

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

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1  
FACULTE DE SCIENCE  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



**Projet de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie Organique**

**Thème**

**Étude cinétique et isotherme d'adsorption des  
Polluants organiques sur un charbon actif**

**Présenté par :**

**AMADOU SAKO TIDJANI**

**MOUSSA ALHASSAN ICHIGH**

Soutenu le 09/06/2024, devant le jury composé par :

**Dr Hamza .K**

**USDB1**

**Présidente**

**Dr Bensemmane. N**

**USDB1**

**Examinatrice**

**Dr BOUMESSAIDIA. S**

**USDB1**

**Promoteur**

**2023-2024**

## Remerciements

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude aux professeurs qui nous ont transmis leur savoir au cours de notre formation, notamment le **Pr Salhi N**, responsable de la spécialité Chimie Organique, le **Dr S. Boumessaidia**, notre encadrant de mémoire, pour son aide inestimable ; **Mr. Mezrag**, enseignant à l'université Saad Dahleb ; **Mr Chini**, enseignant à l'université Saad Dahleb ; **Mme Kasmi**, enseignante à l'université Saad Dahleb ; **Mr. Ait Yahia**, enseignant et chef de département de chimie à l'université Saad Dahleb ; **Mme Bensemmane N**, enseignante à l'université Saad Dahleb ; **Mme Aissaoui**, enseignante à l'université Saad Dahleb ; **Mme Taleb**, enseignante en Chimie Organique à l'université Saad Dahleb ; **Mme Hamza K**, enseignante à l'université Saad Dahleb

Nous adressons nos sincères remerciements à tous **les enseignants** de l'université Saad Dahleb en général, et en particulier à ceux du Département de Chimie.

Un vif remerciement aux membres qui ont consacré leur précieux temps à évaluer notre projet de fin d'études, notamment **Mme Hamza K** et **Mme Bensemmane N**, enseignantes à l'université Saad Dahleb.

Enfin, nous tenons à exprimer notre gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

## DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant le long de ce chemin, mes parents qui ont été une source d'inspiration, m'ont soutenu, qui ont sacrifié toute leurs vies afin de me voir REUSSIR.

Je leurs souhaite un repos éternel, Qu'ALLAH AZAWAJEL, les réunissent dans son PARADIS ETERNEL.

AMIN !!!!!!!!!!!!!

A mes très chers frères

A mes très chères sœurs

A toute **ma famille** sans exception.

A tous les ingénieurs de laboratoire.

A tous les étudiants **nigériens** résidants à BLIDA

A tous mes amis et connaissance en commençant par les **Mauritaniens, Tchadiens, Palestiniens, Mozambicains, Maliens et Algériens.**

A toute la promotion **CHIMIE ORGANIQUE**

**AMADOU SAKO TIDJANI**

# *Dédicaces*

Avant tout, je tiens à remercier Allah de m'avoir accordé la santé, l'amour du savoir et la patience pour mener ce rêve à terme.

Je dédie ce modeste travail :

À ma mère et mon père pour leurs sacrifices et amours.

À mes sœurs et A mes frères

À toute ma famille maternelle et paternelle.

À mon oncle BOUTALI

À ma tante MOUNOU

À mon professeur du primaire ALMOUSTAPHA TAMBO

À mon promoteur : DR S. BOUMESSAIDIA

À mon binôme ; A. SAKO TIDJANI

À tous mes professeurs de l'université SAAD DAHLEB de Blida 1.

À tout le personnel et à tous mes collègues qui m'ont soutenu tout au long de mes études

À tous ceux qui m'ont encouragé pendant la réalisation de ce travail

MOUSSA ICHIGH

## Résumé

---

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la dépollution d'une eau polluée par des colorants (Bleu de méthylène et Orange de méthyle) à l'aide de charbon actif. Nous avons rappelé théoriquement la pollution des eaux, les colorants, et l'adsorption. Les matériels, produits, et protocoles expérimentaux, y compris la préparation du charbon actif et les méthodes utilisées, ont été détaillés.

Nous avons discuté des caractéristiques du charbon actif : le point de charge nulle (PZC) est de 5, et la spectroscopie infrarouge (IR) indique des groupements  $C\equiv C$ ,  $C=C$ ,  $C-O$ , et  $C-H$ . Les résultats obtenus suivent les équations cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, avec un ajustement parfait pour le pseudo-second ordre. Le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes d'adsorption par rapport à Freundlich. Dubnin-Radushkevich a montré que l'adsorption est de type physisorption. Les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption est endothermique ( $\Delta H > 0$ ).

**Mots-clés** : Eau polluée, Charbon actif, Bleu de méthylène, Orange de méthyle, adsorption, cinétique, isotherme. Thermodynamique.

## المخلص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة تنقية المياه الملوثة بالأصباغ (أزرق الميثيلين وبرتقالي الميثيل) باستخدام الفحم النشط. قمنا بتوضيح نظري لتلوث المياه، الأصباغ، والامتزاز. تم تفصيل المواد، المنتجات، والبروتوكولات التجريبية، بما في ذلك تحضير الفحم النشط والطرق المستخدمة.

لقد ناقشنا خصائص الفحم النشط: نقطة الشحنة الصفرية هي 5، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء يشير إلى وجود C-H، وC-O، C=C، C≡C مجموعات.

تتبع النتائج التي تم الحصول عليها معادلات الحركية من الدرجة الأولى والزائفة والدرجة الثانية الزائفة، مع تطابق مثالي لمعادلة الدرجة الثانية الزائفة. يصف نموذج لانجموير متساويات الامتزاز بشكل أفضل مقارنة بنموذج فروندليش. أظهر نموذج دوبنين-رادوشكيفيتش أن الامتزاز هو من نوع الامتزاز الفيزيائي. تشير المعلمات الديناميكية الحرارية إلى أن  $(\Delta H > 0)$  الامتزاز ماص للحرارة.

**الكلمات المفتاحية:** مياه ملوثة، فحم نشط، أزرق الميثيلين، برتقالي الميثيل، امتزاز، حركية، متساوية الامتزاز، ديناميكا حرارية.

## Abstract

---

The main objective of this work is to study the depollution of water polluted by dyes (Methylene Blue and Methyl Orange) using activated carbon. We theoretically recalled water pollution, dyes, and adsorption. The materials, products, and experimental protocols were detailed, including the preparation of activated carbon and the methods used.

❖ We discussed the characteristics of activated carbon: the point of zero charge (PZC) being 5, and infrared (IR) spectroscopy showed the presence of  $C\equiv C$ ,  $C=C$ ,  $C-O$ , and  $C-H$  groups. The results follow the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic equations, with a perfect fit for the pseudo-second order. The Langmuir model better describes the adsorption isotherms compared to Freundlich. Dubnin-Radushkevich showed that adsorption is of the physisorption type. Thermodynamic parameters indicated that the adsorption is endothermic ( $\Delta H > 0$ ).

**Keywords:** Polluted water, Activated carbon, Methylene Blue, Methyl Orange, adsorption, kinetics, isotherm, thermodynamics.

