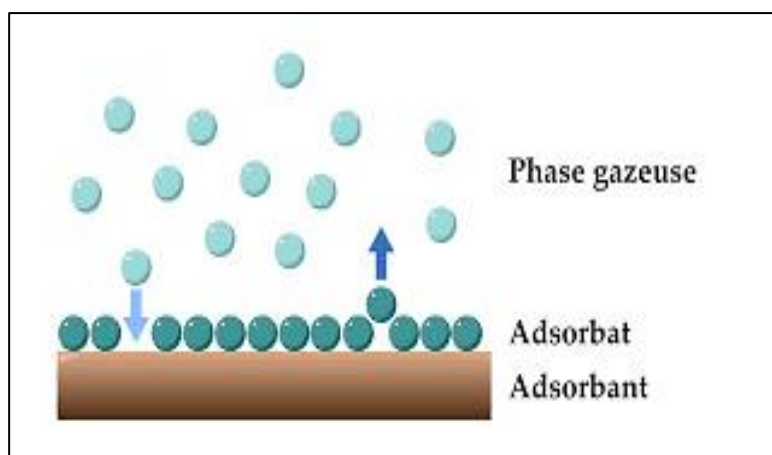


Figure I. 2: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

I.4 .3 Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption selon la nature des interactions mise en jeu : la physisorption et la chimisorption, comme indiqué dans le tableau suivant [6, 9]:

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

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	5 Kcal. mol ⁻¹	10 Kcal. mol ⁻¹
Température	Relativement basse	Plus élevée
Type de liaison	Van der Waals	Covalente, ionique
Désorption	Facile	Difficile
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Energies de liaisons (kJ. mol ⁻¹)	< 40	40
Prise de saturation	Multicouche	Monocouche

I.4.4 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.3 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [10]

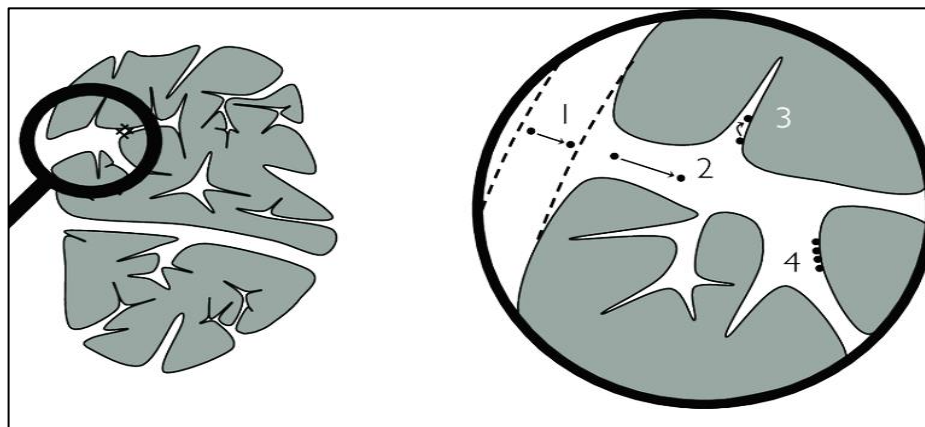


Figure I. 3: Différentes étapes d'adsorption.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes selon le cas :

1ère étape (diffusion externe) : Transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié à la particule solide.

2ème étape : (diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.

3ème étape : Elle se fait par diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbant (vers les sites actifs) sous l'influence du gradient de concentration selon deux voies : à l'état adsorbé, par diffusion de surface et à l'état libre, par diffusion dans les pores.

4ème étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs.

I.4.5 Facteurs influents sur l'adsorption [10]

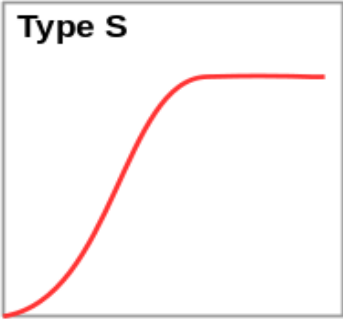
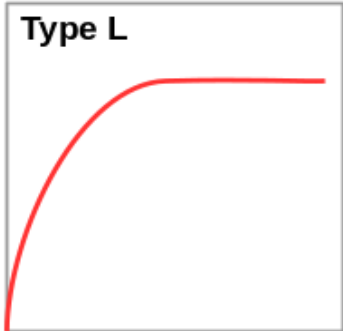
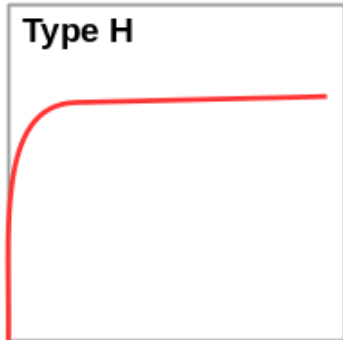
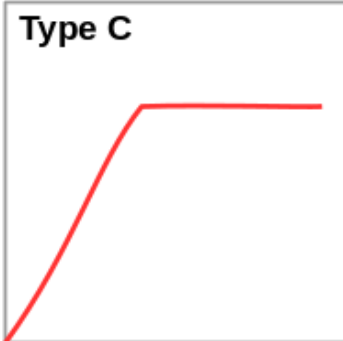
Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux, on distingue :

- **Nature de l'adsorbant** : Surface spécifique, densité et nature des groupes fonctionnels à la surface, distribution de la taille des pores.
- **Nature de l'adsorbat** : Masse moléculaire, polarité, solubilité, taille des molécules, nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).
- **Conditions opératoires** : Concentration en adsorbant et en adsorbat, température, pH du milieu, temps de contact et vitesse d'agitation.

I.4 .6 Classification des isothermes d'adsorption [6]

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll en quatre principales classes (Tableau I.7) :

Tableau I. 7: Classification des isothermes d'adsorption

Type d'isothermes	Interprétation
 <p>Type S</p>	<p>(Sigmoïde) S'obtient lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.</p>
 <p>Type L</p>	<p>(Dite Langmuir) La plus fréquente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.</p>
 <p>Type H</p>	<p>(Haute affinité) Cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très élevée. Ce cas est différent parce que le soluté montre parfois une affinité élevée vis-à-vis de l'adsorbant.</p>
 <p>Type C</p>	<p>(Partition Constante) 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.</p>

I. 4.7 Modélisation des isothermes d'adsorption

I.4.7.1 Capacité d'adsorption [11]

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. On mesure la concentration résiduelle adsorbée à l'aide de l'équation suivante.

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

q_e : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg. g⁻¹).

V : Volume de solution (L).

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg. L⁻¹).

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg. L⁻¹).

m : masse d'adsorbant (g).

