

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A.

*Faculté des Sciences et de la technologie
Département des Sciences de la Matière*



Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi - B.B.A.

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

FILIERE : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Intitulé :

ADSORPTION D'UN POLLUANT PAR UN CHARBON ACTIF

Présenté par :

ZERROUG Reguia

Soutenu le : .../06/2024

Devant le jury :

Présidente	: Boubatra Mustapha	MCB	Université de Bordj Bou Arreridj
Encadrant	: Bouzid Abderrazak	Professeur	Université de Bordj Bou Arreridj
Co-Encadrant	: Behloul Hamza	MAB	Université de Bordj Bou Arreridj
Examinatrice	: Bounab Farida	MAA	Université de Bordj Bou Arreridj
Examinatrice	: Hachaichi Aamina	MAB	Université de Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2023/2024

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie le bon Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

*Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de chimie analytique de la faculté des Sciences et de la Technologie à l'université de El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj sous la direction de monsieur **Pr. Abderrazak BOUZID**, à qui je souhaite exprimer ma profonde gratitude pour son investissement tout au long de ce travail et pour ses conseils avisés et son écoute.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Hamza BEHLOUL** Maitre-Assistant à l'Université de El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj pour avoir codiriger ce mémoire et pour son attention à tout instant sur mes travaux,*

*Tout d'abord, j'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail. Mes vifs remerciements à **Mr Mustapha BOUBARTIA**, Maitre de Conférence à l'Université de BBA pour le grand honneur de présider le jury de ce travail.*

*Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : **Mme Farida Bounab** maitre assistante à l'université de BBA, **Mme Amina HACHAICHI** Maitre assistante à l'université de BBA. Qu'elles soient assurées de ma profonde reconnaissance.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui ont participé à la réalisation de ce travail, en particulier mes collègues **CHANEZ** et **RACHID**.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*A la personne à qui les mots ne pourraient jamais exprimer mes reconnaissances pour son amour inconditionnelle et son affectation, mon père **Ridha**, Mon refuge quand tout va mal.*

*A ma chère mère **Ilham**, mon paradis sur terre, mon modèle de labeur et de persévérance, A qui je suis redevable d'une éducation dont je suis fière.*

*A mes chers frères : **Abderrazak, Elhocine, Youcef, Akram et Ahmed Yacine**. Ceux en qui Dieu a révélé le verset*

« سَنَشُدُّ عَضُدَكَ بِأَخِيكَ » الآية 35، سورة القصص.

*A ma belle-sœur **Rima** et notre princesse « **Loudjaine** »*

*A **Chaima** la charmante jardinière par qui mon âme ne cesse de fleurir*

*A la bonne compagnie **Yasmine**, qui m'a encouragé d'aventurer les horizons de chimie dont je suis passionnée, en me disant « **keep doing what you love, you are doing it graet** »*

*A **Meriem** mon idole, ma source de force, de motivation et d'ambition*

A toute ma famille

*A mes amis **Rachid** et particulièrement **chanez** qui m'a accompagné tout au long de mon parcours, qui a fait de ces années un printemps plein de joie*

A tous mes chers qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce travail

Z.R

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale

Références bibliographique

Partie théorique

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction Générale.....	1
Introduction	3
I.1. Définition de la Pollution.....	3
I.2. Types de pollution.....	3
I.2.1. Pollution de l'air	3
I.2.2. Pollution du sol	3
I.2.3. Pollution de l'eau	4
I.3. Principaux polluants de l'eau	4
I. 3. 1 Les polluants biologiques	4
I. 3. 2 Les Polluants chimiques	4
I. 3. 3 Les Polluants physiques :	5
I.4. Les différentes sources de polluants	5
I.5. Les types de polluant dans l'eau :	5
I.6. Les colorants	5
I.6.1. Définition	5
I.6.1.1. Les colorant naturels	6
I.6.1.2. Les colorants synthétiques	6
I.6.2. Classification des colorants.....	6
I.6.2.1. Classification chimique.....	7
I.6.2.2. Classification tinctoriale	9
I.6.3. Utilisation et application des colorants	12
I.6.4. Toxicité des colorants	13
I.6.4.1. Dangers évidents	13
I.6.4.2 Les dangers à long terme	14
I.6.5. Procédés de taitement des colorants textiles	15

I.6.5.1 Procédés chimiques.....	15
I.6.5.2. Procédés biologiques	15
I.6.5.3. Procédés physiques	15
I.7. Les Adsorbants.....	15
I.7.1. Les argiles activées	16
I.7.2. Les gels de silice	16
I.7.3 Les alumines :	16
I.4. Les zéolites :	17
I.7.5. Le charbon actif	17
I.7.5.1. Origine des charbons actifs	17
I.7.5.2. Classification des charbons actifs :	18
Chapitre II : Adsorption	19
Introduction	19
II.1. Définition de l'adsorption.....	19
II.2. Types d'adsorption	19
II.2.1. Adsorption chimique	19
II.3. Les mécanismes de l'adsorption.....	20
II.4. Facteurs influençant l'équilibre de l'adsorption	21
II.4.1. Nature de l'adsorbant :	21
II.4.2. Nature de l'adsorbat.....	22
II.4.3 Le pH	22
II.4.4. La concentration	22
II.4.5. La température	22
II.4.6. Temps de contact	23
II.5. Les isothermes d'adsorption	23
II.5.1 Classification des isotherme d'adsorption	24
II.5.2. Modèles d'isotherme d'adsorption	25
II.5.2.1. Isotherme de LANGMUIR	26
II.5.2.2. Isotherme de FREUNDLICH	27
II.5.2.3. Le model physique statistique	28
II.6. Cinétique d'adsorption	29
II.6.1. Modèle pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898) :	30
II.6.2. Modèle pseudo-deuxième ordre	30
II.6.3. Diffusion interarticulaire	31
II.7. Etude thermodynamique d'adsorption.....	31

II.7.1. Les paramètres thermodynamiques	31
II.7.2. Coefficient de distribution	32
Chapitre III : Partie expérimentale.....	34
Introduction	34
Partie I : Matériaux, Méthodes et Moyens expérimentaux	34
III.1. Matériaux	34
III.1.1. L'adsorbat.....	34
III.1.2. L'adsorbant.....	35
III.2. La spectroscopie UV-Visible	35
III.3. L'adsorption du vert brillant sur le CAC en poudre.....	36
III.3.1. Mode opératoire	36
Partie II : Résultats expérimentaux et modélisations	37
III-3-2 La courbe d'étalonnage	37
III.4. Les essais d'adsorption.....	38
III.4.1. Effet du temps de contact	38
III.4.2. Effet du pH	39
III.4.3. Effet de la concentration.....	39
III.4.4 Effet de la température	41
III.5. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	42
III.5.1. Type d'isotherme d'adsorption	42
III.5.2 Modèle d'isothermes	42
III.6. Etude de la cinétique de l'adsorption	44
III.7. Diffusion intra-particulaire.....	46
III.8. paramètres thermodynamiques.....	47

Références bibliographique

Conclusion générales

Résumé

Liste des figures

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1: Structures chimiques développées des Azobenzène	7
Figure I.2: Structures chimiques développées Anthraquinone	7
Figure I.3: Structures chimiques développées indigoïde.	8
Figure I.4: Structures chimiques développées xanthène	8
Figure I.5: Structures chimiques développées pigment synthétique.....	9
Figure I.6: Structures chimiques développées ortho nitro phénol	9
Figure I.7: Structures chimiques développées d'un colorant de cuve.....	10
Figure I.8: Structures chimiques développées d'un colorant direct	11
Figure I.9: Structures chimiques développées d'un colorant Mordant	11
Figure I.9: Structures chimiques développées d'un colorant développé azoïque	12

Chapitre II :

Figure II.1: Classes des isothermes.	25
--	----

Chapitre III :

Figure III-1 : Structures chimiques du vert brillant.	35
Figure III- 2: Courbe d'étalonnage de vert brillant à pH=7.....	37
Figure III- 3: Effet du temps de contact du vert brillant Concentration = 100 mg/L, la masse de charbon = 0.05 g/L, temps =120 min, T° ambiante.....	38
Figure III. 4. Influence du pH sur le rendement d'élimination du vert brillant (C = 100 mg/L, la masse de charbon = 0.05 g, temps =120 min, T° ambiante).	39
Figure III. 5. Effet de la concentration vert brillant sur le rendement de l'adsorption (pH =7, la masse de charbon = 0.05 g/L, temps =120 min, T° ambiante)......	40
Figure III-6 Effet de la température sur l'adsorption du vert brillant (pH =7, la masse de charbon = 0.05 g/L, temps =120 min).	41
Figure III.7 : tracer q_e en fonction de C_e	42

Liste des figures

Figure III. 8. Modélisation de l'isotherme non linéaire physique statistique	43
Figure III.9 Modélisation de la cinétique d'adsorption modèle-premier ordre.....	44
Figure III.10 Modélisation de la cinétique d'adsorption modèle-deuxième ordre.....	45
Figure III.11: Modèle cinétique de diffusion intra particulaire.	46
Figure III.12 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le vert brillant sur le charbon actif.....	48

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1. : Principaux groupements chromophores et auxochromes. 6

Tableau I.2. : Répartition des pores d'un adsorbant. 16

Chapitre II :

Tableau II.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption 20

Chapitre III :

Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques du Vert Brillant. 35

Tableau III.2. Les valeurs des constants et les équations de Langmuir, Freundlich et de l'analyse physique statistique. 43

Tableau III.3 : Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption vert brillant..... 45

Tableau III.4: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intra-particulaire.. 47

Tableau III.5: Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du vert brillant sur le charbon actif 48

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Liste des abréviations

A : Absorbance,

C (%) : Teneur en cendres

C : Constante qui représente l'épaisseur de la couche limite

C_i : Concentration de la solution initiale

C_1 : Concentration à demi-saturation

C_e : Concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

C_s : Solubilité du colorant (mg.L^{-1})

K_1 : Constante d'équilibre de l'adsorption du pseudo premier ordre (min^{-1})

K_2 : Constante d'équilibre de l'adsorption du pseudo second ordre (min^{-1})

K_f : Constante de Freundlich (mg.g^{-1})

k_{id} : Constante de vitesse de diffusion intra-particule

K_L : Constante d'isotherme de Langmuir (L.mg^{-1})

l : Longueur du trajet de la lumière à travers le matériau absorbant la lumière,

m : Masse de l'échantillon (g)

M : Masse molaire

M : Masse initiale du charbon actif utilisée en (g)

n : Constante de l'hétérogénéité de la surface

n' : Nombre de sites occupés par une molécule

N_m : Nombre de sites récepteurs par unité de masse de l'adsorbant

N_{sat} : Quantité adsorbée à saturation

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1})

R : Constante des gaz parfait ($\text{kJ.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$)

R(%) : Rendement

T : Température ($^{\circ}\text{K}$)

t : Temps

Introduction générale

Introduction générale

Représentant 70% de la surface de la planète terre, et bien qu'il soit indispensable, l'eau potable ne se trouve pas en abondance. Cette insuffisance de la-dite source vitale s'accroît à cause des rejets de polluants organiques dans les milieux aquatiques[1].

Les chiffres de la consommation mondiale d'eau ont révélé une augmentation considérable, passant de 400 milliards de mètres cube en 1900 à 7000 milliards de mètres cubes en 2001, selon le rapport du centre d'activité régionale pour la production propre en 2002. L'usage industriel de l'eau réserve 32% de la quantité de l'eau consommée, à titre d'exemple les entreprises de l'industrie textile en Algérie consomment environ 4808700 mètres cubes par an, dont la source principale est le réseau public, tandis que les pluies en fournissent 763000 mètres cubes annuellement.[2].

La contamination des eaux et des sols représente un problème majeur qui préoccupe la communauté internationale à cause de ses répercussions négatives sur l'environnement [3].

Cette contamination peut être à l'origine chimique dont la source peut être agricole telle que les pesticides et les engrais, ou industrielle comme les hydrocarbures et les colorants. Ces derniers s'insèrent dans plusieurs domaines industriels y compris l'industrie textile où une variété de nuances et de familles chimiques est présente. Les interactions entre les textiles et les colorants dépendent de la structure chimique des colorants et du type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués, entre 15 et 20% des effluents textiles sont évacués dans les milieux naturels sans traitement préalable.[4].

Ces rejets colorés posent un problème esthétique ainsi qu'une menace pour la santé, car un grand nombre de ces colorants sont toxiques. Comme pour tout composé organique dangereux pour l'être humain, les colorants synthétiques nécessitent des traitements spéciaux. Cependant, les procédés classiques utilisés par les stations de traitement des eaux usées ne sont pas toujours appropriés pour éliminer ces polluants dangereux [4]. En conséquence, la décontamination des eaux polluées par ces composés chimiques est nécessaire à la fois pour la préservation de l'environnement et pour la possibilité de réutiliser ces eaux non conventionnelles tout en minimisant les pertes d'eau liées à ce processus de recyclage [5].

Au cours des dernières années, les charbons actifs ont été largement utilisés comme adsorbants pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très significative, leur grande surface spécifique et leur capacité d'adsorption élevée.

Introduction générale

Dans ce contexte, le présent travail de recherche s'inscrit dans la perspective de mieux comprendre les mécanismes relatifs à l'élimination de certains colorants ciblés par l'usage de charbon actif.

Ainsi, afin d'atteindre cet objectif, il s'agit de se concentrer sur l'intercalation de colorants dans le charbon actif afin de :

- Évaluer l'effet de certains paramètres tels que le pH, la température et la concentration du colorant ;
- Établir et modéliser les isothermes d'adsorption du colorant pour déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques de l'adsorption.

Notre manuscrit est structuré comme suit :

Le premier chapitre abordera une revue de la littérature sur la pollution (comprenant sa définition, les différents types, les principaux polluants, les sources de pollution et les types de polluants dans l'eau), ainsi que des informations sur les colorants textiles (leur définition, leur classification, leurs toxicités et les méthodes de traitement des colorants).

Le deuxième chapitre inclura une présentation de l'adsorption avec ses différents types, la cinétique, les mécanismes et les isothermes d'adsorption. Des considérations générales sur les charbons actifs (leur définition), leur texture et leur classification en fonction de leur porosité seront également traitées dans ce chapitre.

Le troisième chapitre sera dédié aux résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant vert brillant sur le charbon actif commercial en poudre.

Enfin, une conclusion générale résumant les résultats importants obtenus ainsi que des perspectives scientifiques envisageables pour poursuivre et étendre cette étude à d'autres applications sera présentée.

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction

La pollution de l'environnement est l'un des enjeux majeurs à l'échelle mondiale, elle désigne la détérioration de l'écosystème par l'introduction des substances néfastes, dans l'aire, le sol ou l'eau. Elle résulte principalement des activités humaines que ce soit agricole industrielle y compris l'industrie textile, Cette dernière génère des rejets volumineux dans le milieu naturel, dont les déchets colorants, ce qui rend indispensable de faire appel à des procédés de traitement efficient.

I.1. Définition de la Pollution

La pollution désigne une dégradation de l'environnement introduite par l'activité humaine, il s'agit de la diffusion des substances chimiques ou physiques dans la nature, ces dernières ayant des propriétés nocives et toxiques pour les êtres vivants, voir la santé humaine végétale ou animale, ainsi la migration ou l'extinction des espèces qui ne peuvent pas résister à la dégradation de l'environnement. Donc le fonctionnement de l'écosystème est influencé et affecté négativement et parfois irréversiblement d'une manière significative[5].