### Liste des abréviations :

- BM :** Bleu de méthylène  
**BET :** Brunauer ,Emmet et Teller  
**CA :** Charbon actif  
**FTIR :** Spectroscopie infrarouge transformée de fourrier  
**OM :** Orange de méthyle  
**UV :** Ultra-violet.

### Liste de symboles :

- A :** Absorbance ou densité optique  
**C :** Concentrations  $\text{mg.L}^{-1}$   
**C0 :** Concentrations initiale  $\text{mg.L}^{-1}$   
**C1 :** Concentration de la solution mère.  
**C2 :** Concentration de la solution fille.  
**Ce :** Concentration à l'équilibre  $\text{mg.L}^{-1}$   
**Ct :** Concentrations à t  $\text{mg.L}^{-1}$   
 **$\beta$  :** Constante reliée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2 / \text{J}^2$ )  
**K :** Constante cinétique de Langmuir ( $1/\text{mg}$ ).  
**Kad :** Constante d'isotherme Dubinin-Radushkevich ( $\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$ )  
**Ke :** Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant  $\text{L mg}^{-1}$   
**KF :** Constante de Freundlich  $\text{mg.g}^{-1}$   
**KL :** Constante de Langmuir  $\text{L. mg}^{-1}$   
**k1 :** Constant cinétique du premier ordre de la réaction d'adsorption  $\text{min}^{-1}$   
**k2 :** Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction  $\text{mg/g. min}$  d'adsorption.  
**L :** Litre.  
**m :** La masse de l'adsorbant.  
**mg :** Milligramme.  
**mg/l :** Milligramme sur litre.  
**ml :** Millilitre.  
**nf:** Coefficient de Freundlich.  
**nm:** Nanomètre



**Q<sub>e</sub>** : Quantité de molécules adsorbées mg g<sup>-1</sup>

**Q<sub>max</sub>** : Capacité maximale d'adsorption mg g<sup>-1</sup>

**Q<sub>t</sub>** : Quantité de polluant adsorbée mg g<sup>-1</sup>

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation

**R(%)** : Rendement d'adsorption %

**R** : Constante de gaz (8,314 J/mol. K)

**T** : Température absolue (k)

**V** : Volume de la solution L

**V<sub>1</sub>** : Volume de la solution mère.

**ΔG°** : Enthalpie libre KJ.mol<sup>-1</sup>

**ΔH°** : Variation de l'enthalpie kJ.Mol<sup>-1</sup>

**ΔS°** : Variation de l'entropie J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>

## Liste des figures

Numéro	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I.1</b>	Structure de colorant d'azoïque	13
<b>Figure I.2</b>	Structure de colorante anthraquinone	13
<b>Figure I.3</b>	Structure de colorant indigoïde	13
<b>Figure I.4</b>	Structure de colorant xanthène	14
<b>Figure I.5</b>	Structure de colorant phtalocyanine	14
<b>Figure I.6</b>	Structure moléculaire d'un colorant nitrosé	14
<b>Figure I.7</b>	Structure de colorant triphénylméthane	15
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure II-1</b>	L'adsorption Physique et Chimique	19
<b>Figure II-2</b>	Simplifié et illustratif du phénomène d'adsorption	19
<b>Figure II-3</b>	Etapes du processus d'adsorption sur un charbon actif	21
<b>Figure II-4</b>	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles	26
<b>Figure II-5</b>	Les quatre types d'isothermes d'adsorption	28
<b>Figure II-6</b>	Classification-des-isothermes-d'adsorption-selon-IUPAC-Ziati-2012	28
<b>Figure II-7</b>	Schématisation de la structure du charbon actif	312
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III-1</b>	Agitateur chauffante	35
<b>Figure III-2</b>	Spectrophotomètre UV-VISIBLE de type UV-1900	36
<b>Figure III-3</b>	Spectrophotomètre infrarouge IR Afinity-1(Shimadzu)	37
<b>Figure III-4</b>	Schéma du protocole de préparation du charbon	40
<b>Figure III-5</b>	Les deux solutions mères <b>MO</b> et <b>BM</b>	41
<b>Figure III-6</b>	Solutions filles <b>BM</b> et <b>MO</b> après prélèvements	42
<b>Figure III-7</b>	Courbe d'étalonnage Méthyle orange (30mg/l)	43

<b>Figure III-8</b>	Courbe d'étalonnage Bleu de méthylène (30mg/l)	44
<b>Chapitre IV</b>		
<b>Figure IV-1</b>	Déterminant de PZC du charbon actif	46
<b>Figure IV-2</b>	Spectres FTIR Du charbon actif	47
<b>Figure IV-3</b>	Courbe de l'adsorption cinétique de <b>BM</b> et <b>MO</b>	49
<b>Figure IV-4</b>	Modélisation cinétique d'adsorption du MO sur charbon actif	51
<b>Figure IV-5</b>	Modélisation cinétique d'adsorption du BM sur charbon actif	51
<b>Figure IV-6</b>	Isotherme d'adsorption du MO sur charbon actif	53
<b>Figure IV-7</b>	Isotherme d'adsorption du BM sur charbon actif	53
<b>Figure IV-8</b>	Effet de la concentration initiale du <b>BM</b> sur la capacité d'adsorption	54
<b>Figure IV-9</b>	Effet de la concentration initiale du MO sur la capacité d'adsorption	54
<b>Figure IV-10</b>	Effet de la température sur l'adsorption du BM et MO ( $C_0=400\text{m/g}$ ; $t=240\text{min}$ )	55
<b>Figure IV-11</b>	Modélisation Isothermes de l'adsorption du BM sur charbon actif	56
<b>Figure IV-12</b>	Modélisation Isothermes de l'adsorption du MO sur charbon actif	56
<b>Figure IV-13</b>	Isotherme d'adsorption du BM sur le charbon actif selon modèle de DR	59
<b>Figure IV-14</b>	Isotherme d'adsorption du MO sur le charbon actif selon modèle de DR	59
<b>Figure IV-15</b>	Les courbes thermodynamiques du BM et MO ( $C_i=400\text{mg/l}$ , $m(\text{CA})=50\text{mg}$ )	61

### Liste des tableaux

Numéro	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Tableau I-1</b>	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	12
<b>Chapitre II</b>		
<b>Tableau II-1</b>	Différences principales entre la physisorption et la chimisorption	22
<b>Chapitre III</b>		
<b>Tableau III.1</b>	Les caractéristiques du Bleu de méthylène	38
<b>Tableau III.2</b>	Les caractéristiques du Bleu de méthylène	39
<b>Tableau III.3</b>	Valeur de l'absorbance	43
<b>Chapitre IV</b>		
<b>Tableau IV-1</b>	Valeurs du paramètre des deux modèles cinétiques	51
<b>Tableau IV-2</b>	Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir et Freundlich du BM	57
<b>Tableau IV-3</b>	Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir et Freundlich du MO	57
<b>Tableau IV-4</b>	Valeurs des paramètres du modèle de <b>DR.</b>	60
<b>Tableau IV-5</b>	Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM et MO sur le charbon actif.	62