I.4.7.2 Modèle de Langmuir

Le modèle théorique proposé par Langmuir décrit une isotherme d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes [10] :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites définis.
- Une seule molécule est adsorbée par site.
- Tous les sites ont énergiquement équivalents.

La relation de Langmuir est définie par l'équation précédente :

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

Avec :

q_m : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg. g⁻¹).

K_L : Constante de Langmuir (L. mg⁻¹)

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Equation I-3}$$

On trace $C_e/q_e = f(C_e)$, nous permet de trouver les constantes q_m et K_L .

La possibilité d'un processus d'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel noté R_L donné par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L \cdot C_0)} \quad \text{Equation I-4}$$

I.4.7.3 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est formulée par la relation suivante [9]:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equation I-5}$$

Où :

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

1/n : Intensité d'adsorption.

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad \text{Equation I-6}$$

Pour vérifier cette équation, on trace $\text{Ln } q_e = f(\text{Ln } C_e)$, cela nous permet de trouver les constantes n et $\text{Ln } K_F$

I.4.7.4 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la chute de la quantité adsorbée est linéaire plutôt que logarithmique, comme l'implique l'équation de Freundlich. Le modèle de Temkin, peut être exprimé comme suit [3] :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \text{Ln}(K_T \cdot C_e) \quad \text{Equation I-7}$$

Cette équation est linéarisée sous la forme :

$$q_e = B \cdot \text{Ln } K_T + B \cdot \text{Ln } C_e \quad \text{Equation I-}$$

8

$$\text{Avec : } B = \frac{RT}{b_T}$$

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

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

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).

I.4 .8 Cinétique d'adsorption [9]

Les cinétiques décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption, cet équilibre est aussi étroitement lié à la concentration initiale de l'adsorbat et le temps de contact.

I.4 .8 .1 Cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre présenté par la relation de Lagergren 1898, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption. Il est décrit par l'équation suivante :

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

K_1 : Constante cinétique de pseudo-premier-ordre (min^{-1}).

Cette équation linéarisée sous la forme :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln } q_e - K_1 t \quad \text{Equation I-10}$$

En traçant $\text{Ln}(q_e - q_t)$ en fonction du temps t , on peut obtenir et déterminer k_1 et q_e

I.4 .8 .2 Cinétique du pseudo-second ordre [11]

Ce modèle, supposant une vitesse d'adsorption proportionnelle au carré de la quantité adsorbée, s'écrit par l'équation suivante :

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

k_2 : Constante cinétique de pseudo-second-ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

La forme linéaire donnée comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_t} t \quad \text{Equation I-12}$$

I.4 .8 .3 Modèle de la diffusion intra particulaire [10]

Le modèle de la diffusion intra particule a été proposé par Weber et Morris. Généralement se fait à plusieurs étapes :

- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite.
- Diffusion dans le liquide retenu dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra- particulaire.

- Adsorption sur la surface intérieure des sites.

Le modèle de Temkin est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad \text{Equation I-13}$$

13

K_{id} : Constante de vitesse de diffusion dans les pores ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

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

I.4.9 Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [6, 9]

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'adsorption du VG par CAP sont déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Equation I-14}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \quad \text{Equation I-15}$$

$$\ln k_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \text{Equation I-16}$$

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).

Partie expérimentale

II. Partie expérimentale

Cette étude a été menée au sein du laboratoire pédagogique du département des Sciences de la Matière de l'Université Amar Telidji de Laghouat, elle est consacrée à l'élimination du violet de gentiane (VG) en milieux aqueux. L'étude a été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination de ce colorant cationique sur un matériau absorbant.

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

II.1. Produits

- Violet de gentiane VG (Grade pharmaceutique)
- 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 (Sinla TD4 A).
- Verrerie courante de laboratoire.

II.3. Préparation des solutions de VG

Nous avons préparé une solution mère de concentration égale à 1 g. L^{-1} , en diluant 0,1 g du violet de gentiane VG dans 100 ml d'eau distillée, à partir de cette dernière, des solutions filles de différentes concentrations ont été ensuite préparées.

II.4. Préparation de l'adsorbant CAP

Avant chaque utilisation, le charbon actif doit subir un processus de déshydratation à 110°C pendant 24 heures dans l'étuve.

II.5. Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre, lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectromètre, elle reçoit un rayonnement d'intensité (I_0). Une partie de cette lumière incidente sur le milieu est notée (I_0) et le reste noté (I) est transmis. Par conséquent, l'intensité (I) du rayonnement de la cuve de longueur (l) est inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0).

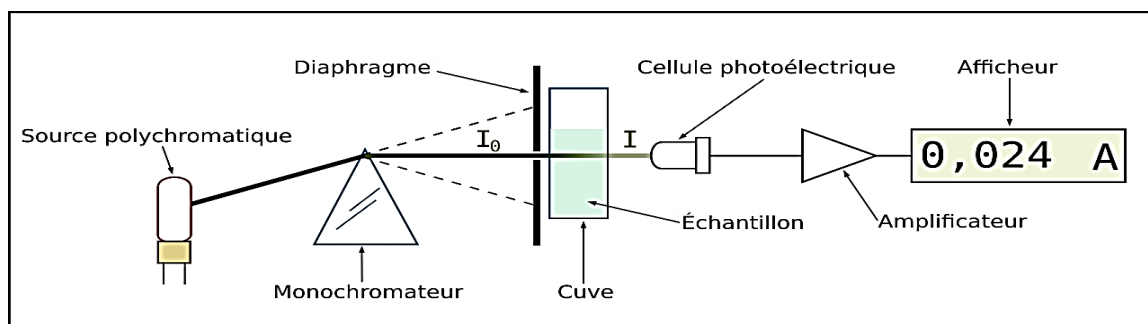


Figure II. 1: Principe du spectrophotomètre UV-visible

La concentration du colorant dans la solution est déterminée par la dose spectrale dans le domaine visible. En utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon.l.c = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \text{Equation II. 1}$$

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé (mg. L^{-1}).

I, I_0 : Intensités du faisceau émergent et incident

ϵ : Coefficient d'extinction moléculaire ($\text{L. mg}^{-1}. \text{cm}^{-1}$).

l: Epaisseur de la cuve.