I.2. Types de pollution

I.2.1. Pollution de l'air

La pollution de l'air ou appelée également pollution atmosphérique, consiste en l'émission de gaz, de fumées ou de particules solides ou liquides, corrosifs, toxiques ou odorantes dans l'atmosphère, ces substances ayant des effets néfastes sur la santé et la sécurité publique, nuisant la production agricole, les produit agroalimentaire et la végétation en générale [6].

I.2.2. Pollution du sol

Appelée aussi pollution de terre, elle désigne l'altération des compositions du sol d'une manière détériorer. La pollution du sol le prive de sa fertilité, empêchant la croissance de la

végétation ainsi la présence de divers organismes vivants. Donc l'écosystème et les êtres y vivant sont en danger [7].

I.2.3. Pollution de l'eau

On parle de la pollution de l'eau lorsque des substances nocives sont introduites ou présentes dans une quantité suffisante pour altérer les indicateurs de qualité de l'eau naturelle [6]. Autrement dit La pollution de l'eau désigne tout changement physique ou chimique de la qualité de l'eau, que ce soit de manière directe ou indirecte, qui a un impact négatif sur les organismes vivants ou rend l'eau inappropriée à l'usage.

I.3. Principaux polluants de l'eau

I. 3. 1 Les polluants biologiques

Les humains jouent un rôle essentiel dans la pollution biologique de la planète : les polluants fécaux font partie des polluants biologiques présents dans les sources d'eau potable, ce qui entraîne souvent la contamination des personnes et des animaux domestiques par des microbes pathogènes. Il est possible que les bactéries qui se trouvent dans la matière organique aient des conséquences néfastes sur la santé humaine et animale. De plus, les effets dévastateurs de la pollution virale de la biosphère peuvent également être considérés, et selon les estimations, il existe dix fois plus de virus sur la Terre que toutes les cellules vivantes [8].

I. 3. 2 Les Polluants chimiques

Il s'agit des substances générées par l'industrie chimique, ayant des propriétés toxiques. Toutefois, les contaminants les plus dangereux pour la santé sont les substances chimiques naturelles présentes généralement dans les eaux souterraines.

Le groupe des substances comprend : L'arsenic provenant des substances chimiques, Le fluor joue un rôle essentiel.

L'uranium, Le sélénium, Un autre groupe comprend le fer et le manganèse, ainsi que l'azote organique et ammoniacal, le phosphore et les composés organohalogénés [9].

I. 3. 3 Les Polluants physiques :

Les polluants physiques désignent toutes substances en suspension étant minérales ou organiques non solubles dans l'eau qui la trouble, déchets solides posant un problème esthétique ou Les déchets acides et alcalins provenant de l'industrie chimique et d'autres établissements industriels...etc. [5]

I.4. Les différentes sources de polluants

- Sources industrielles de pollution des eaux.
- Sources municipales de pollution des eaux.
- Sources agricoles de pollution des eaux.
- Sources naturelles de pollution des eaux.
- Sources de pollution des eaux pluviales [10].

I.5. Les types de polluant dans l'eau :

Les polluants émergents sont des substances contaminants persistantes et toxiques qui, même à faible concentration, peuvent avoir des conséquences difficiles à observer sur la santé des individus et les écosystèmes. Les principaux agents polluants de l'eau sont : les Métaux lourds, Produits pharmaceutiques, Fluorure, Arsenic, Polluants émergents, et les colorants.

Ces derniers feront le principal objet de notre travail de master, ce qui justifie le soin particulier qui leur est réservé dans ce qui suit du présent chapitre[10].

I.6. Les colorants

I.6.1. Définition

Un colorant est une substance chimique qui peut être d'origine naturelle ou synthétique, capable de teindre d'autres substances d'une manière permanente, celui-ci se caractérise par sa capacité à absorber des rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [11]. Il possède deux types de groupement : les uns lui confèrent la couleur : appelés chromophores,

et les autres lui permettant sa fixation sur les substances : appelés auxochromes [12] le **tableau ci-dessous** présente les groupements chromophores ainsi les groupements auxochromes.

Tableau I.1. : Principaux groupements chromophores et auxochromes[12].

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

I.6.1.1. Les colorant naturels

Un colorant naturel est un matériau de coloration dérivé de sources naturelles telles que les plantes, les animaux et les minéraux. La plupart des colorants naturels proviennent des racines, des baies, de l'écorce, des feuilles ou du bois des plantes colorantes, ou des sources biologiques comme les champignons ou les lichens [13].

I.6.1.2. Les colorants synthétiques

Un colorant synthétique est produit par synthèse chimique à partir de molécules organiques. Ils sont largement utilisés dans la teinture textile, les cosmétiques, le cuir, l'impression de papier, les aliments et les industries pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans la production à grande échelle [13].

I.6.2. Classification des colorants

Il on existe deux types de classification des colorant l'une faite selon les structures chimiques d'un colorant dite classification chimique, l'autre dite classification tinctorial faite selon la solubilité l'affinité ainsi le type de fixation d'un colorant sur une substance [14].

I.6.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique [15] repose sur la nature du groupement chromophore qu'ils contiennent principalement. Ainsi, on a ce qui suit :

a- Les colorants azoïques

Les colorants azoïques se distinguent par la présence d'un groupement azoïque dans la molécule qui relie deux noyaux benzéniques (-N=N-). Actuellement, cette catégorie de colorant est la plus utilisée en termes d'application, car elle représente plus de 50% de la production mondiale de colorants [16].

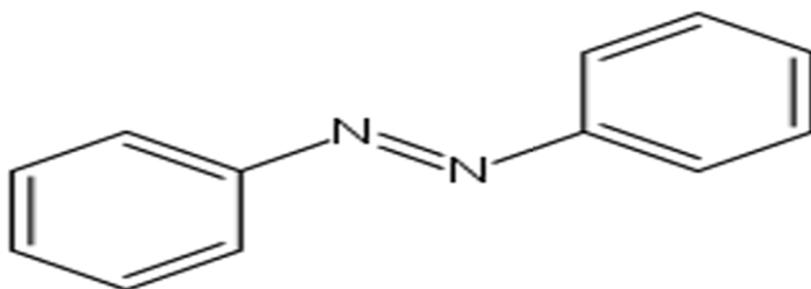


Figure I.1: Structures chimiques développées des Azobenzène [16]

b- Les colorants anthraquinoniques

Ils occupent une place prépondérante sur le plan commercial, après les colorants azoïques. La formule générale de leur formule, dérivée de l'anthracène, démontre que le chromophore est un noyau quinonique qui peut être attaché à des groupes hydroxyles ou amino [17].

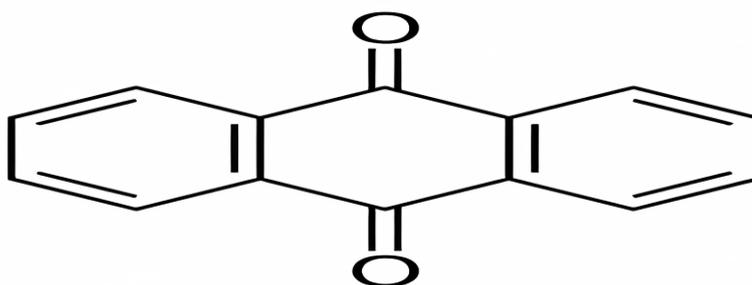


Figure I.2: structures chimiques développées Anthraquinone [17]

c- Les Colorants indigoïdes

Ils prennent leur appellation de l'indigo dont ils proviennent. De cette manière, les bleus indigo séléniés, soufrés et oxygénés entraînent d'importants effets hypochromes avec des couleurs allant de l'orange au turquoise [18].

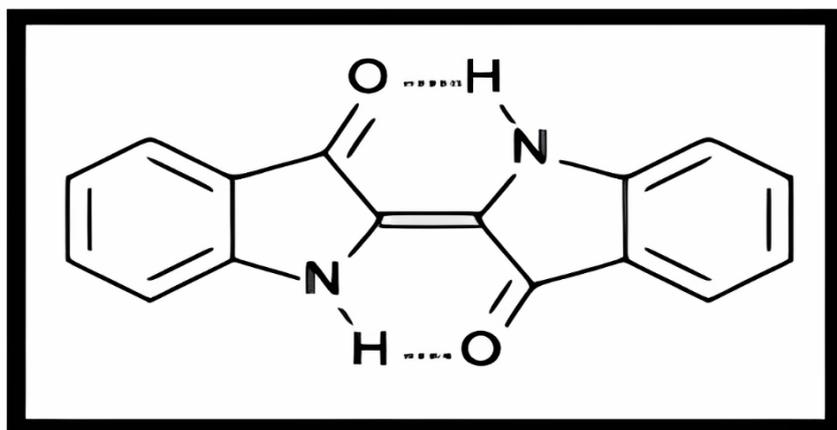


Figure I.3: structures chimiques développées indigoïde [18].

d- Les colorants xanthènes

Ils présentent une fluorescence intense dont la fluorescéine est le composé le plus connu. Ils sont peu employés comme teinture, en revanche leur capacité à être utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est bien connue [19].

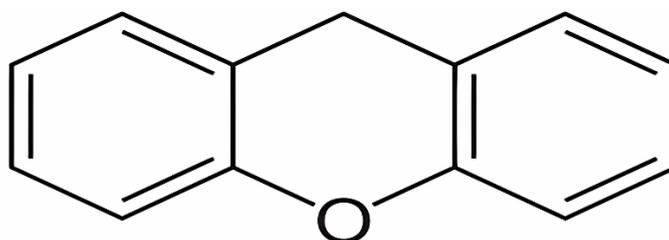


Figure I.4: structures chimiques développées xanthène [19].

e- Les colorants Phtalocyanines

La réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) permet l'obtention d'un colorant Phtalocyanines, dont la structure est complexe basée sur l'atome de cuivre [20].

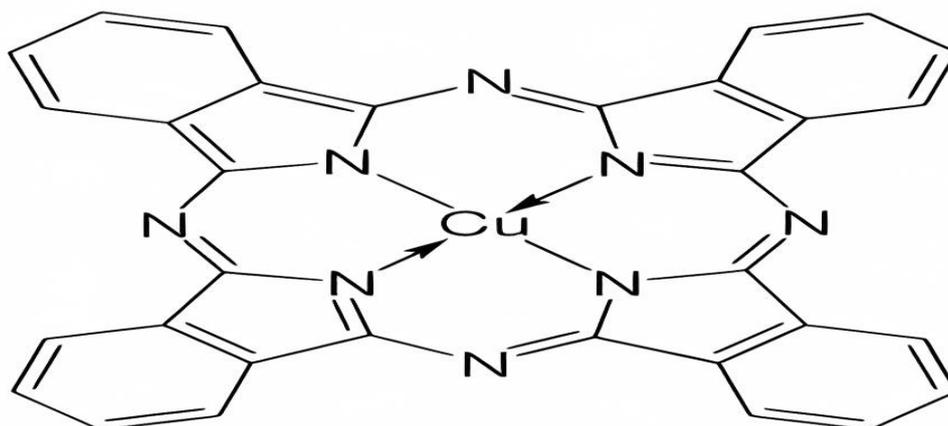


Figure I.5: structures chimiques développées pigment synthétique [20].

f- Les colorants nitrés et nitrosés

La catégorie de ces colorants est très restreinte en nombre et relativement ancienne, elle se caractérise par la simplicité de sa structure moléculaire dont le groupe nitro (-NO₂) se présente en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [20].

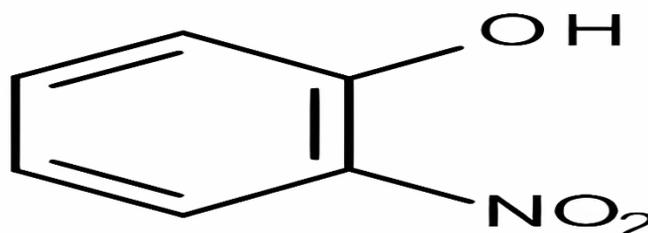


Figure I.6: structures chimiques développées ortho nitro phénol[20].

I.6.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison-colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente [21].

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes qu'ils contiennent comme suit :

a- Les colorants acides ou anioniques

Ils se caractérisent par les groupements sulfonates ou carboxylates) permettant leur solubilité dans l'eau, ainsi leur affinité élevée leur permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [21].

b- Les colorants basiques ou cationiques

Il s'agit des sels d'amines organiques ayant une bonne solubilité dans l'eau. Formant Les liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres qui possèdent une faible résistance à la lumière [21].

c- Les colorants de cuve

Des colorants insolubles nécessitent la transformation en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture atteint sa fin par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Ils possèdent une bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés à l'image de l'indigo, pour la teinture jean [13].

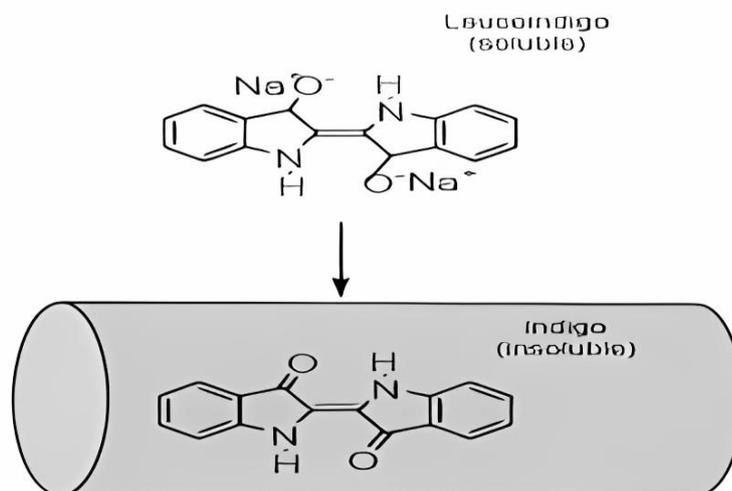


Figure I.7: structures chimiques développées d'un colorant de cuve [22].

d- Les colorants directs

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [23].

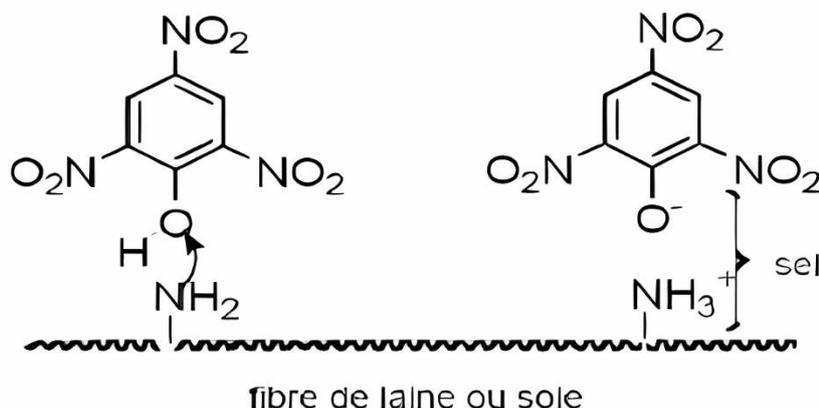


Figure I.8: structures chimiques développées d'un colorant direct [23]

e- Les colorants à mordants

Ayant un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer permettant l'obtention de différents complexes colorés avec le textile [24].