# Sommaire

**Remerciement.**

**Dédicace.**

**Résumé.**

**Liste des abréviations.**

**Liste des figures.**

**Liste de tableaux.**

**Introduction générale**.....06

Chapitre I

I.1 Pollution des eaux.....10

I.1.2 Sources de la pollution..... 10

I.1.2 Les polluants chimiques..... 10

I.1.3 Les polluants organique ..... 11

I.1.4 Impacts de la pollution des eaux :..... 11

I.2 Généralités sur les colorantes..... 11

I.2.1 Historique des colorants..... 11

I.2.2 Définition d'un colorant..... 12

I.2.3 Classification des colorants..... 12

I.2.4 Classification chimique..... 12

I.2.4.1 Les colorants azoïques ..... 13

I.2.4.2 Les colorants anthraquinoniques..... 13

I.2.4.3 Colorants indigoïdes ..... 13

I.2.4.4 Les colorants xanthenes ..... 14

I.2.4.5 Les colorants phtalocyAnines ..... 14

I.2.4.6 Les colorants nitrés et nithanes ..... 14

I.2.4.7 Colorants triphénylméthanes..... 15

I.2.5 Classification tinctoriale ..... 15

a. Les colorants de cuve ..... 15

b. Les colorants directs..... 15

c. Les colorants à mordants..... 15

d. Les colorants réactifs..... 16

e. Les colorants développés ou azoïques..... 16

f. Les colorants dispersés..... 16

g. Les colorants acides ou anioniques ..... 16

h. Les colorants basiques ou cationiques..... 16

I.2.6 La toxicité des colorants ..... 16

I.2.7 L'utilisation des colorants..... 16

Chapitre II

II Généralité sur l'adsorption .....	18
II.1 Introduction.....	18
II.2 DEFINITION.....	18
II.3 TYPE D'ADSORPTION.....	19
II.3.1 L'ADSORPTION PHYSIQUE OU PHYSISORPTION.....	19
II.3.2 L'ADSORPTION CHIMIQUE OU CHIMISORPTION .....	19
II.4 Mécanisme D'absorption.....	20
II.5 La capacité d'adsorption.....	21
II.5 Applications de l'adsorption.....	21
II.6 Les facteurs influençant l'adsorption.....	22
II.6.1 La surface spécifique .....	22
II.6.2 Le PH.....	22
II.6.3 La concentration .....	22
II.6.4 La vitesse d'adsorption .....	22
II.7 La nature de l'adsorbant .....	23
II.9 L'agitation .....	23
II.10 La structure de l'adsorbant .....	23
II.11 La cinétique d'adsorption .....	23
II.11.1 Modèle de pseudo premier ordre .....	24
II.11.2 Modèle de pseudo deuxième ordre .....	24
II.11.3 Modèle de diffusion intra-particulaire .....	25
II.12 Isotherme d'adsorption .....	25
II.13 Les classifications d'isothermes d'adsorption .....	26
II.13.1 Classification selon Giles .....	26
II.13.1.1 Le type L.....	26
II.13.1.2 Le type S ou Sigmoidale.....	26
II.13.1.3 La modèle haute affinité ou type H .....	26
II.13.1.4 Le modèle partition constante ou type C .....	27
II.13.2 Classification selon l'I.U.P.A.C .....	28
II.14 Les modèles d'isothermes linéaires .....	28
II.14.1 Modèle de Langmuir.....	28
II.14.2 Modèle de Freundlich .....	28
II.14.3 Modèle de Dubnin-Radushkevich .....	29
II.15 Etude thermodynamique .....	30
II.16 Types d'adsorbants .....	32
II.16.1 Les charbons actifs .....	32

II.16.1.1 Définition.....	32
II.16.1.2 Matériaux constitutifs .....	32
II.16.1.3 Fabrication du charbon actif .....	33
II.16.1.3.1 Procédé physique .....	33
II.16.1.3.2 Procédé chimique.....	33
<b>Chapitre III</b>	
III.1 Introduction .....	35
III.2 Matériels utilisés.....	35
III.3 Appareillage .....	35
C.1 Principe de la technique de spectrométrie .....	36
III.4 Méthodes de caractérisation .....	37
III.5 Produits chimiques utilisés.....	37
III.5.1 Colorants ou Adsorbats utilisées (polluants).....	38
a) Bleu de méthylène (BM) .....	38
b) Méthyle orange (MO).....	38
III.6 Courbe d'étalonnage.....	39
III.7 Protocole Expérimentale .....	39
III.7.1 Adsorbants.....	39
III.7.1.1 Préparation de charbon actif (CA).....	39
III.7.1.2 pH de point de charge nulle (PZC).....	41
III.7.2 Préparation des solutions mères des colorants MO et BM .....	41
III.7.2.2 Préparation des solutions filles.....	42
<b>Chapitre IV</b>	
IV.1 Introduction.....	46
IV.2 Caractérisation du charbon actif.....	46
IV.2.1 PH de point de charge nulle (PZC).....	46
IV.2.2 Analyse par FTIR.....	47
IV.3 Cinétique de l'adsorption des colorants BM et MO sur le charbon actif.....	47
IV.3 .1 Protocole de l'étude cinétique.....	48
IV.3 .1 Effet du temps de contact.....	49
IV.3 Modélisation de la cinétique de l'adsorption des colorants BM et MO sur le charbon actif.....	50
a. Modèle du pseudo premier ordre (PPO):.....	50
b. Modèle du pseudo second ordre (PSO).....	50
IV.4 Isotherme d'adsorption.....	52
IV.4.1 Protocole de l'étude isothermique.....	52
IV.4.1 Effet de la concentration initiale.....	54

IV.4.2 Effet de la température.....	55
IV.5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	55
1. Modèle de Langmuir.....	55
2. Modèle de Freundlich .....	55
3. Modèle de DR (Dubinin Radushkevick).....	57
IV.7 Etude Thermodynamique.....	60
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>64</b>
<b>Références bibliographiques</b>	



# Introduction générale

## Introduction générale

L'eau est la source de toute vie sur Terre, un élément vital dont dépendent la santé humaine, la survie des écosystèmes et le fonctionnement de l'économie mondiale. Cependant, la qualité de l'eau est de plus en plus menacée par la pollution, résultat de nos activités industrielles, agricoles et domestiques. La dégradation de la qualité de l'eau est devenue un problème pressant à l'échelle mondiale, affectant non seulement les êtres humains mais aussi la faune et la flore aquatiques.

Les rejets colorés contenant des quantités significatives de substances toxiques posent actuellement un problème majeur. Leur présence dans les effluents représente une menace pour les organismes biologiques. En effet, le secteur de l'eau est confronté à des problèmes graves tels que la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau. Il est donc nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils ne soient déversés dans le réseau d'assainissement.

Il existe diverses techniques de dépollution de l'eau, chacune étant adaptée à des types spécifiques de polluants et à des conditions environnementales particulières. Parmi les méthodes les plus courantes, on compte la filtration, la désinfection, la précipitation chimique, l'adsorption, l'échange ionique et l'osmose inverse.

Ce travail constitue une modeste contribution à la recherche sur l'élimination de deux colorants organiques, à savoir le Bleu de méthylène et l'Orange de méthyle, par adsorption sur du charbon actif.

La cinétique et les isothermes d'adsorption ont été employées pour déterminer les mécanismes d'élimination de ces colorants. Les expériences ont été menées dans un réacteur agité (bécher) pour la cinétique, après avoir ajusté les paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale en colorant et la température.