Le spectrophotomètre UV visible utilisé est un appareil (SP-3000 nano OPTIMA) basé sur l'absorption du rayonnement par des molécules dans la gamme de 190 à 800 nm. Le spectre UV-visible associé à la molécule de violet de gentiane VG est représenté sur la figure suivante :

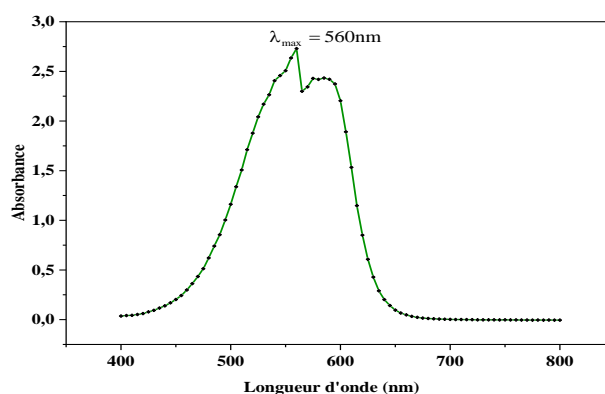


Figure II. 2: Spectre UV-vis relatif au pic du VG.

L'analyse quantitative UV-visible entre 400 nm et 800 nm nécessite la détermination de λ_{\max} . A cette valeur de longueur d'onde qui est égale à 560 nm, l'absorption est maximale.

II.6. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (Domaine de linéarité). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution de 0 mg. L⁻¹ à 40 mg. L⁻¹. La courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration initiale, $ABS = f(C_0)$ est établit et les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

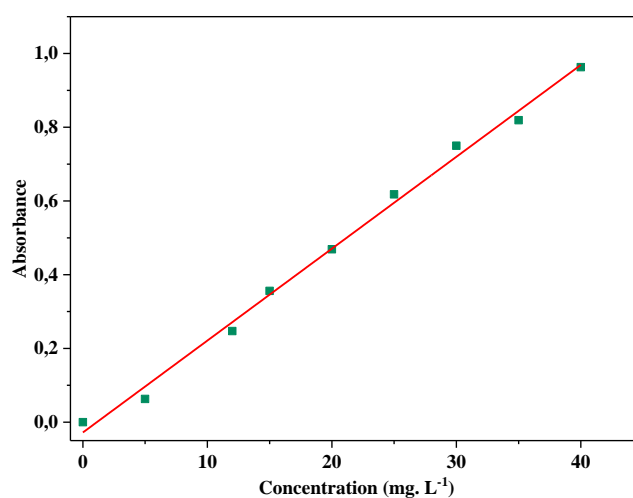


Figure II. 3: Représentation la courbe d'étalonnage de VG ($\lambda=560$ nm).

D'après la figure II.3, la courbe d'étalonnage établie est sous forme d'une droite avec un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,994, elle montre une bonne linéarité et la loi de Beer-Lambert est ainsi respectée. Le tableau II.1 récapitule les caractéristiques de la régression linéaire de VG

Tableau II. 1:Caractéristiques de la régression linéaire de VG.

Composé	Equation	Coefficient de corrélation R^2
Violet de gentiane (VG)	$Y = 0,0249 x + 0,0279$	0,994

II.7. Protocoles expérimentaux

II.7.1. Processus d'adsorption

La réaction a lieu dans des flacons opaques contenant 100 ml de solution de colorant VG avec une concentration initiale de 10 mg. L⁻¹, une masse bien définie d'une phase solide (charbon

actif), le tout est soumis à une agitation continue par un agitateur magnétique à une vitesse constante de (250 tr. min⁻¹) pendant une durée déterminée. Les deux phases sont séparées par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse pendant 5 minutes à 3000 tr. min⁻¹. Ensuite, le filtrat est analysé par UV-visible à $\lambda=560$ nm.

II.7.2 Effet du temps de contact sur l'adsorption

La cinétique décrit le processus d'adsorption d'un fluide sur une surface solide jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (état de saturation).

Pour notre étude, nous avons opté pour une masse de 0,015 g de CAP et 100 mL de solution de colorant dont la concentration initiale égale à 10 mg. L⁻¹. Des prélèvements à différents temps sont effectués. La figure II.4 montre l'évolution de la quantité de colorant absorbée en fonction du temps $q_t = f(t)$.

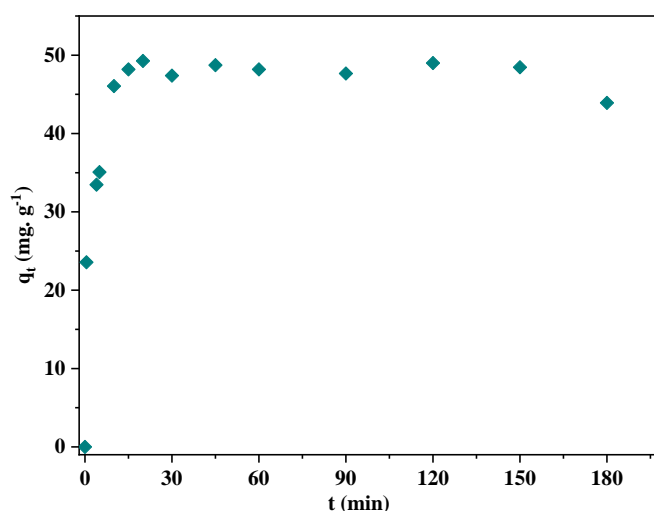


Figure II. 4: Cinétique d'adsorption du VG sur CAP

(V=100 ml, C₀=10 mg. L⁻¹, v= 250 tr.min⁻¹, T= 22 ± 2 C°, pH = 6 ± 0.2, m = 0.015 g).

D'après la figure II.4, on distingue deux étapes de fixation du Violet de gentiane sur la CAP, nous remarquons que la quantité adsorbée augmente en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un palier après 30 minutes, au-delà de ce temps, la quantité reste presque constante

- Dans la première étape, l'adsorption est très rapide pour les premières minutes de contact, environ 35,07 mg. g⁻¹ adsorbée au bout de 5 minutes, ceci est expliqué par la disponibilité de nombreux sites actifs libres sur la surface du CAP et donc une adhésion rapide des molécules [12].

- En revanche, pour la deuxième étape, l'adsorption est lente avec quantité maximale adsorbée 47,39 mg. g⁻¹ après 30 minutes de contact qui correspond à l'équilibre après l'occupation de tous les sites et donc à la saturation du matériau absorbant [13].

II.7.3 Effet de la masse

Afin d'étudier l'effet de la masse du CAP sur le processus d'adsorption du VG, différentes quantités de charbon actif variant de 0,01g à 0,05 g ont été ajoutées à des solutions de VG à une concentration de 10 mg. L⁻¹. L'étude a été réalisée à température ambiante et au pH de la solution.