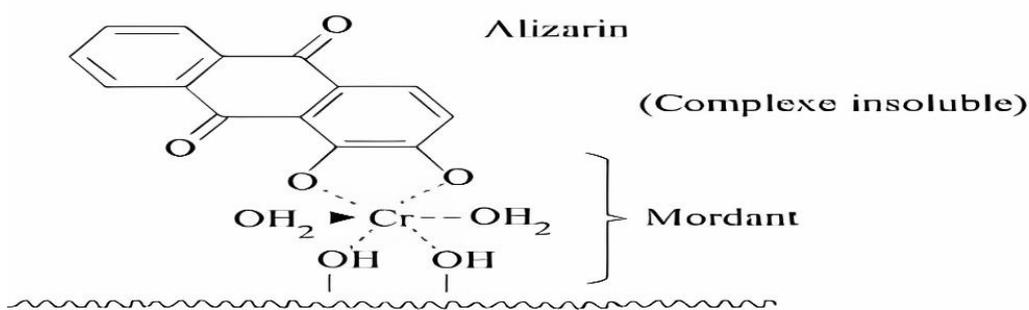


Figure I.9: Structures chimiques développées d'un colorant Mordant [24].

f- Les colorants réactifs

Des pigments contiennent principalement des groupes chromophores provenant des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur nom s'explique par la présence

d'une réactivité chimique, de type triazinique ou vinylsulfone, qui garantit une forte liaison covalente avec les fibres. Ils sont solubles dans l'eau et sont de plus en plus couramment utilisés dans la teinture du coton, ainsi que dans celle de la laine et des polyamides également [24].

g- Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [25].

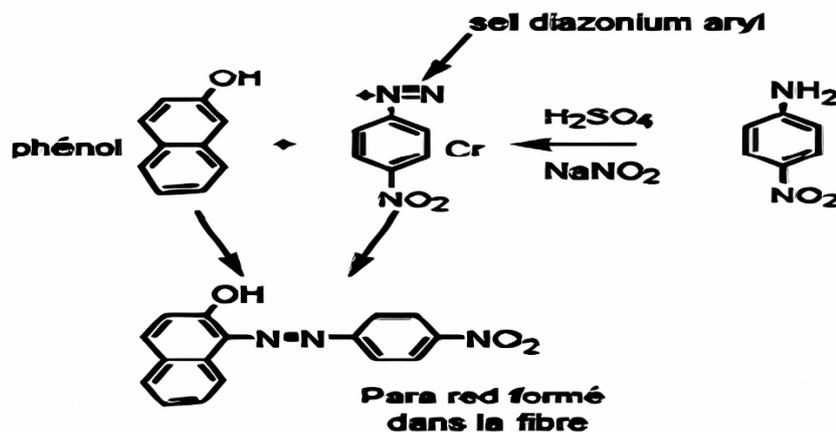


Figure I.10: Structures chimiques développées d'un colorant développé azoïque [25].

h- Les colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de se diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y fixer [25].

I.6.3. Utilisation et application des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encres, papiers (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;

- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...) [26].

I.6.4. Toxicité des colorants

I.6.4.1. Dangers évidents

a- Eutrophisation

La dégradation des colorant par l'action des microorganismes génère des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel, l'augmentation des concentrations des ions de ces derniers entraîne l'eutrophisation des milieux aquatiques, qui peut devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable [27].

b- Sous-oxygénation

L'introduction des charges importantes de matières organiques dans milieu aqueux via des rejets ponctuels empêche les processus naturels de régulation de compenser la consommation bactérienne d'oxygène, la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [4] .

c- Couleur, turbidité et odeur

La présence de matières organiques dans les cours d'eau entraîne l'émergence de goûts désagréables, de prolifération bactérienne, d'odeur pestilentielle et de colorations anormales, étant donné que l'œil humain pouvait percevoir une coloration à partir de 5×10^{-6} g/L. Outre leur aspect inesthétique, les colorants ont la capacité de perturber la lumière dans l'eau, entravant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [28].

I.6.4.2 Les dangers à long terme

a- Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des substances qui ne peuvent pas être purifiées par des processus de dégradation biologique naturels. Leur réactivité chimique est étroitement liée à cette persistance. Ainsi :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupements alkyles [19].

b- Bio-accumulation

L'accumulation d'une substance résidu de l'absence d'un mécanisme spécifiques chez un organisme lui permettant l'élimination de cette substance une fois absorbée ou empêcher sa résorption, l'homme et Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, sont donc exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [3].

c- Cancer

En dépit de l'absence de toxicité directe de la plupart des colorants, une proportion importante de leurs métabolites l'est. Les effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes se manifestent après la dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [29].

d- Sous-produits de chloration

L'élimination des microorganismes pathogènes par le chlore qui réagit avec la matière organique pour produire des trihalométhanes (THM) dont les concentrations pouvant atteindre des centaines de mg/L. Le développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme est causé par les sous-produits de chloration [30].

I.6.5. Procédés de traitement des colorants textiles

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues lors de la procédure de teinture, en raison d'un manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces émissions organiques sont nocives et requièrent une méthode de dépollution appropriée.

I.6.5.1 Procédés chimiques

Il s'agit des procédés utilisés pour but d'éliminer les colorants à faible concentration, résistant aux traitements de biodégradation ainsi :

- L'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- La réduction par (Na₂S₂O₄),
- La méthode compleximétrique,
- Résine l'échangeuse d'ions,
- Procédés d'oxydation avancée [31].

I.6.5.2. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique reposent principalement sur la biotransformation microbienne des colorants qui compte :

- Le traitement aérobie,
- Le traitement anaérobie [32].

I.6.5.3. Procédés physiques

- Filtration membranaire [33],
- Les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) [32],
- Adsorption [34]

I.7. Les Adsorbants

Tous les solides, dans leur strict sens, sont des adsorbants. Toutefois, seules les substances adsorbantes qui possèdent une surface spécifique adéquate (surface par unité de masse) peuvent présenter des avantages pratiques. En général, les adsorbants industriels ont des surfaces spécifiques supérieures à 100 m²/g, voire même quelques milliers de m²/g. Il est

évident que ces adsorbants sont soit microporeux avec des pores inférieurs à 2 nm soit mésoporeux avec des pores allant de 2 nm à 50 nm (selon la classification de l'IUPAC, (**Tableau I.2**). Les adsorbants les plus fréquemment utilisés dans l'industrie comprennent les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les polymères, les adsorbants biologiques et les alumines activées.

Tableau I.2. : Répartition des pores d'un adsorbant.

Désignation	Rayon moyen des Pores (nm)	Volume poreux (cm³.g-1)	Surface spécifique (m². g⁻¹)
Micropores	< 2	0.2 -0.6	400-900
Mésopores	2-50	0.02-0.1	20-70
Macropores	>50	0.2-0.8	0.5-2

I.7.1. Les argiles activées

Les argiles sont des aluminosilicates naturels qui sont activées afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes [35].

I.7.2. Les gels de silice

Il s'agit des polymères d'acide silicique (Si(OH)₄) préparés à partir de silicate de sodium. Ils se présentent sous deux formes : les gels de silice microporeux, qui sont hydrophiles, et les gels de silice macroporeux, plus polyvalents, qui se distinguent par la taille de leurs pores, comme leur nom l'indique [35].

I.7.3 Les alumines :

Ce sont des oxydes d'aluminium de formule Al₂O₃, qui servent d'adsorbants amorphes, modérément polaires et hydrophiles. Ils se présentent sous forme de solides blancs inodores, insolubles dans l'eau, et possèdent une surface spécifique de 300 m²/g [35].

I.4. Les zéolites :

Ce sont des adsorbants constitués d'un squelette cristallin tridimensionnel d'aluminosilicate de formule (Al_4SiO_8) . Ils se présentent sous forme de poudre, de granulés ou d'extrudés [35].

I.7.5. Le charbon actif

Il est principalement composé de matière carbonée dotée d'une structure poreuse. C'est un matériau amorphe qui possède une surface spécifique très importante, lui conférant ainsi une grande capacité d'adsorption [36].

I.7.5.1. Origine des charbons actifs

La production du charbon actif implique inévitablement l'identification et la sélection de la matière première. Celle-ci peut être issue d'une grande variété de matériaux d'origine végétale, animale ou minérale [37].

a- Origine végétal

Il existe une variété de produits d'origine végétale qui peuvent être utilisés dans la fabrication du charbon actif, sous différentes formes :

- Déchets agricoles non valorisés : noyaux de fruits, coques de noix de coco, bagasse de canne à sucre, coques de fruits flamboyants, coques de graines de palmiste, etc.
- Paille et enveloppes de céréales : blé et riz.
- Bois d'arbres sous forme de copeaux ou de sciure : chêne, eucalyptus, lignite [37].

b- Origine animal

Le charbon actif est principalement fabriqué à partir d'os d'animaux, mais également à partir de leur sang ou de leur chair [15].

c- Origine minérale :

La plupart des charbons actifs sont fabriqués à partir de matériaux combustibles tels que le charbon minéral (houille), le coke ou la tourbe [37].

I.7.5.2. Classification des charbons actifs :

La complexité des charbons actifs rend difficile leur classification en fonction de leurs comportements, propriétés ou caractéristiques de surface. Le principal indicateur de la qualité des charbons actifs est leur capacité d'adsorption, qui dépend à son tour de la nature et de la taille des pores. Ainsi, les charbons actifs sont classés en fonction de la taille de leurs particules, les plus courants étant les charbons en poudre, en granulés et extrudés.

a- Charbon actif en extrudé :

Le charbon extrudé se présente sous forme cylindrique, avec des diamètres variant de 0,8 mm à 5mm. Il est principalement employé pour des applications en phase gazeuse en raison de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [38].

b- Charbon actif en grain (CAG)

Les charbons actifs peuvent également être présents sous forme de granulés, avec un diamètre supérieur à 1mm. Ils ont une grande surface interne mais une surface externe relativement faible. Cependant, les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prédominent dans les processus d'adsorption, ce qui rend le mécanisme d'adsorption beaucoup plus lent que dans le cas d'un charbon actif en poudre [38].

c- Charbon actif en poudre (CAP)

Leur granulométrie est très fine, inférieure à 100 μm , avec un diamètre moyen variant entre 15 et 25 μm . Ces charbons actifs possèdent une surface spécifique importante et se distinguent par leur rapide capacité d'adsorption. Ils sont particulièrement adaptés pour l'adsorption en phase liquide [38].

Chapitre II :

Adsorption

Introduction

L'adsorption est un phénomène essentiel en science des matériaux et chimie, qui consiste en l'attachement sélectif de molécules ou d'espèces chimiques à la surface d'un matériau solide ou liquide. Cette interaction peut résulter de forces d'attraction physiques ou chimiques entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. L'adsorption présente une grande importance dans divers domaines comme la purification de l'eau, l'élimination des polluants, la séparation de composés chimiques.

II.1. Définition de l'adsorption

On appelle adsorption le processus de fixation des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) - adsorbat- sur la surface d'un solide qui constitue l'adsorbant, par des forces d'attractions moléculaires de différentes natures et intensités, il s'agit donc d'une surface poreuse ayant des cavités. Constituant des surfaces internes et externes [39].

II.2. Types d'adsorption

L'adsorption peut être physique (physisorption) ou chimique (chimisorption) tout dépendant des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat ainsi que de la nature des forces responsables du phénomène de l'adsorption (force physique ou chimiques) [40].

II.2.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible engendré par la formation des liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre les molécules de l'adsorbat et un site spécifique sur la surface de l'adsorbant. L'énergie mise en jeu lors de la chimisorption sont de plus en plus élevées (80kJ/mol) conduisant à la libération des chaleurs (phénomène exothermique) [41].

II.2.2. Adsorption physique

Dite physisorption, ou des comme les forces d'attraction de Van der Waals [42] et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation sont responsables de ce phénomène, il

s'agit de la formation des liaisons faible entre l'adsorbat et l'adsorbant, nécessitant des énergies inférieure à (80kJ/mol) donc les phénomènes sont réversibles GRAH [43].

Tableau II.1 : comparaison entre la physisorption et la chimisorption [44].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaisons	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible par rapport au température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	Conservé	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide indépendante de la température	Très lente
Chaleurs d'adsorption	< (80kJ/mol)	>(80kJ/mol)
Energie mise enjeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation de monocouches et multicouches	Formation de monocouches

II.3. Les mécanismes de l'adsorption

Les phénomènes se déroulant à l'échelle moléculaire régissent le mécanisme d'adsorption, ce dernier se réalise en quarts étapes élémentaires :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) [45].

- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs

On distingue deux types de liaisons adsorbat/adsorbant permettant de définir les mécanismes d'adsorption :

- Liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ [kJ. Mol}^{-1}\text{]}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands.
- Liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ [kJ. Mol}^{-1}\text{]}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène [46].

On distingue trois types principaux de mécanismes d'adsorption :

- Adsorption par échange d'ions ;
- Adsorption par liaison hydrogène ;
- L'adsorption par les forces de Van der Waal [46].

II.4. Facteurs influençant l'équilibre de l'adsorption

De nombreux paramètres influenceront l'équilibre d'adsorption, tels que la nature du soluté, les caractéristiques de l'adsorbant, la physico-chimie de la solution (pH, température, force ionique) et la présence d'autres composés organiques [47].

II.4.1. Nature de l'adsorbant :

Les propriétés de l'adsorbant ont un impact non seulement sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, réactivité de surface, surface spécifique...) mais également sur l'adsorption chimique en raison des groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant. L'adsorption est fortement influencée par la polarité d'un matériau, car le traitement chimique des charbons entraîne une augmentation de l'acidité de surface, ce qui entraîne une augmentation de la polarité et donc une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes. Cependant, les substances qui interagissent avec le soluté et le charbon sont principalement de nature physique, avec un impact plus important sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon [48].

II.4.2. Nature de l'adsorbat

Les propriétés physiques et chimiques de l'adsorbat jouent un rôle décisif et essentiel dans son processus d'adsorption sur la surface solide de l'adsorbant dont la taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation et solubilité. La structure moléculaire est un paramètre principal affectant la rétention des adsorbats, ainsi plus la structure moléculaire est grande, plus elle est difficile à retenir par certaines phases solides. De plus, l'adsorption des solutés dépend de la composition de la solution, puisque la présence simultanée de plusieurs substances peut créer une compétition pour les sites d'adsorption, notamment pour des substances de structures similaires [49].

II.4.3 Le pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Il a un impact direct sur la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Il est fréquemment étudié pour son impact sur la rétention des contaminants. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette caractéristique concerne notamment l'adsorption de substances acides ou moléculaires [50].

II.4.4. La concentration

Le processus d'adsorption est affecté par la concentration primaire du matériau adsorbant car la plus grande quantité d'ions ou de molécules absorbables est exposée aux sites actifs du labyrinthe à haute concentration, ce qui augmente la vitesse d'adsorption tout en diminuant le rendement d'adsorption [51].

II.4.5. La température

L'adsorption est un processus global découlant de divers processus à l'interface entre le solide et le liquide. Il est possible qu'elle soit exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc influencée par la température ambiante. De cette manière, l'élévation de la température encourage les processus de chimisorption tandis que son diminution encourage l'adsorption physique [50].

II.4.6. Temps de contact

De manière générale, la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus, puis elle devient plus lente, car le taux maximal d'adsorption (la saturation) est généralement atteint après un court laps de temps entre l'adsorbant et l'adsorbat [50].