Notre manuscrit est organisé comme suit :

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique constituée des données essentielles sur :

- ❖ Chapitre I : la pollution des eaux, généralités sur les colorants (définition, classification, impact sur la santé etc.)
- ❖ Chapitre II : Généralité sur l'adsorption, les différents paramètres influant sur l'adsorption, les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.

## **Introduction générale**

La deuxième partie ; Partie expérimentale réalisée sur :

- ❖ Chapitre III : un aperçu des adsorbats étudiés ainsi qu'une description des matériels et des méthodes expérimentales utilisés pour réaliser cette étude. Cela inclut les modes opératoires, les réactifs utilisés, et les appareils de mesure employés.
- ❖ Chapitre IV : Les résultats des manipulations, leurs schématisations ainsi que l'interprétation et la discussion des données obtenues.
- ❖ Enfin la conclusion

Partie I

Etude bibliographique

# Chapitre I

Généralités sur les pollutions  
et les colorants

## **I.1 Pollution des eaux**

La pollution de l'eau est une dégradation défavorable physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, causée par les actions humaines. Elle perturbe l'écosystème aquatique, compromet les divers usages de l'eau et perturbe l'équilibre écologique. Cette pollution découle des rejets d'eaux contaminées provenant des activités domestiques telles que les lavages et les nettoyages, ainsi que des pratiques industrielles et agricoles nécessaires à la production des biens et aliments indispensables à notre société[1].

### **I.1.2 Sources de la pollution**

On peut citer :

- **Domestique et urbaine**
- **Industrielle**
- **Agricole**
- **Naturelle**

### **I.1.2 Les polluants chimiques**

Les substances chimiques les plus fréquemment responsables de la contamination des sols et des eaux sont les dérivés du pétrole, les solvants, les insecticides et les métaux lourds. Ce phénomène est étroitement lié au niveau d'industrialisation et à l'usage massif de produits chimiques. Les hydrocarbures, tels que le pétrole et ses dérivés, ainsi que les métaux lourds contenus dans les batteries, l'éther tert-butylique méthylique (MTBE), les herbicides et les insecticides utilisés en agriculture intensive et les composés organochlorés produits industriellement, figurent parmi les principaux polluants du sol. De plus, d'importantes quantités de déchets urbains sont enfouies dans des décharges et des zones de stockage. Lorsque cette pollution entre en contact avec les sources d'eau potable, elle peut engendrer de graves problèmes de santé[2].

La pollution est généralement classée en deux types : biodégradable et non biodégradable.

Les minéraux et certains produits chimiques organiques, comme les composés aromatiques, sont des exemples de contaminants non biodégradables, tandis que l'azote organique et les composés phosphoriques sont des exemples de produits chimiques biodégradables.

### I.1.3 Les polluants organique

Les résidus provenant de produits pharmaceutiques, de colorants, de détergents et de désinfectants, tous issus de processus industriels quotidiens, posent un problème majeur en raison de leur résistance aux méthodes de traitement biologique. Ces substances polluantes se retrouvent ainsi dans les cours d'eau. Les pesticides, les hydrocarbures, les colorants et les produits pharmaceutiques sont également classés parmi les polluants organiques[3].

### I.1.4 Impacts de la pollution des eaux :

- **Sur environnements :** Réduction de la concentration en oxygène dissous, prolifération d'algues, et altération physique de l'environnement récepteur.
- **Sur la santé humaine :** Les maladies causées par des éléments pathogènes ou des molécules toxiques sont très répandues. Parmi celles-ci, les parasitoses d'origine hydrique occupent une place prépondérante dans la pathologie mondiale, incluant des maladies telles que le choléra et le paludisme.
- **Sur l'économie :** La pollution, qu'elle soit atmosphérique, hydrique ou édaphique, a des conséquences négatives sur l'économie.

## I.2 Généralités sur les colorantes

### I.2.1 Historique des colorants

Pendant de nombreuses années, les colorants étaient obtenus à partir de sources naturelles telles que les plantes, les animaux et les minéraux. Cependant, leur obtention était souvent coûteux, et les procédés d'application manquaient de reproductibilité et étaient laborieux. Les premiers colorants synthétiques sont apparus au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle [4]. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Le succès d'un colorant dépend de plusieurs facteurs, notamment son coût, sa gamme de couleurs, sa résistance à l'application, sa facilité d'utilisation avec une reproductibilité élevée, sa capacité à teindre efficacement, entre autres.

Un colorant est une substance possédant deux caractéristiques distinctes et indépendantes : la couleur et la capacité à s'attacher à un support tel qu'un textile. La production mondiale de colorants s'élève à environ 700 000 tonnes par an[4].

William Henry Perkin fut le pionnier de la synthèse du premier colorant (la mauvéine), initialement dans un contexte médical. Cette avancée a ensuite stimulé le développement de l'industrie de synthèse des colorants à des fins industrielles [4].

## I.2.2 Définition d'un colorant

Les matières colorantes sont composées d'un mélange de groupes chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques conjuguées telles que des cycles benzéniques, de l'anthracène, du pérylène et d'autres encore. Ces colorants présentés dans le **tableau (I.1)**. Ces groupements ont la capacité de convertir la lumière blanche du spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion[5].

**Chromophores** : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans l'UV-visible.

**Auxochromes** : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et l'intensité du maximum d'absorption.

**Tableau I-1** : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [6].

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

## I.2.3 Classification des colorants

Les classifications principales les plus fréquemment utilisées dans l'industrie se fondent sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application sur divers substrats tels que les textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc.

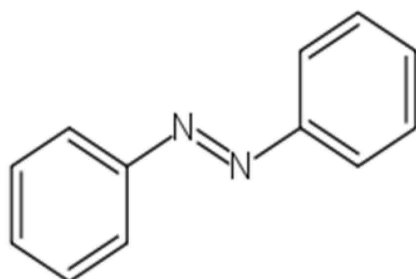
## I.2.4 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique dépend principalement de la nature du groupe chromophore.



### I.2.4.1 Les colorants azoïques

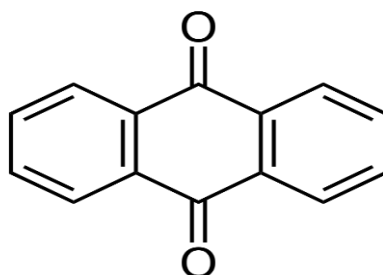
Les colorants azoïques se définissent par la présence du groupe fonctionnel azo ( $-N=N-$ ), qui relie deux groupements alkyles ou aryles identiques ou différents (azoïquesymétrique ou dissymétrique). Selon le nombre de ces groupements azo présents dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques (**figure I.1**)[8].



**Figure I.1:** Structure du colorant d'azoïque

### I.2.4.2 Les colorants anthraquinoniques

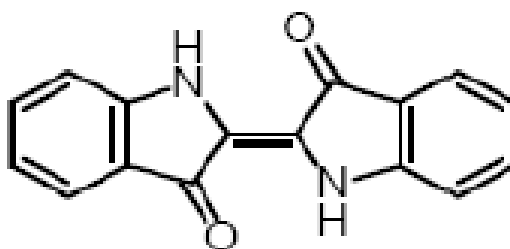
Les colorants azoïques sont d'une importance capitale sur le plan commercial. Ils se distinguent par la présence d'un groupe carbonyle chromophore ( $=C=O$ ) attaché à un noyau quinonique, qui est le chromogène, dans la molécule de base de cette catégorie de colorants (**figure I.2**)[9].