La figure II. 5 montre l'effet de la quantité du CAP sur la rétention de VG :

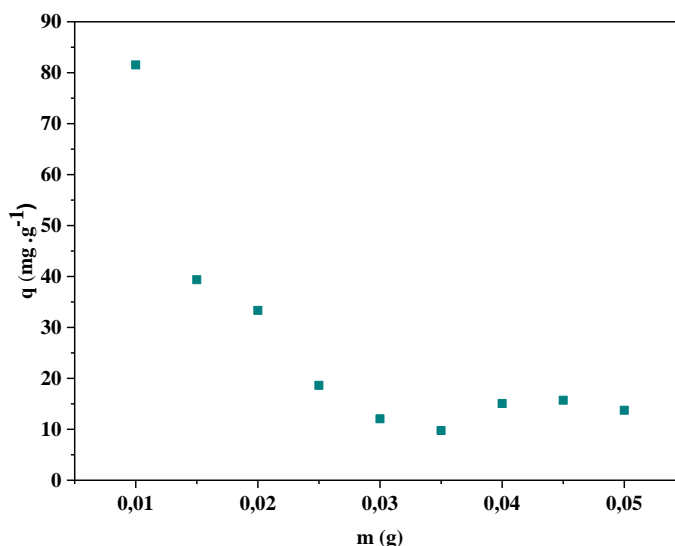


Figure II. 5: Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée de VG

(V=100 ml, C₀ = 10 mg. L⁻¹, v = 250 tr. min⁻¹, T= 22 ± 2 °C, pH = 6 ± 0.2, t_{eq} =30 min).

D'après la figure II.5, la quantité de colorant adsorbée diminue avec l'ajout de l'adsorbant jusqu'à une masse de 0,03 g. Au-delà de cette valeur, la quantité adsorbée reste presque constante. Ce comportement peut être dû à une augmentation du nombre de sites d'adsorption avec une augmentation de la quantité d'absorbant

- Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations de colorant peuvent facilement atteindre les sites d'adsorption. L'ajout de l'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations colorés ont plus de mal à s'approcher de ces sites du fait de la masse importante [13].

- Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules et, par conséquent, une diminution de la surface totale d'adsorption et une diminution de la quantité adsorbée du colorant par unité de masse d'adsorbant [14]

II.7.4 Effet du pH

Le pH est un facteur important qui peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Nous avons suivi l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH, ce dernier a été ajusté en ajoutant HCl (0.1 M) pour avoir le milieu acide, par contre le milieu basique a été obtenu par l'ajout de NaOH (0.1 M).

La figure II. 6 montre l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH :

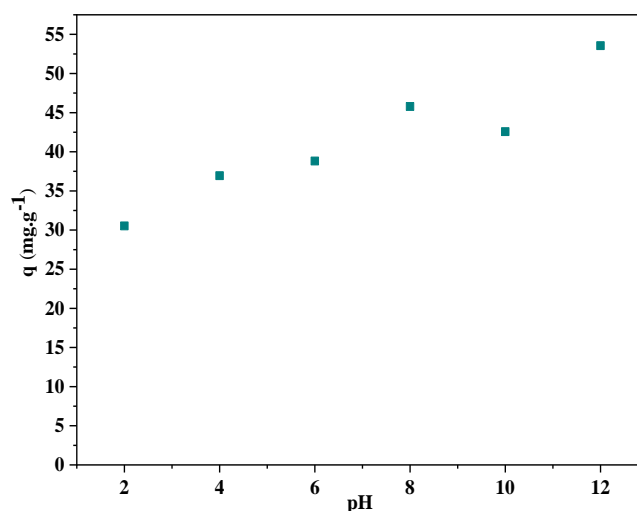


Figure II. 6: Effet de pH de la solution sur l'adsorption du VG sur CAP VG

($V=100$ ml, $C_0 = 10$ mg. L⁻¹, $v = 250$ tr. min⁻¹, $T= 22 \pm 2$ C°, $m = 0.015$ g, $t_{eq} = 30$ min).

D'après la figure II.6, nous avons suivi l'évolution de la quantité adsorbée de VG sur CAP.

- En milieu acide : la faible capacité d'adsorption peut être expliquée par le fait que la surface adsorbante du CAP est encombrée d'ions positifs (H⁺) qui réduisent l'interaction entre les cations du VG et les sites d'adsorption en générant une répulsion électrostatique [15].

- En milieu basique : la quantité adsorbée augmente et elle est plus ou moins importante, de l'ordre de 54 mg. g⁻¹ à pH= 12. Ces résultats peuvent être expliqués par la charge négative (OH⁻) qui entoure la surface du CAP ce qui améliore l'attraction électrostatique entre les cations VG et la surface adsorbante. Donc on peut conclure que le milieu basique est plus adapté à l'adsorption de VG sur CAP que le milieu acide [16].

II.7.5 Effet de la température

La température est un paramètre physique important qui peut modifier la capacité d'adsorption de l'adsorbant, l'effet de ce paramètre sur l'élimination de VG par charbon actif a été

étudié dans la plage de 20°C à 50°C sous agitation pendant 30 minutes. La figure II.7 montre l'effet de la température sur la quantité de colorant adsorbée par le CAP.

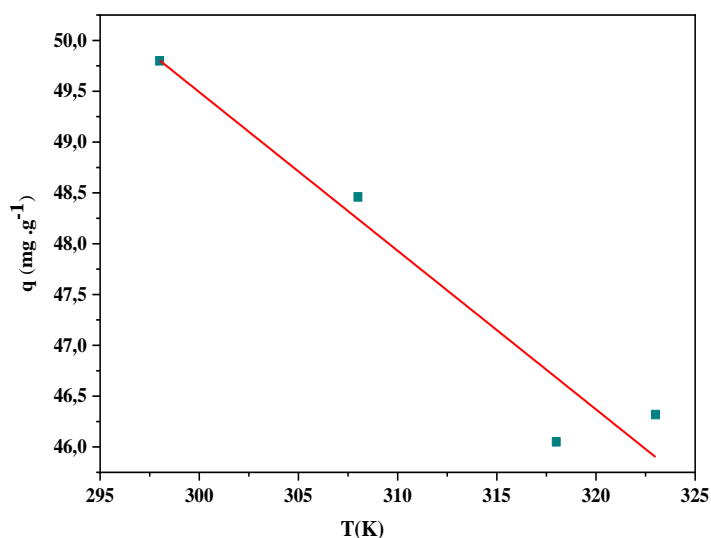


Figure II. 7: Effet de la température de la solution sur la quantité de VG adsorbée par CAP

($V = 100$ ml, $C_0 = 10$ mg. L⁻¹, $m = 0.015$ g, $v = 250$ tr. min⁻¹, pH = 6 ± 0.2 , $t_{eq} = 30$ min).