II.5. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des graphiques expérimentaux qui illustrent l'évolution et les changements (en masse ou en volume) du substrat adsorbé (sous forme de gaz ou de liquide) en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Les courbes sont obtenues par la mesure des volumes des molécules gazeuses ou les concentrations des solutés dissous dans les liquides, fixé sur la surface du solide à une température fixe. Elle est représentée, par le volume adsorbé (V_{ads}) en fonction de la pression relative (P/P_0) dans le cas des gaz, et dans le cas des liquides, l'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg.g^{-1}) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (g.L^{-1}) et permet d'évaluer la capacité maximale d'adsorption, la surface spécifique de l'adsorbant, le volume et la taille des pores ainsi que la chaleur d'adsorption [21].

La capacité d'adsorption peut être calculé à l'aide de l'équation suivante :

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

Où :

C_0 : Concentration initiale du soluté adsorbat en (mg /L);

C_e : concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg/L);

m : masse de l'adsorbant en (g) ;

q_e : quantité du polluant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) ;

V : volume de la solution en (L).

II.5.1 Classification des isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption illustre les quantités de soluté adsorbées en fonction de sa concentration en solution à une température spécifique (Figure II.1). La courbe d'isotherme présente différentes formes en fonction du couple adsorbat-adsorbant étudié. Selon Giles et al [52], les isothermes d'adsorption des solutés ont été divisées en quatre classe principales.

a-Isothermes de type S (dite Sigmoide) : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

b- Isothermes 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.

c- Isothermes de type H (haute affinité) : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

d- Isothermes de type C 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 [52].

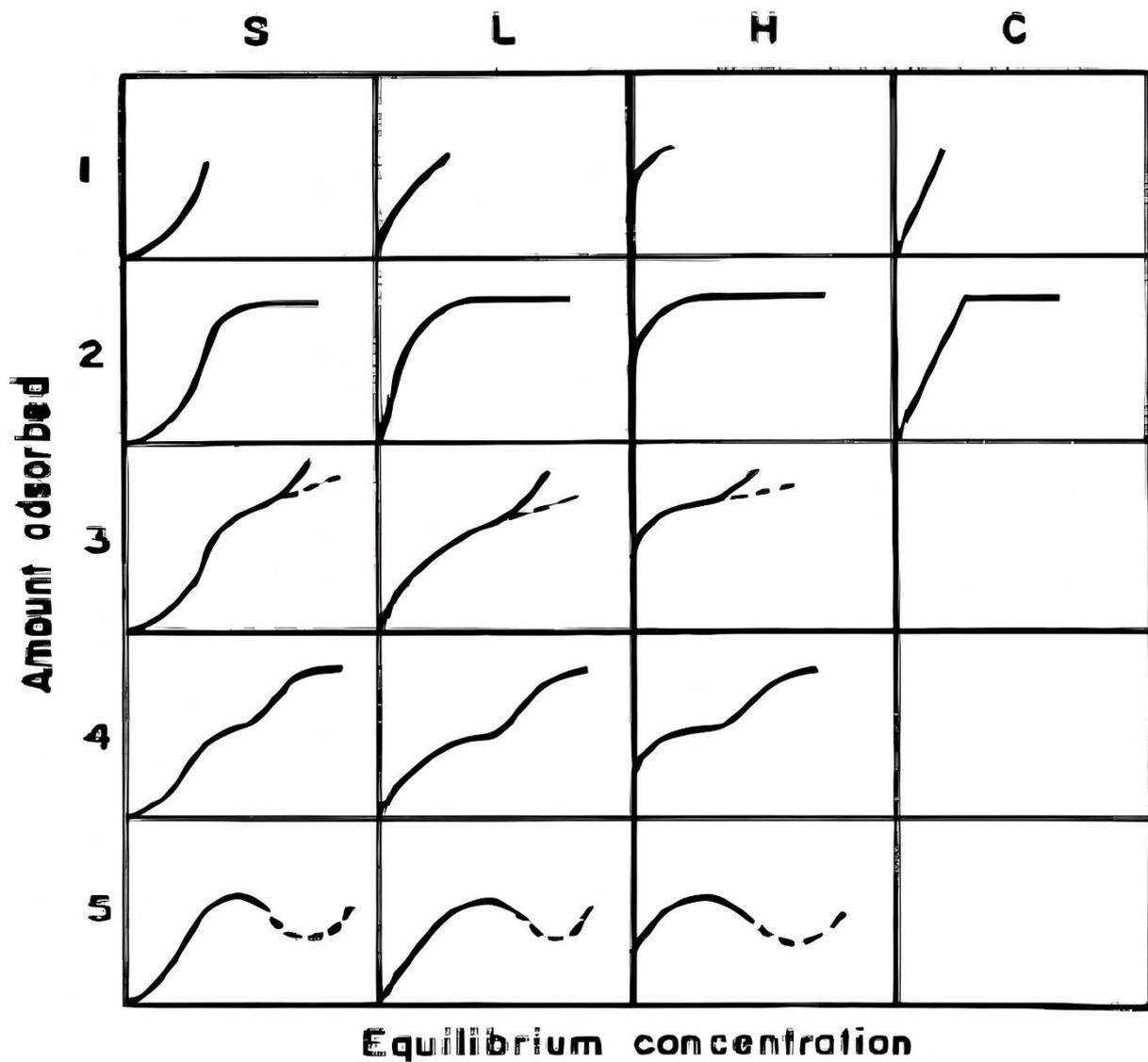


Figure II.1: Classes des isothermes. d'après Gilles et al [52].

II.5.2. Modèles d'isotherme d'adsorption

Le comportement de tous les systèmes adsorbant/adsorbé n'est pas identique. On aborde fréquemment les phénomènes d'adsorption en se basant sur leur comportement isotherme. Différentes lois ont été suggérées afin d'étudier l'adsorption. Elle illustre la relation entre la quantité d'adsorbée et la concentration de soluté dans un solvant à une température spécifique. Les principales lois utilisées seront rappelées ci-dessous .

II.5.2.1. Isotherme de LANGMUIR

La théorie Langmuir en 1916 [53] repose sur une approche cinétique de l'adsorption d'une molécule sur une surface plane, sans qu'il y ait de accumulées, jusqu'à un équilibre s'établie entre adsorption et désorption.

Ce modèle théorique repose sur les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide ont une énergie homogène, formant une "surface d'adsorption homogène" ;
- Chaque site peut adsorber une seule molécule, formant une seule couche de molécules ;
- Chaque site a la même affinité pour les molécules en solution ;
- Il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées [54].

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante **(II.2)**

$$\frac{q_{ads}}{q_m} = \frac{KC_e}{1+KC_e} \quad \text{(II.2)}$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l),

q_{ads} : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

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

K : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

La transformée linéaire [55] de ce modèle donne équation **(II.3)** :

$$\frac{1}{q_{ads}} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad \text{(II.3)}$$

La force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide dépend de la valeur de K , tandis que la valeur de q_m indique la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme entièrement recouverte par une couche mono moléculaire.

Les caractéristiques essentielles des isothermes obéissant au modèle de Langmuir, peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle R_1 qui est donnée par la relation **(II.4)**

$$R_1 = \frac{1}{1+k.C_0} \quad (\text{II.4})$$

Cette constante décrit le type d'isotherme, en effet l'adsorption est défavorable pour $R_1 > 1$, linéaire pour $R_1 = 1$, favorable pour $0 < R_1 < 1$ et irréversible pour $R_1 = 0$ [56].

II.5.2.2. Isotherme de FREUNDLICH

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique [57] qui est couramment employée pour illustrer l'équilibre d'adsorption de manière pratique. Contrairement à celle de Langmuir, Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorbant possède une surface hétérogène (avec des sites d'adsorption de différentes énergies)
- L'adsorbant peut former des multicouches sur la surface du solide adsorbant
- La possibilité des interactions entre les molécules adsorbées [58].

L'isotherme est décrite par l'équation suivante :

$$q_{ads} = K_f C_e^{1/n_f} \quad (\text{II.5})$$

K_f et n_f : constantes de FREUNDLICH caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

K_f : l'indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,

n_f : l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable. Si $n_f = 1$ adsorption linéaire, si $n_f > 1$ adsorption physique est favorable [59].

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln(q_{ads}) = \ln(K_f) + \frac{1}{n_f} \ln(C_e) \quad (\text{II.6})$$

En traçant $\ln q_{ads}$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n_f}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_f)$.

II.5.2.3. Le model physique statistique

Les modèles classiques de Langmuir et Freundlich offrent des interprétations phénoménologiques limitées [60]. Pour mieux comprendre le comportement et l'évolution des systèmes physiques contenant de nombreuses particules à partir de leurs constituants microscopiques, une approche basée sur la physique statistique a été adoptée, cette approche repose sur la théorie des probabilités et des statistiques, permet de relier les propriétés microscopiques des atomes et des molécules aux propriétés macroscopiques des matériaux. Les valeurs estimées des paramètres du modèle physique sont essentielles pour appréhender le mécanisme d'adsorption.

Bien que les équations classiques d'adsorption puissent être utilisées pour la modélisation mathématique des systèmes d'adsorption, leur portée limitée n'a pas permis une interprétation significative du mécanisme d'adsorption [61]. Par exemple, le modèle de Langmuir suppose qu'une particule n'interagit qu'avec un seul site adsorbant, négligeant les facteurs externes, ce qui a conduit à des conclusions scientifiques erronées. En revanche, les modèles de physique statistique corrigent cette limitation en introduisant un paramètre "n" représentant le nombre de particules adsorbées par site d'adsorption [62]. Cette correction offre des interprétations plus précises du mécanisme d'adsorption.

En se basant sur les profils d'isothermes d'adsorption, les modèles de physique statistique peuvent suggérer différentes énergies associées à divers groupes fonctionnels de la surface de l'adsorbant, contrairement aux équations traditionnelles de Langmuir ou de Freundlich. De plus, ces modèles permettent d'estimer le nombre total de couches formées à différentes températures de réaction [63].

De nouveaux modèles d'adsorption, fondés sur la physique statistique, ont été élaborés en se basant sur les hypothèses suivantes [64] :

- Les adsorbats dissous étaient considérés présents dans une solution diluée, traitée comme une solution idéale du point de vue thermodynamique.
- Les interactions entre les molécules et le solvant (en l'occurrence l'eau) ont été négligées.

Le modèle monocouche de physique statistique a été employé pour ajuster les données d'équilibre et pour estimer certains paramètres physico-chimiques [63] à l'aide des équations

$$q_e = \frac{n \times N_m}{1 + \frac{c_1}{c_e}} \quad (\text{II.7})$$

n : le nombre de molécules adsorbées par site,
 $c_{1/2}$ (mg/L) : la concentration à demi-saturation,
 N_m (mg/g) : la densité de sites récepteurs,
 q_e (mg/g) : la quantité adsorbée,
 c_e (mg/L) : la concentration à l'équilibre.

Pour les systèmes solides-liquides, l'énergie d'adsorption qui caractérise les interactions entre les adsorbats et la surface de l'adsorbant peut être exprimées par l'équation suivante [65] :

$$C_1 = C_s \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E^a}{RT}\right) \quad (\text{II. 8})$$

ΔE^a : l'énergie molaire d'adsorption (J/mol),

C_s : (mg/L) est la solubilité du colorant,

R : la constante des gaz parfaits (kJ/mol.K),

T : la température (°K).

En supposant que la surface de l'adsorbant est parallèle aux molécules adsorbées ($n < 1$), on définit le nombre de fixation [66].

$$n' = \frac{1}{n} \quad (\text{II.9})$$

n' : est le nombre de sites occupés par une molécule

Il est nécessaire de noter que l'expression de la quantité adsorbée à saturation N_{sat} peut être directement déduite du modèle et qu'elle dépend de n et N_m [66]

$$N_{sat} = nN_m \quad (\text{II.10})$$

II.6. Cinétique d'adsorption

Divers modèles cinétiques ont été élaborés afin de décrire le processus de transfert de matière à l'interface entre un liquide et un solide. Ces modèles permettent la détermination du temps de contact d'équilibre d'adsorption, Ils offrent des renseignements sur l'évolution de la vitesse de la réaction et le fonctionnement des différentes étapes de transfert des solutés de la phase liquide jusqu'à l'étape de fixation dans la phase solide. Plusieurs modèles de cinétique d'adsorption ont été rapportés, ainsi ce qui suit :

II.6.1. Modèle pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898) :

Le mécanisme de Lagergren est le plus couramment employé pour le système d'adsorption liquide-solide basé sur l'équation différentielle pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898). En utilisant l'équation suivante [67].

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II-11})$$

L'intégration de l'équation différentielle pour les conditions de limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t=t$, permet obtention de la suivante pseudo premier-ordre de Lagergren

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

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

q_t : la quantité adsorbée à l'instant (mg/g);

k_1 : constante de vitesse (1/min);

t : temps de contact (min).

Pour tester cette isotherme, il est pratique de représenter graphiquement $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps de contact t et de prendre en compte le coefficient de détermination R^2

II.6.2. Modèle pseudo-deuxième ordre

L'adsorption se fait sur deux surfaces dans des phénomènes de cinétique pseudo-deuxième ordre (certains auteurs l'appellent "modèle de Blanchard "). Elle est exprimée par l'équation différentielle du deuxième degré suivante [67].

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II-12})$$

L'intégrale équation différentielle pour les conditions de limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t=t$, permet obtention de la suivante pseudo deuxième-ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II-13})$$

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

q_t : la quantité adsorbée à l'instant (mg/g);

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre (1/min);

t : temps de contact (min).

Pour tester cette isotherme, il est pratique de représenter graphiquement $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps de contact t et de prendre en compte le coefficient de détermination R^2 [68].

II.6.3. Diffusion interparticulaire

En général, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par des solides poreux :

- 1) Le transfert du soluté de la solution vers la couche de limite autour de la particule.
- 2) Transfert de la solution de la couche limite vers la surface de l'adsorbent
- 3) Transport de la solution vers les sites adsorbants : Diffusion dans les micropores et les macropores.
- 4) Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs à la surface : Adsorption, complexation et précipitation.

Plusieurs études faisant référence à l'approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de WEBER et MORRIS (1963), montrant que la concentration de l'adsorbat (C) est une fonction linéaire de la quadrature du temps de contact $t^{1/2}$, dont la tangente k_i est assimilée à la vitesse constante selon l'équation suivante :

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{II-14})$$

q_t : La quantité adsorbée à l'instant (mg/g)

k_i : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire

t : temps de contact (min)

C : le paramètre de L'équation de Weber et Morris. Le modèle de diffusion intra-particulaire[69]

II.7. Etude thermodynamique d'adsorption

II.7.1. Les paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques étudiés sont principalement le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG), le changement d'enthalpie (ΔH) et le changement d'entropie (ΔS)

de l'adsorption. L'étude de ces paramètres permet de prédire la spontanéité d'un processus d'adsorption. En règle générale, l'adsorption s'accompagne toujours d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) soit endothermique ($\Delta H > 0$) [70].

La différenciation entre la chimisorption et la physisorption repose principalement sur la mesure de la chaleur ΔH . Les paramètres thermodynamiques sont calculés à l'aide de l'équation de Van 't Hoff [71]. Cette équation mesure les variations de la constante d'équilibre avec les variations de la température, comme illustré dans l'équation (III-15)

$$\Delta G = -RT \ln(K_d) \quad (\text{II-15})$$

Et la relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II-16})$$

la combinaison des équations (III-15) et (III-16) donne :

$$\ln(K_d) = \frac{-\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{II-17})$$

K_d : représente le coefficient de distribution (L/g),

ΔH : l'enthalpie (kJ/mole),

ΔS : l'entropie (kJ/mole),

ΔG : l'énergie libre (kJ/mole)

R la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole. K).