**FigureI.2 :** Structure du colorant anthraquinone.

### I.2.4.3 Colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation des "Indigoïdes" dont ils sont dérivés. Par exemple, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du Bleu Indigo produisent des effets hypochromes significatifs, offrant une gamme de couleurs allant de l'orange au turquoise (**figureI.3**)[10].



**FigureI.3:**Structure du colorant indigoïdes

#### I.2.4.4 Les colorants xanthenes

Les colorants à base de xanthane sont des produits chimiques dérivés de la fluorescéine halogénée, offrant une fluorescence vive. Ils sont utilisés de manière modérée comme colorants dans divers domaines tels que l'alimentation, les cosmétiques, les textiles et l'impression[9].

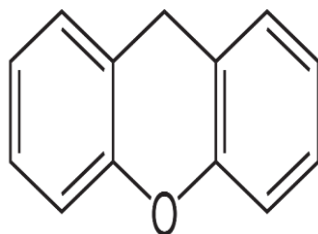


Figure I.4 : Structure du colorant xanthène

#### I.2.4.5 Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines présentent une structure complexe avec un atome métallique central (figure I-5). Ces colorants sont produits par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique tel que (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [11].

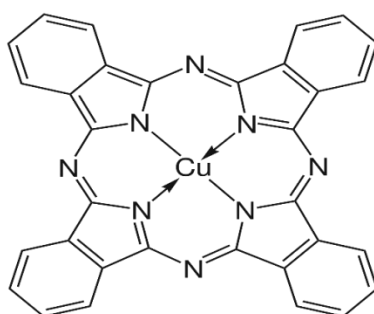


Figure I.5: Structure du colorant phtalocyanine

#### I.2.4.6 Les colorants nitrés et nithanes

Ils appartiennent à une catégorie restreinte et assez ancienne de colorants. Leur utilisation persiste en raison de leur coût très abordable, attribuable à la simplicité de leur structure moléculaire (voir Figure I-5). Cette structure se caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) situé en position ortho par rapport à un groupe électro donneur tel qu'un hydroxyle ou des groupes aminés[12,13].

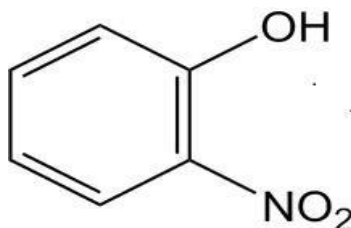


Figure I.6: Structure moléculaire d'un colorant nitré

### I.2.4.7 Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés proviennent du triphénylméthane, un hydrocarbure composé de trois cycles phényle attachés à un carbone central. Cette structure de base est présente dans de nombreux composés organiques colorés. Bien que moins prédominants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques sont considérés comme la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Malgré leur moindre importance actuelle, ils conservent une valeur commerciale car ils offrent une large gamme de nuances, ce qui les rend utiles dans les industries papetières et textiles pour teindre des matériaux tels que le nylon, la laine, la soie et le coton[16].

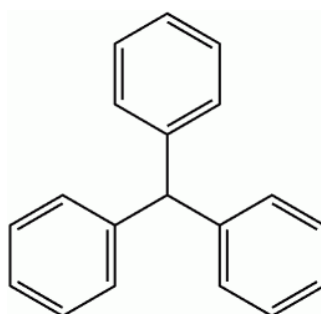


Figure I.7: Structure colorants triphénylméthane

### I.2.5 Classification tinctoriale

Bien que la classification chimique soit utile pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère généralement une classification basée sur les domaines d'application. Cela lui fournit des informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité avec différentes fibres, ainsi que sur la méthode de fixation appropriée. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente[14].

- a. **Les colorants de cuve:** Les colorants sont insolubles dans l'eau et sont appliqués sur les fibres après avoir été transformés par réduction. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant pour retrouver sa forme insoluble initiale.
- b. **Les colorants directs:** Peuvent former des charges positives ou négatives qui sont électrostatiquement attirées par les charges des fibres.
- c. **Les colorants à mordants :** Les colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel qui réagit fortement avec des sels de métaux comme l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer, formant ainsi divers complexes colorés avec le textile.
- d. **Les colorants réactifs :** ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement

des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine.

- e. **Les colorants développés ou azoïques** : ils sont insolubles, appelés aussi colorants au naphthol.
- f. **Les colorants dispersés** : appelés aussi plastosolubles.
- g. **Les colorants acides ou anioniques**: Les colorants très solubles dans l'eau, grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, présentent une forte affinité pour les fibres textiles. Cette affinité est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amines des fibres textiles.
- h. **Les colorants basiques ou cationiques**: c'est la classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.

### **I.2.6 La toxicité des colorants**

Des expériences menées sur des animaux ont démontré la toxicité de certains colorants, ce qui a conduit les autorités publiques à prohiber leur utilisation, notamment dans l'alimentation et l'industrie. Par exemple, la directive européenne de 1988 a banni le jaune 2G et le brun FK de ses annexes I et II, en raison de leur association avec des troubles de la structure osseuse. La nocivité de ces colorants découle de la présence de groupes phtalènes, de cyanures, ainsi que de sels de baryum et de plomb dans leur composition moléculaire[17].

### **I.2.7 L'utilisation des colorants**

Pour apprécier l'importance des colorants, il est instructif d'observer la répartition dans divers secteurs d'activité. Par exemple, les textiles représentent 60%, les papiers 10%, les matières plastiques et élastomères 10%, et le cuir et les fourrures 3%. Les autres applications incluent les produits alimentaires, le bois et la photographie[15]

# Chapitre II

## Généralités sur l'adsorption

## II Généralité sur l'adsorption

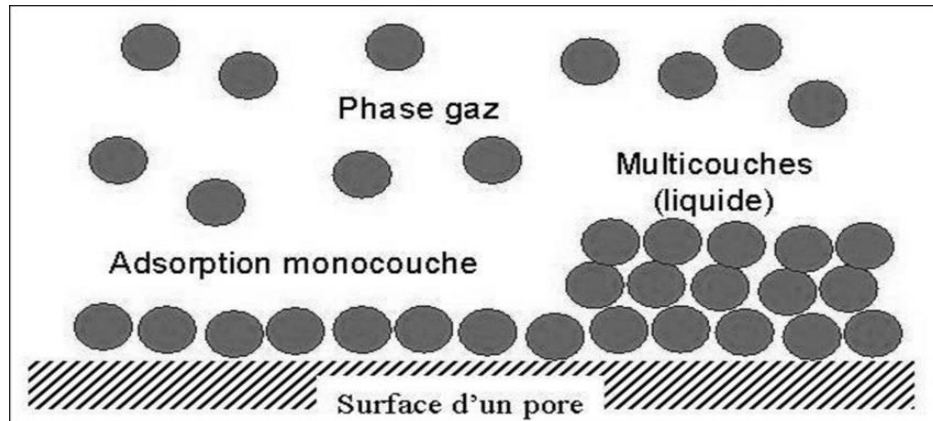
### II.1 Introduction

Le traitement par adsorption repose sur la capture des colorants par un matériau adsorbant. Dans diverses études, divers matériaux solides tels que les argiles, les zéolites, les alumines activées, les boues, les biomasses, les résidus agricoles et les sous-produits industriels, ainsi que le charbon actif, sont mentionnés pour être utilisés dans des processus de décoloration des eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de multiples avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, y compris différents types de colorants, ainsi que d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur.