La figure II.7 indique que l'augmentation de la température correspond à une diminution de la quantité de colorant adsorbée de 49,80 mg. g⁻¹ à 25°C jusqu'à 46,32 mg. g⁻¹ à 50°C. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption ceci s'explique physiquement par l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules adsorbées à la surface du matériau adsorbant, ce qui conduit à une augmentation de la possibilité de les séparer de la surface adsorbante.

Ce phénomène indique que la nature de la réaction est exothermique et qu'une température plus élevée altère le mécanisme d'adsorption [17].

Les meilleurs résultats sont obtenus dans la plage de température ambiante.

II.8. Isothermes d'adsorption

Les données d'équilibre, communément appelées isothermes d'adsorption, décrivent comment l'adsorbat interagit avec l'adsorbant et donnent une explication sur la nature de l'interaction. 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.8 donne l'isotherme d'adsorption de VG sur le CAP, $q_e = f(C_e)$.

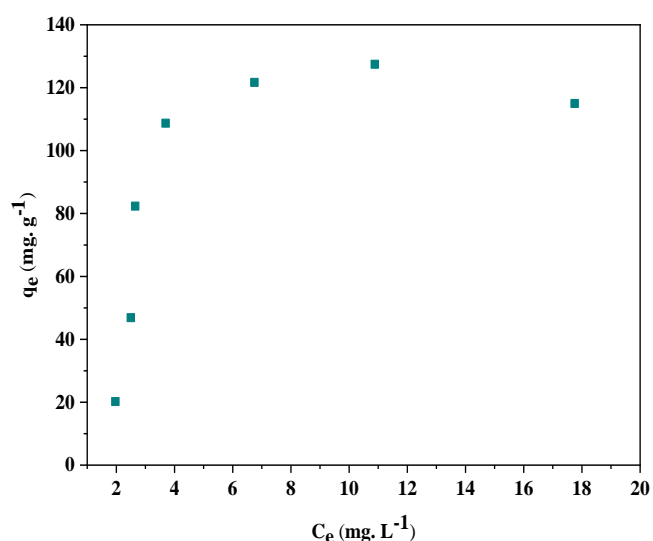


Figure II. 8: Isotherme d'adsorption de VG sur CAP

($V = 100$ ml, $v = 250$ tr.min⁻¹, $T = 22 \pm 2$ °C, $pH = 6 \pm 0.2$, $m = 0.015$ g, $t_{eq} = 30$ min).

La figure II. 8 montre que l'isotherme d'adsorption de VG sur CAP correspond à une isotherme du type L selon la classification de Giles et al, suggérant que l'adsorption se produit sur des sites spécifiques formant une monocouche, ce type d'isotherme indique une augmentation continue de la quantité adsorbée avec la concentration de l'adsorbât, ce qui peut être expliqué par la grande affinité des molécules pour le charbon actif [18].

II. 9. Modèles cinétiques

Afin de déterminer l'ordre des cinétiques de rétention du colorant et des constantes de vitesse d'adsorption sur charbon actif, nous avons adopté les trois modèles cinétiques suivants : (pseudo premier ordre PPO, pseudo second ordre PSO et diffusion intra-particulaire DIP).

II.9.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre (Lagergren)

Ce modèle assume que la vitesse cinétique est proportionnelle à la concentration résiduelle du soluté dans le liquide. Le graphique des représentations linéaires du $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t est représenté sur la figure II.9 :

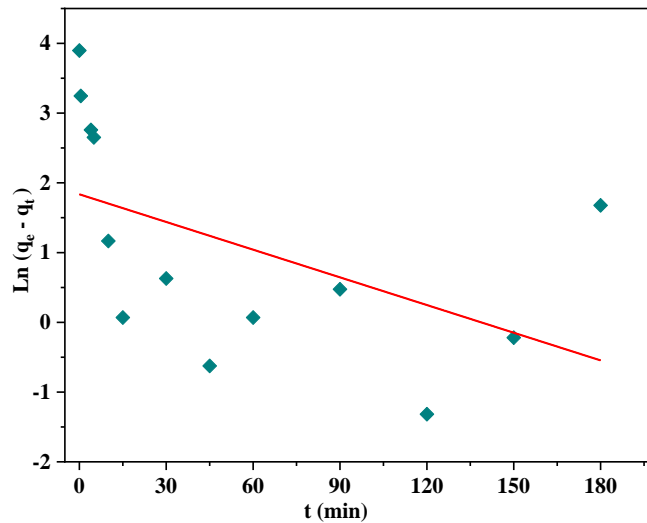


Figure II. 9: Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du VG sur charbon actif.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

II.9.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre (Blanchard)

Le modèle PSO permet de caractériser la cinétique d'adsorption en considérant à la fois l'état de fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et l'état de fixation lente sur les sites peu réactifs.

Le graphique de relation linéaires de t/q_t en fonction de t est représenté par la figure II-10

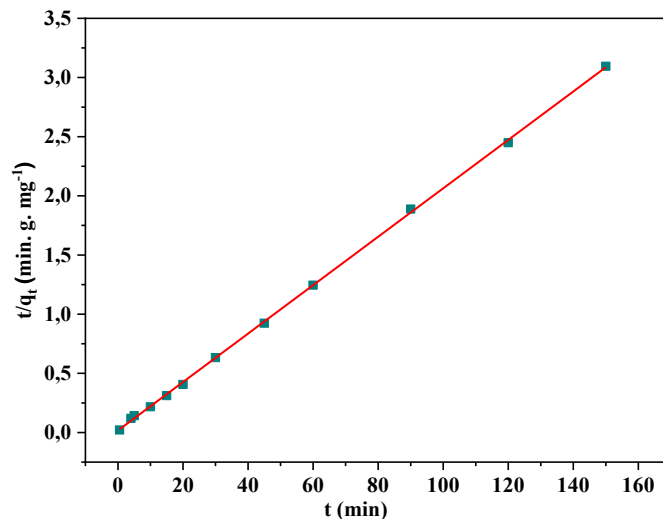


Figure II. 10: Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre du VG sur Charbon actif.

Contrairement au modèle précédent, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption).

II.9.3. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire (DIP)

Afin de prédire l'étape limitante dans une opération de fixation de molécules, nous avons tracé dans la figure II.11, la quantité adsorbée q_t 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}).