Le tracé de la droite $\ln(K_d)$ en fonction $\frac{1}{T}$ de permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

II.7.2. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité q_e (x/m) (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) et la concentration dans la solution à l'équilibre C_e : [72]

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m \times C_0} \quad (\text{II-18})$$

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

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

m : Masse de l'adsorbant (g).

V : Volume de la solution (L).

Chapitre III : Partie expérimentale

Introduction

Dans ce chapitre, on présente dans une première partie : les matériaux, les réactifs, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisées pour éliminer le colorant. Dans la seconde partie, l'étude expérimentale portait sur l'adsorption du colorant vert brillant sur du charbon actif en poudre (CAC). On a analysé l'influence de divers paramètres sur le processus d'adsorption, tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution et la température.

Enfin, on a procédé à une modélisation des résultats obtenus et examiné les isothermes d'adsorption, à l'étude de la cinétique d'adsorption ainsi les paramètres thermodynamiques.

Partie I : Matériaux, Méthodes et Moyens expérimentaux

III.1. Matériaux

III.1.1. L'adsorbat

Le vert brillant est un colorant synthétique toxique et inodore utilisé dans divers domaines tels que la coloration biologique, les produits dermatologiques et l'industrie textile. Il peut provoquer divers effets indésirables chez les humains, tels que des irritations gastro-intestinales, des nausées, des vomissements et des irritations cutanées. De nombreuses recherches ont également été réalisées sur l'élimination du vert brillant [73].

Sa structure chimique est représentée sur la Figure et ses caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau III.1**

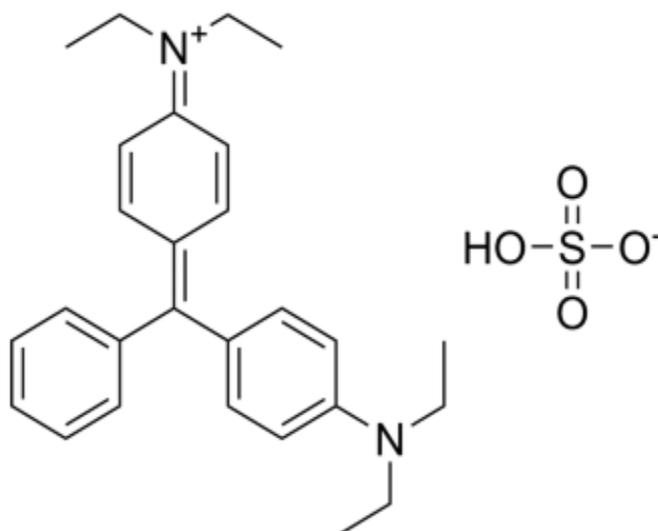


Figure III-1 : Structures chimiques du vert brillant [73].

Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques du Vert Brillant [73].

Nom usuel	Vert brillant
Type	Cationique
Formule chimique	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$
Masse molaire	482.63 g/mol
Solubilité	100 g/l à 20°C
Longueur d'onde λ_{max}	625 nm

III.1.2. L'adsorbant

Le charbon activé en poudre PA de Panreac est un matériau contenant du carbone amorphe avec une structure hautement poreuse et une grande surface spécifique. Grâce à ces propriétés, le CAP présente une grande capacité à éliminer des molécules polluantes des eaux usées [74].

III.2. La spectroscopie UV-Visible

L'analyse par un spectrophotomètre UVmini-1240, repose sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente. La

quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché, Selon la loi de **Beer-Lambert** :

$$\text{Abs} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \times L \times C \quad (\text{III.1})$$

Avec :

T : facteur de transmission.

Abs : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I₀ : intensité du faisceau émergent et incident.

ε : Coefficient d'extinction.

L : épaisseur de la cuve.

III.3. L'adsorption du vert brillant sur le CAC en poudre

III.3.1. Mode opératoire

Tous les essais d'adsorption du colorant vert brillant sur le charbon actif en poudre ont été menées en mode batch. Les concentrations initiales du colorant varient de 100 à 200 mg/L, préparées à partir d'une solution mère à concentration de 1 g/L. Les valeurs de pH testées sont respectivement 3, 5, 7, 9 et 11 et aux températures, 30°C, 40°C et 50 °C, avec l'ajout de 0,05 g de charbon actif dans chaque échantillon. Les solutions ont été agitées à 220 tr/min pendant 120 minutes, des prélèvements étant effectués toutes les 10 minutes, puis centrifugés 10 min, à une vitesse de 4000 tr/min et analysés par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde de $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$.

Les équations suivantes sont utilisées pour calculer les rendements et la capacité d'adsorption, Cette dernière est généralement exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \quad (\text{III.2})$$

Où :

q_e : Capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g). :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) a $t = 0$.

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution (L).

m : masse (g) [74].

Le rendement R (%) est exprimé par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (\text{III. 3})$$

C_t : la concentration de vert brillant en (mg/L) à un instant (t).

Partie II : Résultats expérimentaux et modélisations

III-3-2 La courbe d'étalonnage

Dans cette étude, la courbe d'étalonnage a été établie en utilisant diverses concentrations de colorant comprises entre 1 et 10 mg/L. Ces concentrations ont été obtenues en diluant une solution mère à une concentration de 1 g/L. l'absorbance du colorant été mesurée à différents pH (3, 7, 9) et on a constaté des valeurs d'absorbance identiques $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$. La Figure III.2 illustre la relation entre les absorbances et les concentrations du vert brillant. La courbe obtenue est linéaire, démontrant ainsi la validité de la loi de Beer-Lambert.

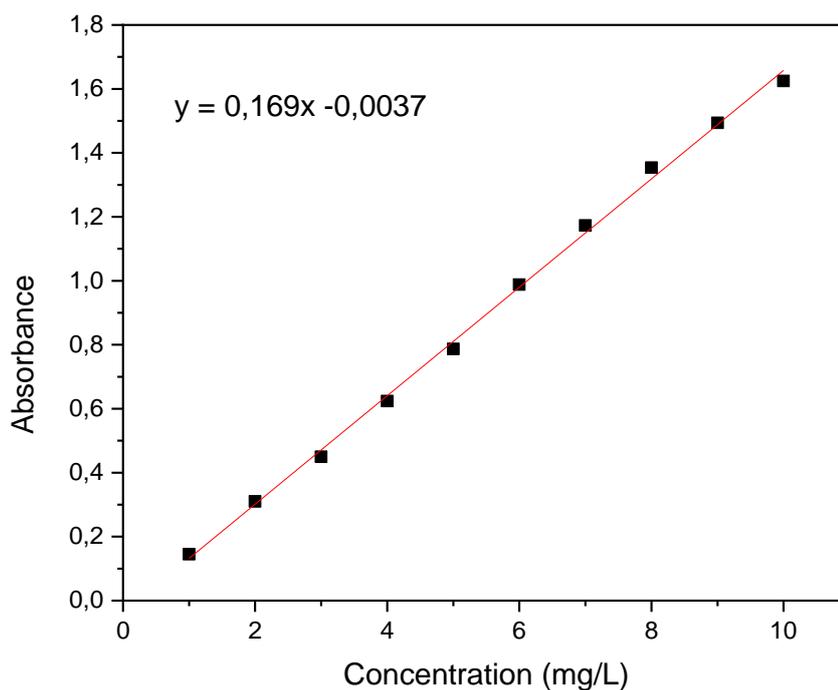


Figure III- 2: Courbe d'étalonnage de vert brillant à pH=7

III.4. Les essais d'adsorption

III.4.1. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact a été déterminé en introduisant 0,05 g de CAC en poudre dans 100 ml de solution de vert brillant de concentration de (100 mg/L) à un pH de 7 et à une température ambiante. La Figure III.3 représentant l'évolution du rendement de délimitation du Colorant par le CA en fonction du temps.

Figure III- 3: Effet du temps de contact du vert brillant Concentration = 100 mg/L, la masse

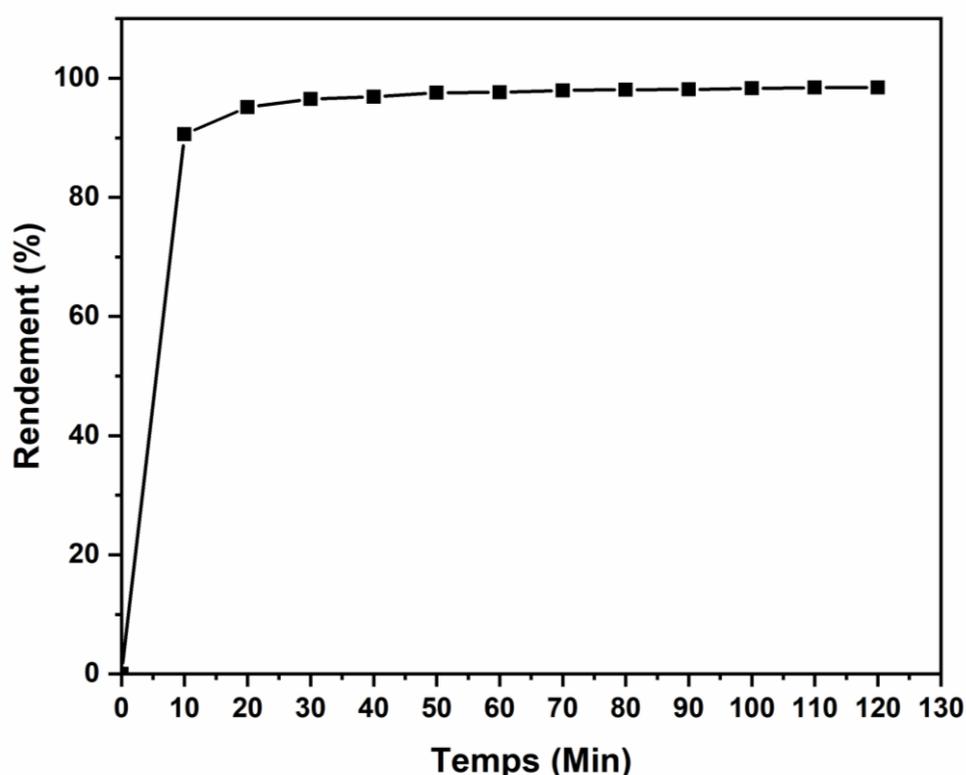


Figure III- 3: Effet du temps de contact du vert brillant Concentration = 100 mg/L, la masse de charbon = 0.05 g/L, temps =120 min, T° ambiante.

La courbe de **la figure III.3** peut être divisée en trois zones distinctes :

Zone 1: (0-10 minutes), on observe une adsorption rapide, probablement attribuable à une abondance de sites d'adsorption disponibles [75].

Zone2: (10 à 70 minutes) montre une augmentation légère, indiquant une adsorption plus lente, ce qui pourrait s'expliquer par une diminution de la disponibilité des sites d'adsorption [76].

Zone 3: Au-delà de 70 minutes, un équilibre est atteint, marqué par une stabilisation du phénomène d'adsorption avec un rendement de 97.96 %. Saturation [77].

III.4.2. Effet du pH

Le pH est un paramètre principal qui influence significativement le processus d'adsorption. Pour mieux appréhender ce phénomène, il est essentiel de déterminer le pH optimal favorisant l'adsorption du colorant. Les tests d'adsorption ont été menés sur une plage de pH allant de 3 à 11, avec une concentration initiale de colorant vert brillant de 100 mg/L à température ambiante. Le pH des solutions a été ajusté à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl) et de soude (NaOH). Les résultats des expériences sont présentés dans la **Figure III.4**.

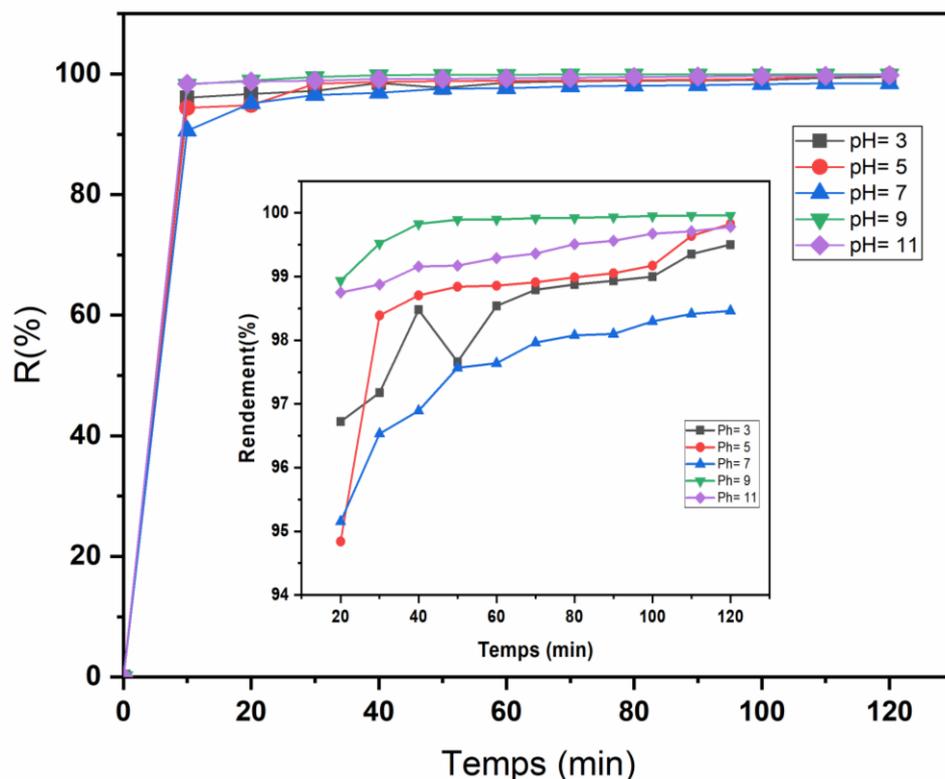


Figure III. 4. Influence du pH sur le rendement d'élimination du vert brillant ($C = 100$ mg/L, la masse de charbon = 0.05 g, temps =120 min, T° ambiante).

La vitesse d'adsorption est initialement rapide (0-10min) puis diminue progressivement avec la durée de l'agitation jusqu'à un état d'équilibre à $t = 70$ min pour tous les pH, comme illustré dans la figure III.4. Les données montrent que l'efficacité de l'élimination augmente pour atteindre 98.79 % à $\text{pH} = 3$ et 99.36 à $\text{pH} = 11$ soulignant l'impact positif de l'augmentation du pH sur le rendement [78]. Cela peut être expliquée par des interactions électrostatiques, favorisées par l'augmentation du pH. Etant donné que le colorant vert brillant est colorant cationique. En effet, la charge de la surface du charbon devient de plus en plus négative à mesure que la solution devient plus basique, renforçant ainsi ces interactions [79].

III.4.3. Effet de la concentration

Afin d'étudier l'influence de ce paramètre, les expériences ont été menées à un pH 7. Les essais ont été effectués en utilisant des concentrations de colorant allant de 100 mg/L à 200 mg/L, en maintenant tous les autres paramètres constants. Les résultats des expériences sont illustrés dans la Figure III.5.