L'adsorption est un processus physico-chimique qui se manifeste principalement par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface distinct de l'absorption, qui concerne plutôt la pénétration en profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases adjacentes : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, et solide/solide. Pour chacun de ces types, on peut distinguer les cas où ces phases sont pures de ceux où elles constituent des mélanges. Les phénomènes d'adsorption se réfèrent notamment aux interfaces liquide/solide, impliquant ainsi l'adsorption de liquides, qu'ils soient purs ou en mélange, par des solides généralement considérés comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie comme le phénomène physique de fixation de molécules à la surface du solide par des forces d'interaction faibles, telles que les forces de Van Der Waals [18].

### II.2 DEFINITION

L'adsorption est un processus physico-chimique où les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) se lient à la surface d'un solide. Les molécules ainsi fixées sont appelées adsorbats, tandis que le solide sur lequel elles se fixent est désigné comme adsorbant [19].



**Figure II-1:** simplifié et illustratif du phénomène d'adsorption

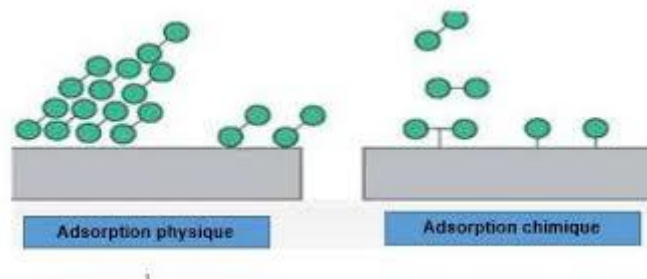
### II.3 TYPE D'ADSORPTION

L'adsorption est un processus exothermique qui caractérise la capacité de certains matériaux à retenir des molécules sur leur surface grâce à des forces attractives. En fonction de la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique appelée la physisorption et l'adsorption chimique appelée aussi chimisorption[20].

#### II.3.1 L'ADSORPTION PHYSIQUE OU PHYSISORPTION

La physisorption est un phénomène souvent réversible qui implique des liaisons faibles, principalement des forces de Van der Waals. Ces interactions, majoritairement électriques, découlent principalement des interactions entre des dipôles[21].



**Figure II-2 :** L'adsorption Physique et Chimique

#### II.3.2 L'ADSORPTION CHIMIQUE OU CHIMISORPTION

Dans ce type d'adsorption, les liaisons impliquées sont caractérisées par des énergies de liaison significatives. Ce processus découle d'une modification substantielle de la répartition des charges électroniques de l'adsorbat, conduisant à la formation de liaisons chimiques avec l'adsorbant. La chimisorption conduit à la formation d'une couche mono-moléculaire,

généralement de manière irréversible ou difficilement réversible, limitant ainsi le recyclage de l'adsorbant[18].

**Tableau II-1** : Différences principales entre la physisorption et la chimisorption

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouche

#### II.4 Mécanisme D'absorption

Le mécanisme d'absorption est subdivisé en plusieurs parties :

- 1 ère étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la Phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection) ;
- 2ème étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant ;
- 3ème étape la diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration ;
- 4ème étape : l'adsorption dans un micropore [22].



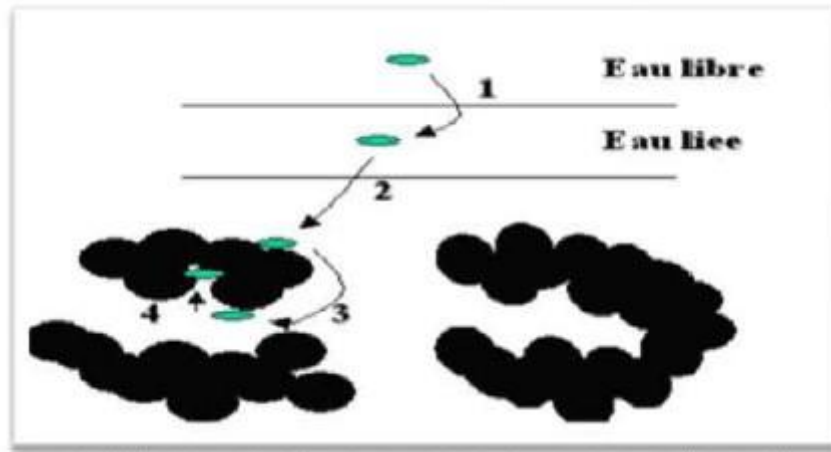


Figure II-3 : Etapes du processus d'adsorption sur un charbon actif

## II.5 La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant se définit comme la quantité de substance (en masse ou en volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant, à une température donnée. Cette mesure nécessite la prise en considération de divers paramètres, tant pour l'adsorbé (comme la taille des molécules, la solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (comprenant la surface spécifique, la structure et le type de particules le constituant, etc.). Généralement, la capacité d'adsorption peut être exprimée par la relation suivante[23] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

**Q** : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t = 0.

**C<sub>t</sub>** : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

**V** : Volume de la solution (substrat) (litre).

**m** : Masse du support (g).

## II.5 Applications de l'adsorption

Les applications pratiques de l'adsorption sont nombreuses. Parmi celles-ci, on peut mentionner :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.

- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse.

## **II.6 Les facteurs influençant l'adsorption**

Pour encourager le processus d'adsorption, plusieurs facteurs doivent être pris en considération. Il est crucial de noter que la capacité d'une molécule à être éliminée par adsorption est directement liée à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, les pores doivent avoir un diamètre supérieur à la taille de la molécule pour permettre une diffusion rapide et atteindre efficacement le site d'adsorption.

L'efficacité de l'adsorption est grandement affectée par les caractéristiques du composé à retenir, telles que sa surface, son volume, la concentration, le PH, la vitesse d'adsorption, agitation, ses groupements fonctionnels qui peuvent induire des effets de polarisabilité, sa solubilité, etc.[24]

### **II.6.1 La surface spécifique**

La surface spécifique, appelée aussi l'aire massique, elle représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules [25].

### **II.6.2 Le PH**

Parfois, le pH peut avoir un impact significatif sur les propriétés de l'adsorption. Généralement, les résultats les plus optimaux sont obtenus à des pH plus bas. Cette tendance est particulièrement marquée dans le cas de l'adsorption de substances acides [25].

### **II.6.3 La concentration**

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption obéit à la loi de Freundlich [25].