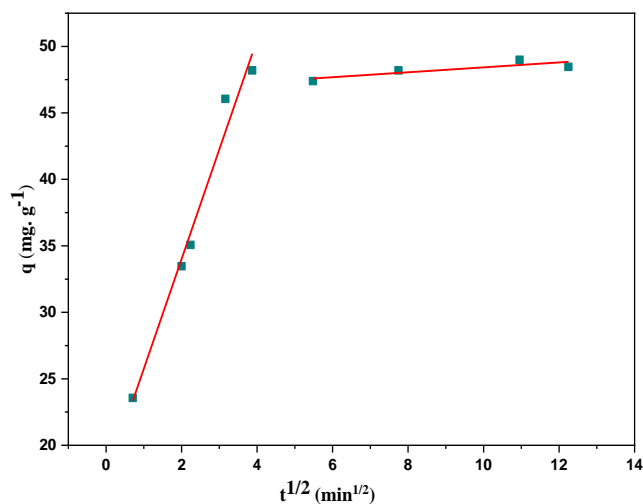


Figure II. 11: Cinétique d'adsorption de VG sur CAP selon le modèle de diffusion intra-particulaire

A partir des graphiques précédents, nous avons récapitulés les différentes constantes de vitesse, les quantités adsorbées et les coefficients de corrélation dans le tableau II.2.

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

Modèles cinétiques	$q_{e, \text{exp}}$ (mg. g⁻¹)	49,26
Pseudo premier ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,013
	$q_{e, \text{calc}}$ (mg. g ⁻¹)	6,27
	R^2	0,255
Pseudo second ordre	K_2 (min ⁻¹)	0.024
	$q_{e, \text{calc}}$ (mg. g ⁻¹)	48.88
	R^2	0,999
Diffusion intra-particulaire	K_{id1} (mg. g ⁻¹ . min ^{1/2})	8,75
	C_1 (mg. g ⁻¹)	17,51
	R_1^2	0,978
	K_{id2} (mg. g ⁻¹ .min ^{1/2})	0,85
	C_2 (mg. g ⁻¹)	46,57
	R_2^2	0,721

D'après le tableau II.2, les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption de VG sur CAP ont conduit à des coefficients de corrélation R^2 de 0,255 et 0,999 pour les modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre respectivement.

Dans le cas d'une cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement $q_{e,exp}$ diffère de celle calculée $q_{e,cal}$. Par ailleurs, il s'avère que les quantités adsorbées (calculée et expérimentale) du pseudo-second ordre sont en accord.

Une meilleure description des données expérimentales par le modèle de pseudo-second ordre indique que le processus d'adsorption est gouverné par ce modèle [19, 20].

Le modèle de diffusion intra particulaire a également été utilisé comme une première approche pour identifier l'étape limitante d'adsorption et les mécanismes de diffusion de l'adsorption du VG sur charbon actif ; la présence de deux sections est clairement observée, ce qui indique que le mécanisme d'adsorption dans ce cas est contrôlé par deux étapes : le premier segment dont la constante de vitesse est plus élevée est relatif à la diffusion externe tandis que le second correspond à la diffusion dans les micropores. Les droites ne passent pas par l'origine, ce qui implique que la diffusion n'est pas l'étape limitante. Par ailleurs, on peut dire qu'il existe d'autres phénomènes qui régissent le processus d'adsorption lors de la deuxième phase [21].

II.10. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il est fondamentalement important d'optimiser la conception d'un système d'adsorption. Les paramètres obtenus par les différents modèles fournissent des informations importantes sur les propriétés de la surface de l'adsorbant et son affinité pour l'adsorbat. Plusieurs équations d'isotherme ont été mises au point et utilisées pour ces types d'analyses et les trois isothermes importants de Langmuir, Freundlich et Temkin sont appliquées dans cette étude [22].

II.10.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est valide pour une couverture monocouche d'adsorption de chaque molécule sur une surface complètement homogène. Selon ce modèle, une fois qu'une molécule de colorant occupe un site, aucune autre adsorption ne peut avoir lieu sur ce site. La droite est obtenue en traçant C_e/q_e en fonction de C_e (figure II.12).

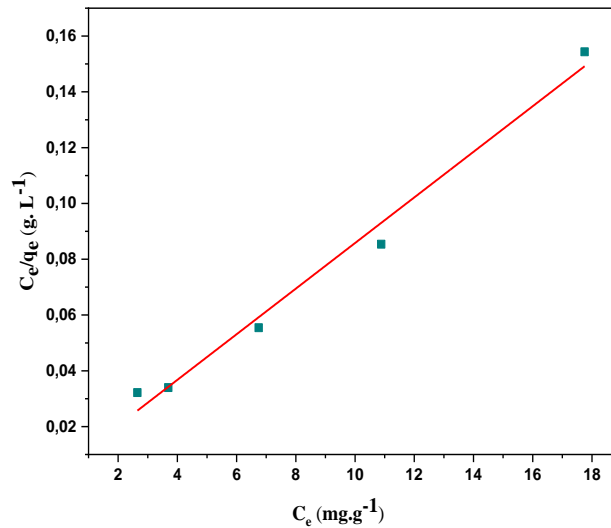


Figure II. 12: Modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de VG sur CAP.

A partir de la figure II.12, les constantes q_m et K_L sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite, elles sont représentées sur le tableau II.3.

II.10.2. Isotherme Freundlich

Le modèle de Freundlich est le plus communément utilisé, il s'applique à de nombreux cas, notamment l'adsorption multicouche. La représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est donnée par la Figure II.13 :

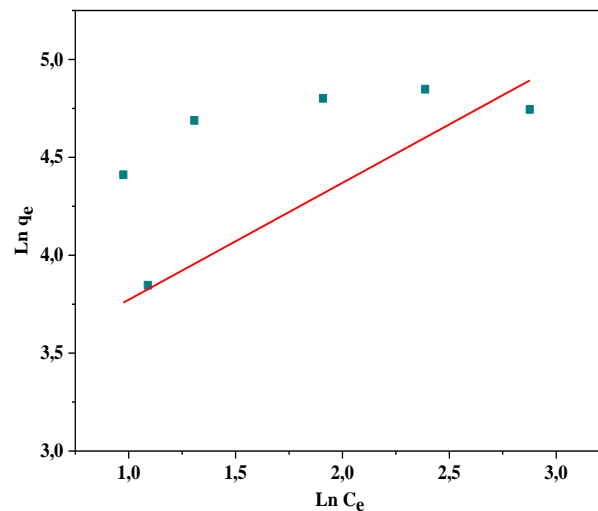


Figure II. 13: Modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de VG sur CAP.