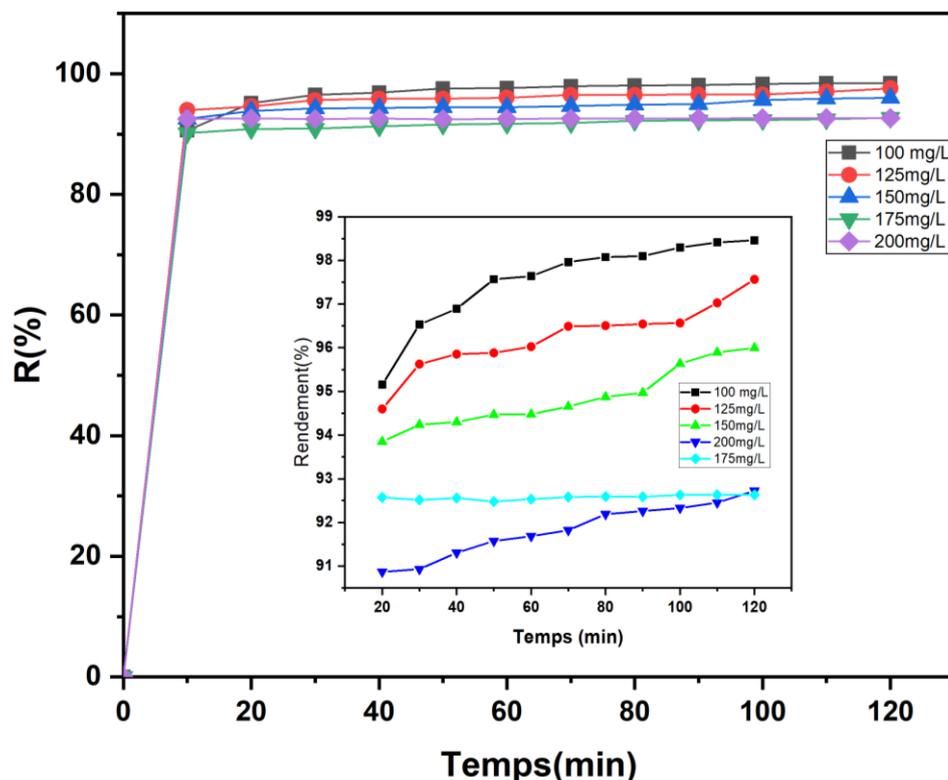


Figure III. 5. Effet de la concentration vert brillant sur le rendement de l'adsorption (pH =7, la masse de charbon = 0.05 g/L, temps =120 min, T° ambiante).

La figure III.5 illustre une tendance où la vitesse d'adsorption est initialement rapide (0-10) min avant de diminuer progressivement au fur et à mesure de la durée d'agitation jusqu'à atteindre un état d'équilibre après 70 minutes, quelle que soit la concentration cet équilibre résulte de la saturation des sites actifs du charbon. Lorsque la concentration initiale est de 100 mg/l, le taux d'élimination atteint 97.96%, tandis que pour une concentration de 200 mg/l, le taux d'élimination est de 92.58%. L'augmentation de la concentration entraîne une compétition accrue entre les molécules, ce qui crée une force motrice [80].

III.4.4 Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du vert brillant, les expériences ont été menées à un pH égale à 7. Les essais ont été effectués en utilisant des concentrations de colorant de 100 mg/L, en variant la température dans la plage ambiante, 30-40-50 °C. Les résultats des expériences sont illustrés dans la Figure III-6

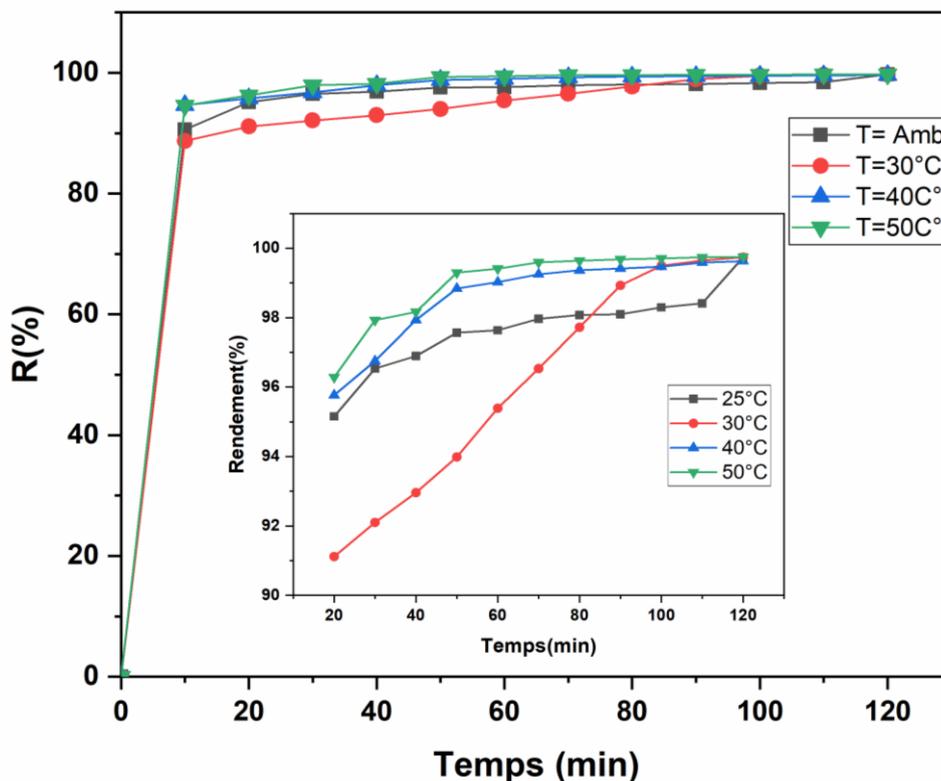


Figure III-6 Effet de la température sur l'adsorption du vert brillant (pH =7, la masse de charbon = 0.05 g/L, temps =120 min).

Initialement rapide (0-10 min), la vitesse d'adsorption décroît progressivement pendant l'agitation jusqu'à atteindre un état d'équilibre à $t = 70$ minutes pour tous les températures, comme le montre la figure III.6. Les données indiquent une amélioration de l'efficacité de l'élimination, avec des taux de 97.96 % à température ambiante, 98.53 % à $T = 30^{\circ}\text{C}$, 99.24 % à $T = 40^{\circ}\text{C}$, 99.59 % à $T = 50^{\circ}\text{C}$, soulignant ainsi l'effet positif de l'augmentation de la température sur le rendement. Ce qui montre que l'adsorption du vert brillant sur le charbon actif est un phénomène endothermique [80].

III.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

III.5.1. Type d'isotherme d'adsorption

Afin de connaître le type d'isotherme d'adsorption on a tracé q_e en fonction de C_e l'allure de la courbe est présentée dans la figure III.7

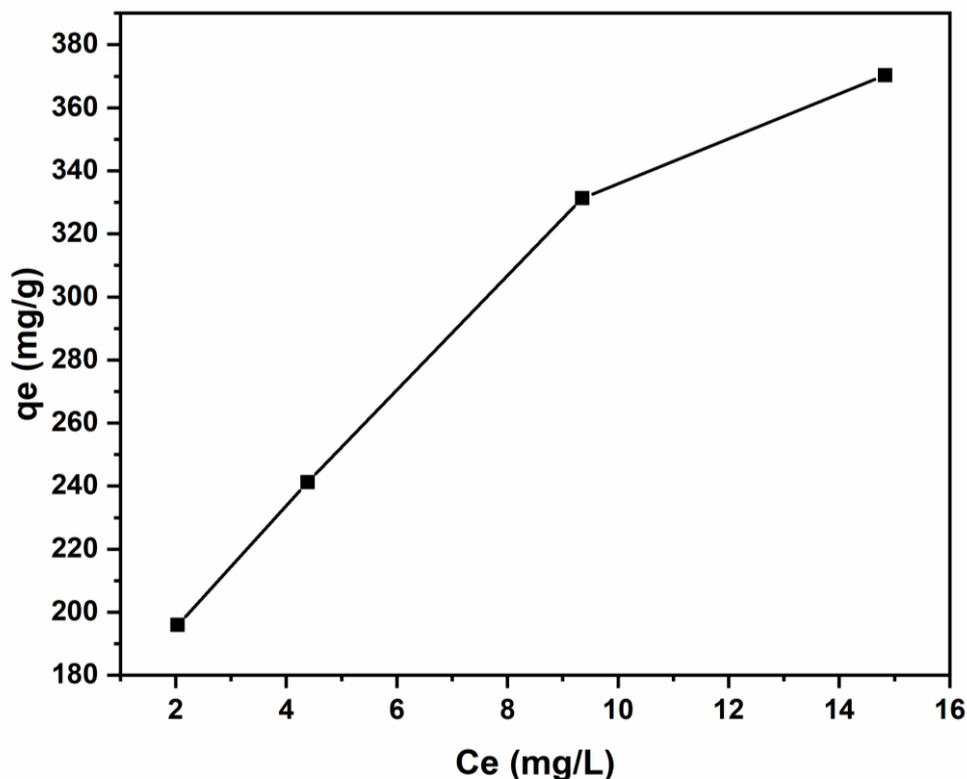


Figure III.7 : tracer q_e en fonction de C_e

La figure III.7 représente L'isothermes d'adsorption du colorant pour diverses concentrations sur le charbon actif étudiées. L'examen de ces données indique que, dans tous les cas étudiés, l'adsorption du colorant suit un schéma classique d'isotherme de type L, conformément à la classification de Giles [52].

III.5.2 Modèle d'isothermes

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle essentiel dans la compréhension du processus d'adsorption. Elles sont établies en premier lieu en considérant le temps de contact, puis en représentant graphiquement q_e en fonction de C_e , où q_e représente la quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant et C_e correspond à la concentration d'équilibre du

VB. Ces isothermes permettent de caractériser l'adsorption en couche unique ou multiple, ainsi que de déterminer l'existence d'interactions intermoléculaires. Les modèles d'isotherme non linéaire comme le Langmuir, le Freundlich et celui de la physique statistique sont couramment utilisés pour décrire la nature de l'équilibre d'adsorption.

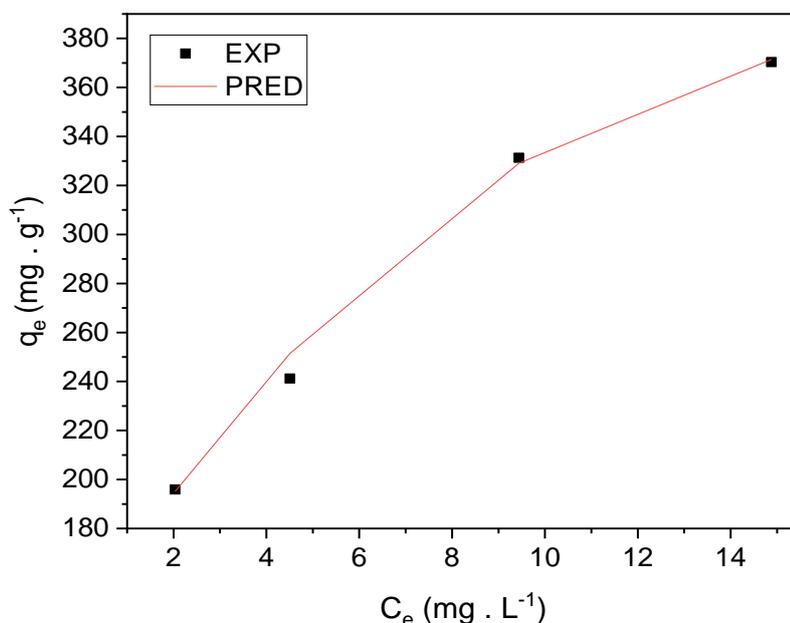


Figure III. 8. modélisation de l'isotherme non linéaire physique statistique

Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau III.2**

Tableau III.2. Les valeurs des constants de l'analyse physique statistique.

Température (°K)	N	N _m	n'	C ₁ (mg/g)	N _{asat}	ΔE (kJ/mol)	R ²	Langmuir R ²	Freundlich R ²
293	0,465	2161,414	2,150	46,320	1005,124	18,702	0,998	0,866	0,92

Selon les résultats obtenus, il est possible de conclure que le modèle de la physique statistique est mieux représenté ($R^2 = 0.998$). Il est observé que la valeur de n est inférieure à 1, ce qui suggère que les molécules de colorant sont multi-ancrées avec une orientation parallèle à la surface des adsorbants [81]. Le nombre d'ancrage, noté n', représente le nombre de sites occupés par une molécule, est égal à $1/n$, avec un numéro d'ancrage de 2,150 indiquant qu'une molécule est adsorbée sur deux sites est un fragment d'un troisième site [82].

La densité N_m des sites récepteurs atteint 2161,414 mg/g, indiquant que le nombre des sites actifs occupés par les molécules du colorant VB est important [83]. N_{asat} , désigne La capacité d'adsorption à la saturation est égale à 1005 mg/g, est déterminée par les paramètres n et N_m , étant le résultat du nombre de molécules par site multiplié par la densité de sites récepteurs [83].

Pour une compréhension approfondie du processus d'adsorption, une analyse énergétique est indispensable. Le paramètre C_1 est associé à l'énergie d'adsorption des colorants par les adsorbants. La valeur de l'énergie d'adsorption du colorant ($\Delta E = 18,702 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est positive et inférieure à 80 kJ.mol^{-1} , ce qui suggère une physisorption (interactions de Van der Waals ou liaisons hydrogène) [84].

III.6. Etude de la cinétique de l'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption du colorant vert brillant à des concentrations de 100 à 200 mg/L et à un pH de 7, on a examiné trois modèles cinétiques : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

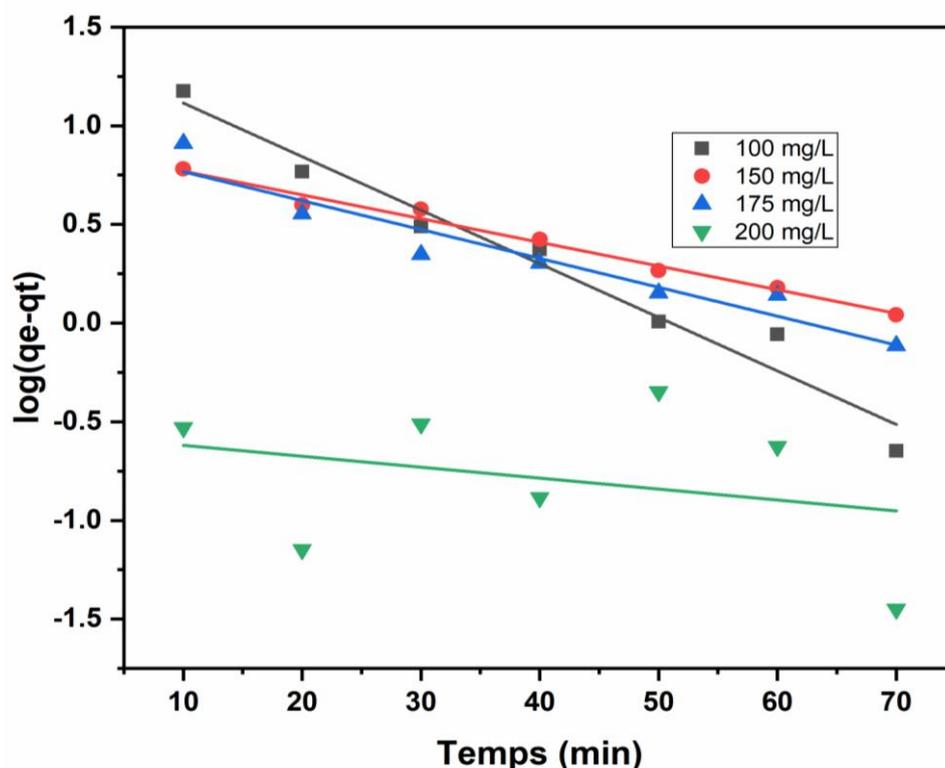


Figure III.9 Modélisation de la cinétique d'adsorption modèle-premier ordre.