### **II.6.4 La vitesse d'adsorption**

L'adsorption physique en phase liquide se déroule à un rythme généralement plus lent. La viscosité de la solution est un facteur qui peut influencer la vitesse d'adsorption, et il est probable qu'en réduisant la viscosité par le chauffage, la vitesse d'adsorption augmente. C'est l'une des raisons pour lesquelles on procède à la décoloration de solutions par des adsorbants solides à des températures élevées [26].

**II.7 La nature de l'adsorbant**

tant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse [26].

**II.8 La masse de l'adsorbant**

La masse de l'adsorbant joue un rôle crucial dans le processus d'adsorption. Pour optimiser la quantité de charbon actif utilisée, il est nécessaire de prendre en compte ce facteur [27].

**II.9 L'agitation**

L'importance de l'agitation dans le processus d'adsorption est significative. Les observations démontrent que l'intensité de l'agitation peut avoir un impact notable sur la quantité adsorbée.[28]

**II.10 La structure de l'adsorbant**

Son importance dans l'ancrage du substrat est cruciale en fonction de la taille de ses particules. En effet, une diminution de la taille des particules entraîne une augmentation de la surface de contact, ce qui renforce sa capacité de rétention. De plus, cette surface augmente davantage lorsque le support est poreux. Les solides présents dans les environnements naturels, tels que l'argile, le charbon actif et la silice, possèdent des surfaces spécifiques variables selon les conditions physico-chimiques du milieu aqueux, telles que le pH, la nature des cations liés et la saturation de la surface par les molécules organiques [29].

**II.11 La cinétique d'adsorption**

La vitesse à laquelle les colorants sont éliminés revêt une importance capitale car elle définit la durée de contact requise entre le matériau adsorbant et la solution contaminée, contenant les molécules de colorant. C'est un paramètre essentiel à connaître pour établir les isothermes d'adsorption à l'équilibre chimique.[30]

La compréhension de la cinétique des opérations basées sur le phénomène d'adsorption est d'une importance pratique majeure pour l'utilisation optimale d'un adsorbant, ainsi que pour l'identification des facteurs à optimiser afin de fabriquer ou d'améliorer un adsorbant pour atteindre la cinétique la plus rapide possible. Le processus d'adsorption se déroule selon une série d'étapes qui influencent la vitesse globale du processus :

- ✓ **Transfert de masse externe** : Ce processus implique le mouvement et la diffusion de l'adsorbat à travers un film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- ✓ **Transfert de masse interne** : Ce processus implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse de l'adsorption. Cependant, dans la plupart des cas où l'adsorbant est poreux, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption. De nombreux modèles ont été élaborés pour étudier le mécanisme de l'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide. Parmi ces modèles, certains sont particulièrement retenus :

### II.11.1 Modèle de pseudo premier ordre

La forme de l'équation du modèle cinétique du premier ordre (aussi connu sous le nom de modèle Lagrangien) est la suivante :

$$\text{Log}_{10}(Q_e - Q) = \text{Log}_{10}Q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (2)$$

En utilisant  $Q_e$  et  $Q$  (mg/g) pour représenter respectivement les quantités de polluants adsorbées à l'équilibre et à un temps 't', et  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) pour la constante cinétique de la réaction d'adsorption[31].

On trace  $\ln(Q_e - Q) = f(t)$ , on obtient une droite qui donne  $k_1$  et  $Q_e$ . Ce modèle permet d'expliquer les événements qui se produisent dans les premières minutes du processus d'adsorption.[32]

### II.11.2 Modèle de pseudo deuxième ordre

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme:

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q)^2 \quad (3)$$

Avec  $k_2$  (en mg/g.min) représentant la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption[31].

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\frac{1}{(Q_e - Q)} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad (4)$$

On trace  $\frac{t}{Q} = f(t)$ , on obtient une droite qui donne  $k_2$  et  $Q_e$ .

À la différence du modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre peut être utilisé sur une plage temporelle plus étendue, couvrant généralement l'intégralité du processus d'adsorption.[33]

### II.11.3 Modèle de diffusion intra-particulaire :

Le modèle de diffusion intra-particulaire a été avancé par Weber et Morris. Selon ce modèle, le processus d'adsorption peut être décrit en quatre étapes distinctes [34] :

- La migration de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide associé à la particule solide (diffusion externe) est une phase qui se déroule très rapidement dans la solution.
- Le passage de l'adsorbat à travers le film liquide jusqu'à la surface externe de l'adsorbant constitue également une étape rapide.
- Cette phase se déroule de manière lente, impliquant la diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant vers les sites actifs, ainsi que la diffusion à travers les pores, communément appelée diffusion interne ou intra-particulaire.
- L'adsorption se produit à la surface intérieure des sites actifs. Les deux premières phases sont généralement rapides en raison de l'agitation de la solution, ce qui peut établir des gradients de concentration près de la particule. Par conséquent, la diffusion intra-particulaire devient l'étape limitant.

Des recherches antérieures ont démontré que la dernière phase se produit rapidement lors de l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. Par conséquent, les processus de diffusion externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de la vitesse. La diffusion intra-particulaire est décrite par l'équation suivante :

$$Qt = k_{id} \times t^{1/2} + I \quad (5)$$

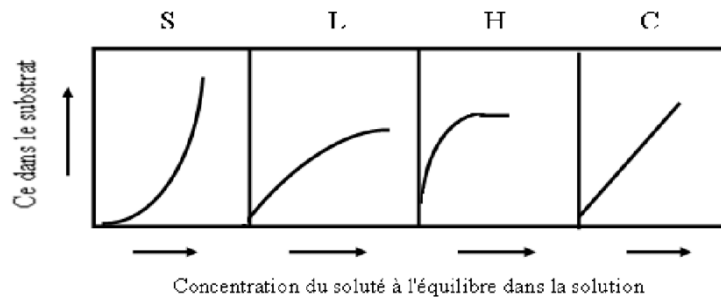
Où  $K_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g .min<sup>1/2</sup>).

L'ordonnée à l'origine  $I$ , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de  $I$  correspond à une couche limite épaisse.

### II.12 Isotherme d'adsorption

Quand un adsorbant et un adsorbat sont en contact, un équilibre thermodynamique se forme entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et celles présentes dans la phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption représente, à une température donnée, la

relation caractéristique entre la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant et la concentration dans la phase fluide ( $Q_e = f(C_e)$ ). La forme de cette courbe permet de formuler des hypothèses sur les mécanismes impliqués : adsorption mono moléculaire ou multimoléculaire, interactions entre les molécules adsorbées ou non[24]. De manière expérimentale, on identifie quatre classes principales isotherme d'adsorption, à savoir S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante)[35].



**Figure II-4** : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles[35].

## II.13 Les classifications d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption servent généralement à décrire la relation mathématique entre la concentration de l'adsorbât dans la phase liquide et celle dans la phase solide, à un équilibre et une température constante. Elles présentent différents profils, leur forme dépendant du couple adsorbât-adsorbant. Les courbes d'isothermes d'adsorption varient selon la pente de leur partie initiale, ce qui permet de les classer en quatre catégories distinctes dans les expériences.[36]

### II.13.1 Classification selon Giles

#### II.13.1.1 Le type L

L'isotherme de Langmuir décrit un modèle simple où la surface d'un solide adsorbant est considérée comme étant composée d'un nombre défini de sites d'adsorption. Ces sites sont progressivement occupés par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à ce qu'une monocouche de molécules remplisse les sites disponibles sur le matériau adsorbant. Une fois tous les sites d'adsorption occupés, l'augmentation de la concentration des adsorbats en solution ne conduit pas à une augmentation de la quantité adsorbée ; la saturation de l'adsorbant est atteinte, ce qui se traduit par un plateau sur la courbe isotherme.