D'après la figure ci-dessus, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

II.10.3. Isotherme Temkin

Cette isotherme d'adsorption peut être obtenue par la représentation graphique de q_e en fonction de $\ln C_e$ (Figure II.14) :

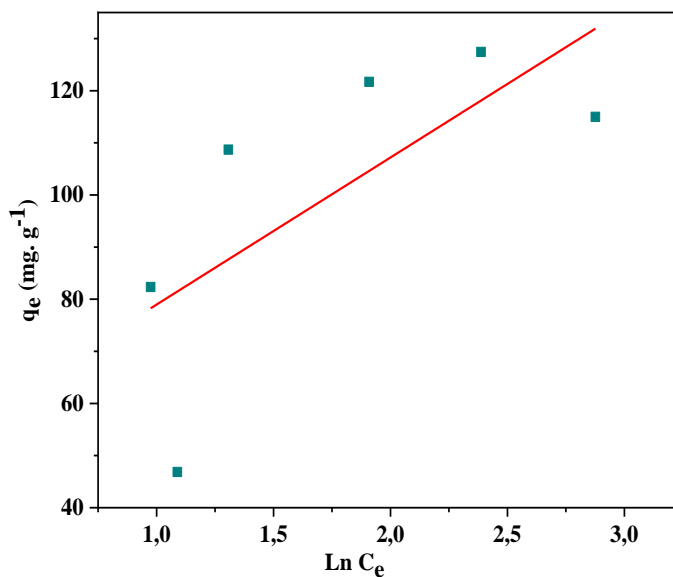


Figure II. 14: Modèle de Temkin de l'isotherme d'adsorption de VG sur CAP.

Les constantes K_T et b_T sont calculées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite, elles sont représentées sur le tableau II.3

Tableau II. 3: Constantes des modèles des isothermes calculées pour l'adsorption de VG sur CAP

Langmuir	
q_m (mg. g ⁻¹)	122,39
K_L (L. mg ⁻¹)	2,04
R_L	0,19
R^2	0,986
Freundlich	
$1/n$	0,6
n	1,68
K_F	23,95
R^2	0,172
Temkin	
B	28,21
K_T (L. mg ⁻¹)	6,04
b_T (J. mol ⁻¹)	34,65
R^2	0,501

D'après les représentations graphiques de chaque isotherme et du tableau II.3 qui donne les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il ressort que le mécanisme de rétention du colorant VG est bien représenté par le modèle de Langmuir qui a pour facteur de corrélation $R^2 = 0,986$ le plus élevé par rapport aux autres modèles et d'autre part, par le paramètre adimensionnel $0 < R_L < 1$ qui confirme la favorabilité de cette isotherme $R_L=0,19$ [12] avec une quantité maximale adsorbée q_m de l'ordre de $122,39 \text{ mg. g}^{-1}$.

La valeur calculée pour l'exposant de Freundlich $1/n = 0,6$ et par conséquent < 1 indiquant que l'isotherme est de type L [18]. En revanche, un coefficient de corrélation très faible $R^2 = 0,172$ indique que l'adsorption de VG sur CAP n'est pas modélisée par le modèle de Freundlich.

Le modèle de Temkin n'est pas adéquat pour linéariser l'adsorption de VG, ceci est confirmé par un coefficient de corrélation plus ou moins faible $R^2 = 0,501$. Ainsi, la constante liée à la capacité d'adsorption (ou liée à la chaleur d'adsorption) $b_T > 0$ indiquant que le processus d'adsorption est exothermique [23].

II.11. Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Il permet également en principe de prédire la force des liaisons entre les adsorbants et les adsorbats et la spontanéité du processus d'adsorption, afin de comprendre le phénomène thermodynamique d'adsorption du colorant VG par CAP.

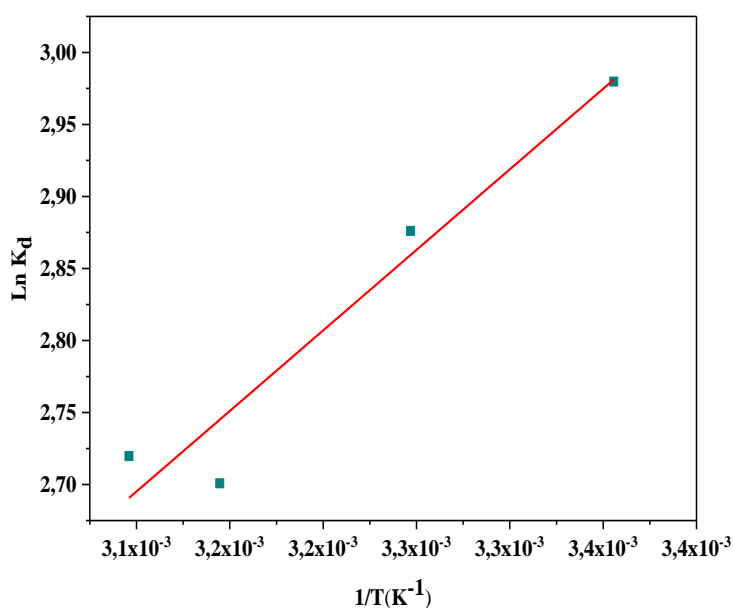


Figure II. 15: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de VG sur CAP.

Les paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔG° et ΔS° sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température de milieu.

D'après la Figure II. 15 nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° sont résumées dans le Tableau II.4 :

Tableau II. 4: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de VG sur CAP.

T(K)	ΔH° (KJ. mol ⁻¹)	ΔS° (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	R ²	ΔG° (KJ. mol ⁻¹)
298				-7,386
303	-9,298	-6,415	0,941	-7,322
308				-7,258
313				-7,226

A partir du tableau II.4, on peut conclure que la valeur négative de l'enthalpie ($\Delta H^\circ < 0$) indique que le processus d'adsorption du VG sur CAP est de nature exothermique en confirmant les résultats obtenus précédemment, aussi ($\Delta H^\circ = 2,138 \text{ Kcal. mol}^{-1}$) indique qu'il s'agit d'une physisorption [24]. La valeur négative de l'entropie standard $\Delta S^\circ < 0$ suggère une diminution du désordre à l'interface (adsorbant/solution VG) pendant l'adsorption, pour donner enfin de compte, une distribution bien organisée des molécules du colorant au niveau des sites d'adsorption.

Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG° sont négatives et augmentent lorsque la température augmente, ceci indique que la réaction est spontanée et que la faisabilité d'adsorption diminue à des températures élevées [25].

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, le charbon actif F400 a été utilisé pour l'élimination en mode discontinu du violet de gentiane des solutions aqueuses. Nous avons limité les paramètres qui influencent l'adsorption tels que concentration initiale, temps de contact, masse d'adsorbant, pH et température de la solution.

Les modèles cinétiques d'adsorption ont été linéarisés selon le pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intra particulaire, ainsi que les modèles des isothermes d'équilibre (Langmuir, Freundlich et Temkin) ont été étudiés et les paramètres thermodynamiques ont également été évalués.