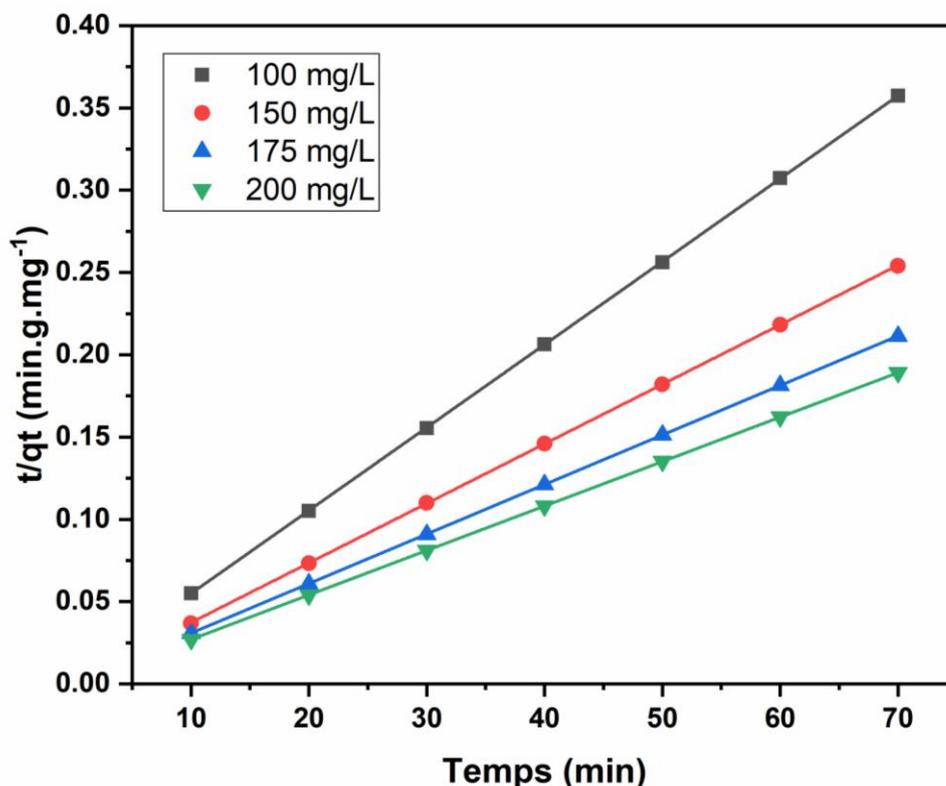


Figure III.10 Modélisation de la cinétique d'adsorption modèle-deuxième ordre

Tableau III.3 : Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption vert brillant

Modèles		Pseudo-premier-ordre			Pseudo-deuxième-ordre		
Résultats expérimentales		$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$		
C_0 (mg/L)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_2 (mg/g.min)	R^2
100	195.928	4.002	0.027	0.965	198.412	0.0056	0.999
150	275.467	5.362	0.1201	0.985	276.243	0.01213	0.999
175	331.289	2.492	0.014	0.917	332.225	0.01214	1
200	370.331	-0.563	0.005	0.913	370.37	0.33964	1

La comparaison des résultats des deux modèles indique que le modèle pseudo-deuxième ordre s'ajuste parfaitement aux données cinétiques, avec un coefficient de corrélation

R^2 supérieur à 0,99. De plus, les valeurs calculées de la capacité d'adsorption $q_{e\text{ cal}}$ sont très similaires celles obtenues expérimentalement $q_{e\text{ exp}}$.

La constante de vitesse de réaction de second ordre, K_2 augmente avec l'augmentation de la concentration de colorant en raison de l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption. En revanche, cette compétition diminue pour les faibles concentrations sur les sites actifs de l'adsorbant. Des résultats similaires ont été obtenus [85].

III.7. Diffusion intra-particulaire

Les graphiques de diffusion intra-particulaire étudie la variation de la quantité de colorant adsorbé q_t en fonction du temps $t^{1/2}$ (voir Figure III.11). Ces courbes sont générées en utilisant le modèle de la diffusion intra-particulaire pour analyser les données d'adsorption expérimentales.

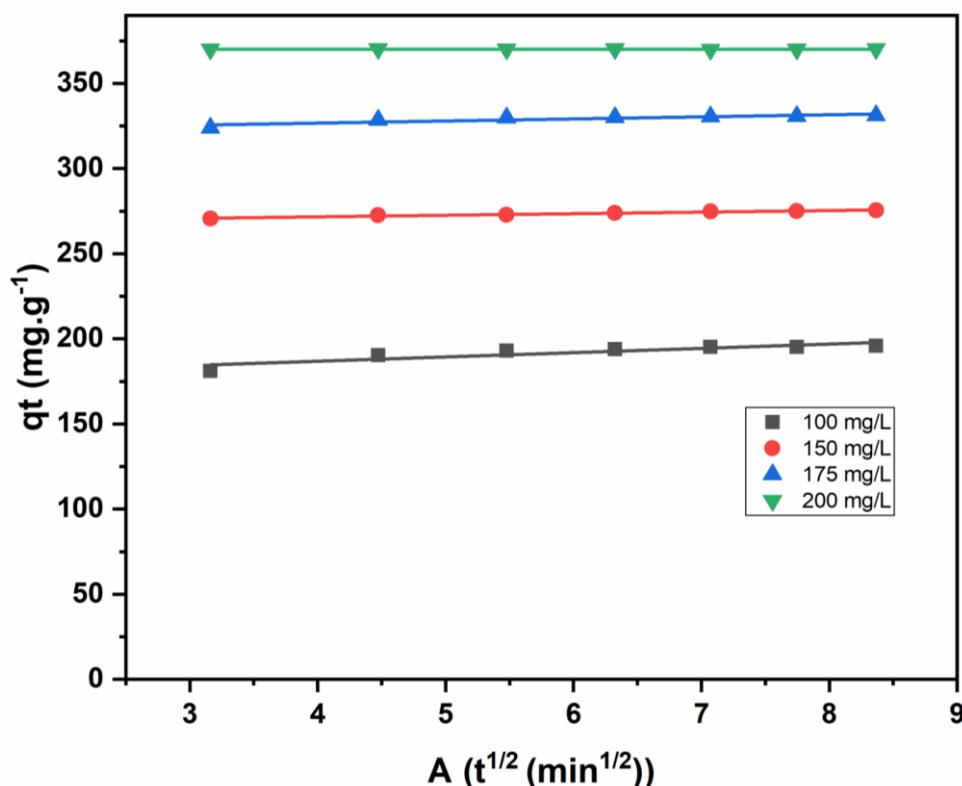


Figure III.11: Modèle cinétique de diffusion intra particulaire.

Tableau III.4: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intra-particulaire

$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C$			
C_{colorant} (mg/L)	k_{id} (mg. g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg/g)	R ²
100	2.517	176.771	0.811
150	0.922	267.966	0.969
175	1.223	321.814	0.802
200	0.010	370.080	0.853

Pour analyser la diffusion des molécules à travers les particules de charbon actif, le modèle de Weber et Morris a été employé. Les constantes k_{id} et C ont été déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes $q_t = f(t^{1/2})$. Les constantes du modèle de diffusion intra-particulaire k_{id} , C ainsi que le coefficient de corrélation R² sont présentés dans le tableau **III.4**

Les lignes droites indiquent que la diffusion en intraparticulaire contrôle le mécanisme de l'adsorption [86], Le tableau donne les constantes du modèle de diffusion en intraparticulaire k_{id} , C, le coefficient de corrélation (R² > 0,81), Les courbes du modèle IPD ne passent pas par l'origine (C > 0) en raison des écarts dans le transfert de masse de la solution vers la surface de l'adsorbant [86]. Les valeurs de l'origine C peuvent être utilisées pour calculer l'épaisseur de la couche limite. L'impact de la couche limite devient plus apparent à mesure que la valeur de C augmente. Les valeurs de k_{id} qui est lié à la nature poreuse de la surface du l'adsorbant, diminuent lorsque la concentration de VB augmente [87].

III.8. paramètres thermodynamiques

Les graphiques des paramètres thermodynamiques étudie la variation du logarithme népérien du coefficient de distribution $\ln(K_d)$ en fonction du $\frac{1}{T}$ (voir **Figure III-12**). Ces

courbes sont générées pour analyser la thermodynamique d'adsorption expérimentale. Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau III.5**

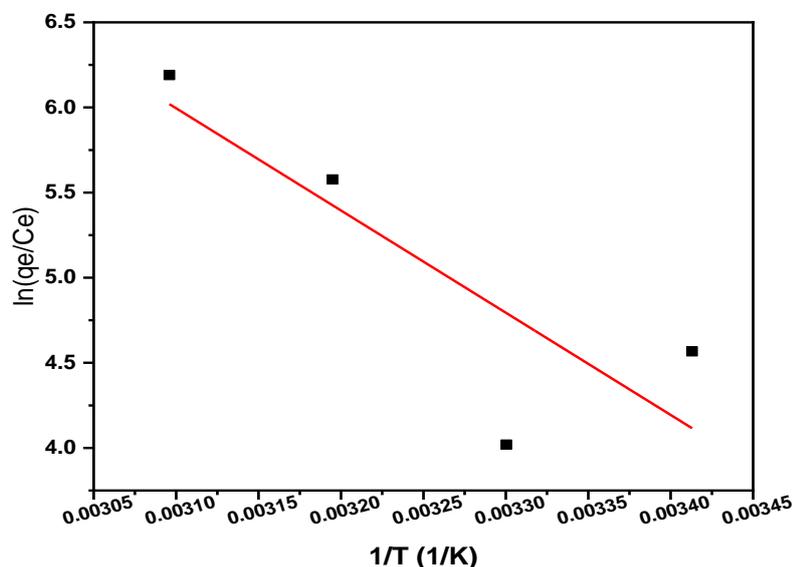


Figure III.12 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le vert brillant sur le charbon actif

Tableau III.5: les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du vert brillant sur le charbon actif

T(°K)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol)	ΔH (kJ/mol)
293	-10,026	204,597	-49,920
303	-12,072		
313	-14,118		
323	-16,164		

Selon ces données, il est observé que l'énergie libre est systématiquement négative, ce qui suggère que l'adsorption du vert brillant sur le charbon actif est spontanée, indépendamment [14]. De plus, le processus d'adsorption du vert brillant sur le charbon actif peut être une

physisorption [88], étant donné que les valeurs de ΔH sont inférieures à 80 KJ/mol [89]. L'enthalpie ΔH est positive, ce qui indique que l'adsorption est un processus endothermique et que des températures plus élevées favorisent l'adsorption [89]. Enfin, ΔS est positif, ce qui signifie que les molécules du vert brillant demeurent désordonnées à l'interface solide/solution pendant le processus d'adsorption [90] .

Conclusion générale

Conclusion générale

Afin d'évaluer des solutions de traitement efficaces pour remédier à la problématique de la contamination de l'eau par des colorants textiles, l'adsorption par le charbon actif, largement utilisée pour sa simplicité et son efficacité, a fait l'objet de notre étude. Ainsi, un charbon actif commercial en poudre a été utilisé comme adsorbant pour but de l'élimination du colorant textile vert brillant.

Afin de mieux cerner et estimer la capacité d'adsorption du charbon actif, l'influence de divers paramètres tels que le temps d'adsorption, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la température a été étudiée, ainsi que modélisation de la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Les principales conclusions tirées des résultats sont les suivantes :

- Le temps optimal de contact pour une adsorption maximale est de 70 minutes avec un rendement atteignant 97,96 %.
- Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, un milieu basique pH=11 favorisant l'adsorption du VB sur le charbon.
- La concentration idéale du colorant VB pour une adsorption optimale est de 100 mg/L, avec un taux d'élimination de 97,96 %.
- L'augmentation de la température favorise l'adsorption du VB sur le charbon actif, des rendements meilleurs ont été notés, ainsi pour des températures plus élevées que 50°C le taux d'élimination est égale à 99.59 %
- Les résultats de la modélisation des isothermes indiquent que le modèle physique statistique est parfait pour décrire cette adsorption, avec une énergie $\Delta E = 18,702$ kJ/mol pour la physisorption et une capacité maximale d'adsorption de N_{asat} de 1005 mg/g.
- Le processus d'adsorption est correctement décrit par un modèle de pseudo-second ordre et un modèle de diffusion intraparticulaire.

Conclusion générale

Les résultats de l'étude des paramètres thermodynamiques ont permis de suggérer que l'élimination du VB par le charbon actif est une adsorption physique, endothermique avec une enthalpie $\Delta H = -49,920$ kJ/mol.

Les résultats préliminaires de ce travail ont montré l'efficacité de l'élimination des polluants organiques par un charbon actif, cependant des analyses liées à la caractérisation de sa surface sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanisme d'adsorption et pourront constituer des perspectives réalistes et une suite logique au présente travail de recherche.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

1. Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S.: Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environmental pollution*. 163, 287–303 (2012).
2. Marrakchi Benazzouz, L., El Jaafari, S., Zahid, F., Mokhtari, F.: Écologisation des huileries de la Province de Meknès (Maroc). Analyse technico-socio-économique. *VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement*. 16, (2016).
3. Brown, M.A., Devito, S.C.: Critical review in *Environ. Sc. Techn.* 12, 405–414 (1993).
4. Manahan, S.E.: *Environmental chemistry*. CRC press (2022).
5. Philander, S.G.: *Encyclopedia of global warming and climate change*: AE. Sage (2008).
6. Park, C., Allaby, M.: *A dictionary of environment and conservation*. Oxford University Press, USA (2013).
7. Trevors, J.T., Saier, M.H.: Regulation of pollution. *Water, Air, and Soil Pollution*. 205, 19–20 (2010).
8. Aguilera, A., Souza-Egipsy, V., San Martín-Úriz, P., Amils, R.: Extraction of extracellular polymeric substances from extreme acidic microbial biofilms. *Applied microbiology and biotechnology*. 78, 1079–1088 (2008).
9. Roberts, S.M., Munson, J.W., Lowney, Y.W., Ruby, M.V.: Relative oral bioavailability of arsenic from contaminated soils measured in the cynomolgus monkey. *Toxicological sciences*. 95, 281–288 (2007).
10. Petrović, M., Gonzalez, S., Barceló, D.: Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 22, 685–696 (2003).
11. Anliker, R., Butler, G.C., Clarke, E.A., Förstner, U., Funke, W., Hyslop, C., Kaiser, G., Rappe, C., Russow, J., Tölg, G.: Organic dyes and pigments. *Anthropogenic compounds*. 181–215 (1980).
12. Auta, M., Hameed, B.H.: Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*. 237, 352–361 (2014).
13. Doré, M.: *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Lavoisier Paris (1989).
14. Kushwaha, A.K., Gupta, N., Chattopadhyaya, M.C.: Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*. 18, 200–207 (2014).
15. Sekirifa, M.L., Hadj-Mahammed, M.: Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. *Sciences & Technologie. B, Sciences de l'ingénieur*. 55–59 (2005).
16. Shu, H.-Y., Chang, M.-C.: Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes and pigments*. 65, 25–31 (2005).