Les résultats obtenus montrent que :

- Cinétique d'élimination du VG indique un temps de contact de 30 minutes en deux étapes (fixation initiale rapide ensuite un équilibre lent) qui suit un modèle de pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante.
- Diminution de la capacité d'adsorption avec l'ajout d'adsorbant en raison de l'insaturation des sites.
- Augmentation de l'adsorption de l'ordre de 54 mg. g^{-1} est observée en milieu basique (pH=12) dû à l'attraction électrostatique entre les cations VG et la surface CAP.
- Diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température indiquant une réaction exothermique.
- Isotherme d'adsorption du type L selon la classification de Giles et al, bien modélisée par Langmuir avec une quantité maximale adsorbée égale à $122,39 \text{ mg. g}^{-1}$.
- 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 VG 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]. Mansour, H, Boughzala, O, Barillier, D, 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/Journal of Water Science*, 2011. **24**(3): p. 209-238.
- [2]. Bentahar, S, Dbik, A, and El-Messaoudi, N, Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies of removal of crystal violet by adsorption onto a natural clay. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*, 2015. **6**(4).
- [3]. Hadj Salah, N, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, 2012, Grenoble.
- [4]. Trabelsi, H, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, 2014, Thèse de doctorat. Université de Monastir. Tunisie.
- [5]. Tara, N, Siddiqui, S, Rathi, G, et al., Nano-engineered adsorbent for the removal of dyes from water: A review. *Current Analytical Chemistry*, 2020. **16**(1): p. 14-40.
- [6]. Meroufel-Zenasni, B, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de *Calotropis procera* et noyaux de dattes, 2015, Université de Lorraine.
- [7]. Bourahla, S, Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF in Doctorat 2018, Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem
- [8]. Elabed, A and Saoiabi, A, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier: Application à l'élaboration du charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique. 2007.
- [9]. Fan, H, Ma, Y, Wan, J, et al., Removal of gentian violet and rhodamine B using banyan aerial roots after modification and mechanism studies of differential adsorption behaviors. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020. **27**(9): p. 9152-9166.
- [10]. Chawki, D, Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, 2014, Faculté des sciences et de la technologie UMK Biskra.
- [11]. Batana, FZ, Taouti, MB, and Guibadj, A, Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 2019. **5**(4).
- [12]. Bellir, K, Bouziane, I, Boutamine, Z, et al., Sorption study of a basic dye "Gentian violet" from aqueous solutions using activated bentonite. *Energy Procedia*, 2012. **18**: p. 924-933.

- [13]. Karim, A, Mounir, B, Hachkar, M, et al., Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2010. **23**(4): p. 375-388.
- [14]. Saad, S, Amor, S, and Slimane, A, Comparative study between adsorbents based on magnetic nanoferrite. Application to the removal of methyl orange from wastewater. 2021.
- [15]. Bentahar, Y, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, 2016, Université Côte d'Azur (ComUE).
- [16]. Khelifi, O, Mehrez, I, Ben Salah, W, et al., Study of Methylene Blue (MB) Adsorption From aqueous Solutions on Biosorbent Prepared From Algerian Datte Stones. *LARHYSS Journal* P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, 2016(28): p. 135-148.
- [17]. Batana, FZ, Rebizi, MN, and Guibadj, A, Algerian Bentonite Bridged for removes cationic dye from aqueous solutions by adsorption: Modelling, optimization and kinetics study *International Journal Of Advanced Studies In Computer Science And Engineering* 2022. **11**(3): p. 11-27.
- [18]. Graba, Z, Bouchkout, N, Boukherroub, R, et al., Removal of basic textile dye from aqueous solution by adsorption on releases of Algerian Natural phosphates. *Studia Universitatis Vasile Goldis Seria Stiintele Vietii (Life Sciences Series)*, 2018. **28**(1).
- [19]. Boudia, R, Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants: naturel et activé, 2021.
- [20]. Gherbi, N Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, 2008, Thèse de Doctorat: génie des procédés. Université de Constantine.
- [21]. Liang, Y, He, Y, Wang, T, et al., Adsorptive removal of gentian violet from aqueous solution using CoFe₂O₄/activated carbon magnetic composite. *Journal of water process engineering*, 2019. **27**: p. 77-88.
- [22]. Abbas, M, Harrache, Z, and Trari, M, Removal of gentian violet in aqueous solution by activated carbon equilibrium, kinetics, and thermodynamic study. *Adsorption Science & Technology*, 2019. **37**(7-8): p. 566-589.
- [23]. Dada, AO, Olalekan, AP, Olatunya, AM, et al., Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of applied chemistry*, 2012. **3**(1): p. 38-45.

- [24]. Nargawe, T, Rai, A, Ameta, R, et al., Adsorption study for removal of crystal violet dye using MMT-MWCNTs composite from aqueous solution, *J. Applicable Chem*, 2018. **7**(5): p. 1252-1259.
- [25]. Boumchita, S, Lahrichi, A, Benjelloun, Y, et al., Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire: Epluchure de pomme de terre [Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste: Potato peel]. *Journal of Materials and Environmental Science* 2016 .**7**(1): p. 73-84.

ملخص

في هذه المذكرة، كنا مهتمين بدراسة عملية امتزاز الصبغة الكاتيونية، الجنطيانا البنفسجي، على الكربون المنشط (PAC)، ولهذا أجرينا سلسلة من التجارب حيث قمنا بتحليل محلول VG باستخدام الأشعة فوق البنفسجية-مقياس الطيف الضوئي. في الجزء الأول، تابعتنا 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 تفاعل سريع ومن الدرجة الثانية الزائفة. ايزوترم من النوع L ويتوافق جيداً مع نموذج لانغمير. تشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن عملية الامتصاص طاردة للحرارة وعفوية وترتيب متزايد عند السطح البيئي السائل-الصلب.

الكلمات المفتاحية: الجنطيانا البنفسجي، الكربون النشط (CAP)، حركية الامتزاز، ايزوترم، الديناميكا الحرارية

Résumé

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude du processus d'adsorption d'un colorant cationique le violet de gentiane par le charbon actif (CAP), et pour cela nous avons réalisé une série d'expériences où nous avons analysé une solution de VG 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 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 : Violet de gentiane, charbon actif (CAP), cinétique d'adsorption, isothermes, thermodynamique.

Abstract

In this memoir, we were interested in the study of the process of adsorption of a cationic dye, gentian violet, on activated carbon (CAP), and for this we carried out a series of experiments where we analyzed a VG solution 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 L-type and well modeled by the Langmuir model. The thermodynamic study indicates

that the adsorption process is exothermic, spontaneous and in increasing order at the liquid-solid interface.

Key words: Gentian violet, activated carbon (PAC), adsorption kinetics, isotherms, thermodynamics.