Références Bibliographiques

17. Belegald, J.: Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques. 5, (1987).
18. Wang, S., Li, H.: Dye adsorption on unburned carbon: Kinetics and equilibrium. *Journal of hazardous materials*. 126, 71–77 (2005).
19. Pagga, U., Brown, D.: The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*. 15, 479–491 (1986).
20. Barka, N.: L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc. (2008).
21. Gönen, F., Serin, D.S.: Adsorption study on orange peel: removal of Ni (II) ions from aqueous solution. *African Journal of Biotechnology*. 11, 1250–1258 (2012).
22. Emilian, K.: Traitement des pollutions industrielles. Ed. Dunod, Paris, France. (2004).
23. Suresh, S.: Treatment of textile dye containing effluents. *Current Environmental Engineering*. 1, 162–184 (2014).
24. Warta, C.L., Papadimas, S.P., Sorial, G.A., Suidan, M.T., Speth, T.F.: The effect of molecular oxygen on the activated carbon adsorption of natural organic matter in Ohio river water. *Water Research*. 29, 551–562 (1995).
25. Ramesh, A., Lee, D.J., Wong, J.W.C.: Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of colloid and interface science*. 291, 588–592 (2005).
26. Crepy, M.N.: Dermatoses professionnelles aux colorants. *Documents pour le médecin du travail*. 565–576 (2004).
27. Gulkaya, I., Surucu, G.A., Dilek, F.B.: Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 136, 763–769 (2006).
28. Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G.: The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 114, 38–41 (1998).
29. Chung, K.-T., Cerniglia, C.E.: Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*. 277, 201–220 (1992).
30. Philander, S.G.: *Encyclopedia of global warming and climate change*: AE. Sage (2008).
31. Singh, L., Singh, V.P.: Textile dyes degradation: a microbial approach for biodegradation of pollutants. In: *Microbial degradation of synthetic dyes in wastewaters*. pp. 187–204. Springer (2014).
32. Pereira, L., Alves, M.: Dyes—environmental impact and remediation. *Environmental protection strategies for sustainable development*. 111–162 (2012).

Références Bibliographiques

33. Slokar, Y.M., Le Marechal, A.M.: Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and pigments*. 37, 335–356 (1998).
34. Monash, P., Pugazhendhi, G.: Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature. *Adsorption*. 15, 390–405 (2009).
35. Inglezakis, V., Pouloupoulos, S.: *Adsorption, ion exchange and catalysis*. Elsevier (2006).
36. Gong, J., Liu, J., Wan, D., Chen, X., Wen, X., Mijowska, E., Jiang, Z., Wang, Y., Tang, T.: Catalytic carbonization of polypropylene by the combined catalysis of activated carbon with Ni₂O₃ into carbon nanotubes and its mechanism. *Applied Catalysis A: General*. 449, 112–120 (2012).
37. Bamba, D., Dongui, B., Trokourey, A., Zoro, G.E., Athéba, G.P., Robert, D., Wéber, J.V.: Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. (2009).
38. Mekibes, Z.: Fixation de polluants émergents par des supports ligno-cellulosiques. Université de Mostaganem, Algérie. (2021).
39. Talidi, A.: Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. (2006).
40. Sun, L.-M., Meunier, F.: *Adsorption: aspects théoriques*. Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau. 2, (2003).
41. Karim, A.B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., Yaacoubi, A.: Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 304–309 (2009).
42. Abramian, L., El-Rassy, H.: Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel. *Chemical Engineering Journal*. 150, 403–410 (2009).
43. Kusic, H., Koprivanac, N., Bozic, A.L.: Environmental aspects on the photodegradation of reactive triazine dyes in aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 252, 131–144 (2013).
44. Chitour, S.E.: *Physico-chimie des surfaces*, volume II, éd OPU. (1992).
45. Derylo-Marczewska, A., Swiatkowski, A., Buczek, B., Biniak, S.: Adsorption equilibria in the systems: aqueous solutions of organics—oxidized activated carbon samples obtained from different parts of granules. *Fuel*. 85, 410–417 (2006).
46. Derylo-Marczewska, A., Swiatkowski, A., Biniak, S., Walczyk, M.: Effect of properties of chemically modified activated carbon and aromatic adsorbate molecule on adsorption from liquid phase. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 327, 1–8 (2008).
47. Dattatraya Saratale, G., Bhosale, R., Shobana, S., Banu, J.R., Pugazhendhi, A., Mahmoud, E., Sirohi, R., Kant Bhatia, S., Atabani, A.E., Mulone, V., Yoon, J.-J., Seung Shin, H., Kumar, G.: A review on valorization of spent

Références Bibliographiques

- coffee grounds (SCG) towards biopolymers and biocatalysts production. *Bioresource Technology*. 314, 123800 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123800>.
48. Karanfil, T., Kilduff, J.E.: Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. *Environmental Science & Technology*. 34, 2372–2372 (2000).
49. Yaacoubi, A., Mazet, M., Dusart, O.: Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif: cas du dodécyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols. *Water research*. 25, 929–937 (1991).
50. Belhaj, A.F., Elraies, K.A., Mahmood, S.M., Zulkifli, N.N., Akbari, S., Hussien, O.S.: The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. *J Petrol Explor Prod Technol*. 10, 125–137 (2020).
<https://doi.org/10.1007/s13202-019-0685-y>.
51. Mhemeed, A.H.: A General Overview on the Adsorption. (2018).
52. Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A.: A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*. 47, 755–765 (1974).
53. Langmuir, I.: The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*. 38, 2221–2295 (1916).
54. Hu QiuHong, H.Q., Xu ZhiPing, X.Z., Qiao ShiZhang, Q.S., Haghseresht, F., Wilson, M., Lu GaoQing, L.G.: A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays. (2007).
55. Benderdouche, N., Bestani, B., Hamzaoui, M.: The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon. *J. Mater. Environ. Sci*. 9, 1110–1118 (2018).
56. Ahmad, M.A., Rahman, N.K.: Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 170, 154–161 (2011).
57. Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., Blánquez, P.: Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical engineering journal*. 211, 310–317 (2012).
58. 158-313-1-SM article isotherme.pdf.
59. Dawood, S., Sen, T.K.: Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water research*. 46, 1933–1946 (2012).
60. Langmuir, I.: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*. 40, 1361–1403 (1918).
61. Freundlich, H.M.F.: Over the adsorption in solution. *J. Phys. chem*. 57, 1100–1107 (1906).

62. Yahia, M.B., Yahia, M.B., Aouaini, F., Knani, S., Al-Ghamdi, H., Almogait, E.S., Lamine, A.B.: Adsorption of sodium and lithium ions onto helicenes molecules: Experiments and phenomenological modeling. *Journal of Molecular Liquids*. 288, 110998–110998 (2019).
63. Khalfaoui, M., Nakhli, A., Aguir, C., Omri, A., M'henni, M.F., Lamine, A.B.: Study of equilibrium isotherms of biosorption of lead ions onto *Posidonia oceanica* biomass: estimation of steric and energetic parameters using a statistical mechanics approach. *Canadian Journal of Physics*. 92, 1185–1195 (2014).
64. Sid, D., Salem, Y., Baitiche, M., DJEROUA, F., Boukhalifa, N., Boutahala, M.: Removal of methylene blue dye from water with low cost *Nigella sativa* seeds waste: kinetic, isotherm, and statistical modeling. *Desalination and Water Treatment*. 197, 358–367 (2020).
65. Sellaoui, L., Soetaredjo, F.E., Ismadji, S., Bonilla-Petriciolet, A., Belver, C., Bedia, J., Lamine, A.B., Erto, A.: Insights on the statistical physics modeling of the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions on bentonite-chitosan composite in single and binary systems. *Chemical Engineering Journal*. 354, 569–576 (2018).
66. Ben Yahia, M., Yahya Saeed AlZahrani, H., Ben Yahia, M.: Application of advanced statistical physics modeling for the physicochemical analysis of adsorption isotherms of manganese (II) on porphyrins H₂ TPP and H₂ TTP. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 38, 373–388 (2021).
67. Benjelloun, M., Miyah, Y., Akdemir Evrendilek, G., Zerrouq, F., Lairini, S.: Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. *Arabian Journal of Chemistry*. 14, 103031 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103031>.
68. Wang, J., Guo, X.: Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*. 390, 122156 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
69. Wu, F.-C., Tseng, R.-L., Juang, R.-S.: Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*. 153, 1–8 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>.
70. Chen, T., Da, T., Ma, Y.: Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. *Journal of Molecular Liquids*. 322, 114980 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114980>.
71. Lima, E.C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J.C., Anastopoulos, I.: A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 273, 425–434 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>.

Références Bibliographiques

72. Abdelkrim, B.: Adsorption isotherme et thermodynamique du colorant organique (Rhodamine B).
73. Tavlieva, M.P., Genieva, S.D., Georgieva, V.G., Vlaev, L.T.: Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*. 409, 112–122 (2013).
74. Décima, M.A., Marzeddu, S., Barchiesi, M., Di Marcantonio, C., Chiavola, A., Boni, M.R.: A Review on the Removal of Carbamazepine from Aqueous Solution by Using Activated Carbon and Biochar. *Sustainability*. 13, 11760 (2021). <https://doi.org/10.3390/su132111760>.
75. Dinçer, A.R., Güneş, Y., Karakaya, N.: Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 141, 529–535 (2007).
76. Zazycki, M.A., Godinho, M., Perondi, D., Foletto, E.L., Collazzo, G.C., Dotto, G.L.: New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*. 171, 57–65 (2018).
77. El-Sayed, G.O., Yehia, M.M., Asaad, A.A.: Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*. 7, 66–75 (2014).
78. Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M.: Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *Journal of hazardous materials*. 139, 280–285 (2007).
79. Low, K.S., Lee, C.K., Tan, K.K.: Biosorption of basic dyes by water hyacinth roots. *Bioresource technology*. 52, 79–83 (1995).
80. Kocaman, S.: Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption on levulinic acid-modified natural shells. *International Journal of Phytoremediation*. 22, 885–895 (2020). <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1736512>.
81. Sellaoui, L., Mechi, N., Lima, É.C., Dotto, G.L., Lamine, A.B.: Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: statistical physics modeling and effect of adsorbate size. *Journal of physics and chemistry of solids*. 109, 117–123 (2017).
82. Sellaoui, L., Guedidi, H., Knani, S., Reinert, L., Duclaux, L., Ben Lamine, A.: Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon. *Fluid Phase Equilibria*. 387, 103–110 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.018>.
83. Vieira, Y., Silveira, J.P., Dotto, G.L., Knani, S., Vieillard, J., Georgin, J., Franco, D.S.P., Lima, E.C.: Mechanistic insights and steric interpretations through statistical physics modelling and density functional theory calculations for the adsorption of the pesticides atrazine and diuron by *Hovenia dulcis* biochar. *Journal of Molecular Liquids*. 367, 120418–120418 (2022).

Références Bibliographiques

84. Khalfaoui, M., Baouab, M.H.V., Gauthier, R., Lamine, A.B.: Acid dye adsorption onto cationized polyamide fibres. Modeling and consequent interpretations of model parameter behaviours. *Journal of colloid and interface science*. 296, 419–427 (2006).
85. Yildirim, A.: Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations for the bio-sorption of dyes onto crosslinked *Pleurotus ostreatus* -based bio-composite. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 102, 5664–5679 (2022). <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1802441>.
86. Behloul, H., Ferkous, H., Bougdah, N., Djellali, S., Alam, M., Djilani, C., Sedik, A., Lerari, D., Jeon, B.-H., Benguerba, Y.: New insights on the adsorption of CI-Reactive Red 141 dye using activated carbon prepared from the ZnCl₂-treated waste cotton fibers: Statistical physics, DFT, COSMO-RS, and AIM studies. *Journal of Molecular Liquids*. 364, 119956 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119956>.
87. Medhi, H., Chowdhury, P.R., Baruah, P.D., Bhattacharyya, K.G.: Kinetics of Aqueous Cu(II) Biosorption onto *Thevetia peruviana* Leaf Powder. *ACS Omega*. 5, 13489–13502 (2020). <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04032>.
88. Liu, Y., Liu, Y.-J.: Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and purification technology*. 61, 229–242 (2008).
89. Gopal, N., Asaithambi, M.: Adsorption of acid blue-40 (A textile dye) using prosopis juliflora activated carbon embedded in polyaniline matrix. *Rasayan Journal of Chemistry*. 8, 279–286 (2015).
90. Bouhamidi, Y., Kaouah, F., Nouri, L., Boumaza, S., Trari, M., Bendjama, Z.: Kinetic, thermodynamic, and isosteric heat of dibutyl and diethyl phthalate removal onto activated carbon from Albizzia julibrissin pods. *Particulate Science and Technology*. 36, 235–243 (2018).

Résumé :

Les rejets d'eaux usées industrielles sont souvent contaminés par des colorants, connus pour leur toxicité et leur longue durée de dégradation dans l'eau. Cette étude a porté sur l'adsorption du colorant VB par du charbon actif dans les conditions optimales de temps de 70 minutes, avec un pH optimal de 11 et une concentration de 100 mg/L à température ambiante. Les modèles cinétiques ont montré que l'adsorption obéit au modèle du pseudo-second ordre, et la diffusion intra-particulaire est bien représentée. L'isotherme d'adsorption est en accord avec le modèle de physique statistique. D'après les paramètres thermodynamiques étudiés l'adsorption suggérée est de type physique et endothermique. Ces résultats sont pertinents pour l'élimination d'un polluant des milieux aquatiques.

Mots clés : Adsorption, Colorants, Charbon Actif, Eau

Abstract:

Industrial wastewater discharges are often contaminated by dyes, known for their toxicity and long degradation time in water. This study looked at the adsorption of the VB dye by activated carbon in optimum conditions: 70 minutes, with an optimum pH of 11 and a concentration of 100 mg/L at room temperature. The kinetic models showed that adsorption obeys the pseudo-second order, and intra-particle diffusion is well represented. The adsorption isotherm is in agreement with the statistical physics model. According to the thermodynamic parameters studied, the adsorption suggested is physical and endothermic. These results are relevant to the elimination of a pollutant from aquatic environments.

Keywords: Adsorption, Dyes, Activated carbon, Water

ملخص:

غالبًا ما تكون تصريفات مياه الصرف الصناعي ملوثة بالأصبغ المعروفة بسميتها وزمن تحللها الطويل في الماء. نظرت هذه الدراسة في ادمصاص صبغة VB بواسطة الكربون المنشط في الشروط المثالية: لمدة 70 دقيقة، مع درجة حموضة مثالية تبلغ 11 وتركيز 100 مغ/لتر في درجة حرارة الغرفة. أظهرت النماذج الحركية أن الادمصاص يخضع للترتيب الثاني الزائف، ويتم تمثيل الانتشار داخل الجسيمات بشكل جيد. يتوافق متساوي الامتزاز مع نموذج الفيزياء الإحصائية. ووفقًا للمعايير الديناميكية الحرارية التي تمت دراستها، فإن الادمصاص المقترح فيزيائي وماص للحرارة. هذه النتائج ذات صلة بإزالة الملوثات من البيئات المائية.

الكلمات المفتاحية: ادمصاص، كربون منشط، مياه