#### II.13.1.2 Le type S ou Sigmoïdale

Les isothermes de cette catégorie présentent une convexité ascendante à faible concentration. Les molécules déjà adsorbées facilitent l'adsorption ultérieure d'autres molécules, ce

phénomène étant appelé adsorption coopérative. Cette tendance découle de l'attraction entre les molécules via les forces de Van der Waals, qui les amènent à se regrouper en îlots où elles se compactent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé lorsque les molécules de soluté sont adsorbées verticalement, notamment celles possédant un seul groupe fonctionnel. De plus, il est également favorisé lorsque les molécules sont en concurrence pour une adsorption forte par rapport au solvant.[37]

### **II.13.1.3 La modèle haute affinité ou type H**

La section initiale de l'isotherme affiche une pente presque verticale, montrant une adsorption substantielle même à des concentrations de soluté presque nulles dans la solution. Ce phénomène se manifeste lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est également observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté [37].

### **II.13.1.4 Le modèle partition constante ou type C**

Les isothermes de cette catégorie se distinguent par une répartition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un point de plateau. La linéarité indique que le nombre de sites libres demeure constant pendant l'adsorption. Cela suggère que de nouveaux sites sont créés pendant le processus d'adsorption. Cette observation suggère que les isothermes de cette catégorie sont obtenues lorsque les molécules de soluté peuvent altérer la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été préalablement ouverts par le solvant.

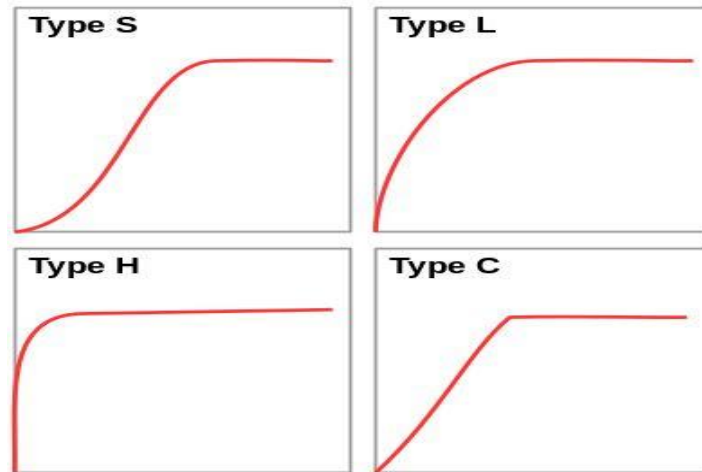


Figure II-5 : Les quatre types d'isothermes d'adsorption

### II.13.2 Classification selon l'I.U.P.A.C

Les isothermes d'adsorption – désorption peuvent être regroupées suivant six classes selon l'I.U.P.A.C :

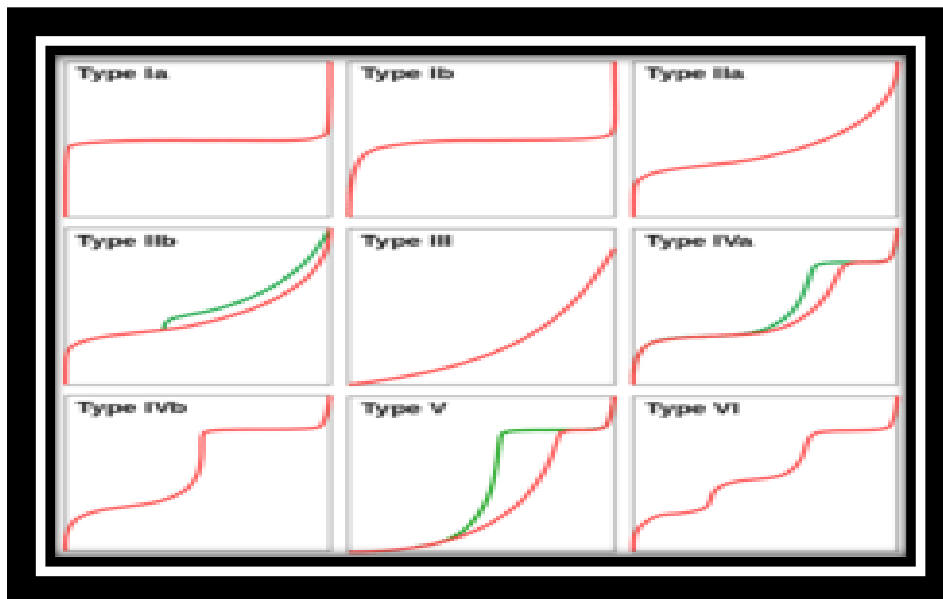


Figure II-6 : Classification-des-isothermes-d'adsorption-selon-IUPAC-Ziati-2012

## II.14 Les modèles d'isothermes linéaires

### II.14.1 Modèle de Langmuir

A l'équilibre, on a :

$$Q_e = Q_m (b \times C_e) / (1 + bC_e) \quad (6)$$

Où



$Q_e$ : quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>).

$C_e$ : Concentration du soluté à l'équilibre (mg l<sup>-1</sup>).

Les paramètres  $Q_m$  (mg) et  $b$  (l mgg<sup>-1</sup>) représentent respectivement les capacités maximales d'adsorption et le rapport de constante de vitesse d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne répond ni à l'empilement moléculaire ni à la modification des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation précédemment citée en  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  permet déterminer  $Q_m$  et  $b$

### II.14.2 Modèle de Freundlich

Les isothermes de type L et H sont les plus couramment observées. Selon Freundlich et Van Bemmelen, le premier modèle est empirique et repose sur la relation entre la quantité adsorbée  $Q_e$  et la concentration en solution aqueuse du soluté  $C_e$ , selon la formule suivante :

$$Q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

Avec :

**K**: Constante liée essentiellement à la capacité maximale.

**n**: Constante liée au coefficient de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement, avec  $n < 1$ .

$K$  et  $n$  sont deux constantes qui dépendent de la nature de l'absorbât et de la température. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation mentionnée sous la forme  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  permettent d'identifier les constantes  $k$  et  $n$ . Les valeurs du paramètre d'intensité,  $1/n$ , expriment l'écart de l'isotherme d'adsorption par rapport à la linéarité :

❖ Quand  $n=1$ , l'adsorption est linéaire, ce qui signifie que les sites sont uniformes et qu'il n'y a aucune interaction entre les espèces adsorbées.

❖ Quand  $1/n$  est inférieur à 1, l'adsorption est favorable, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption et l'apparition de nouveaux sites d'adsorption.

❖ Quand  $1/n$  est supérieur à 1, l'adsorption devient défavorable, ce qui se traduit par un affaiblissement des liaisons d'adsorption et une diminution de la capacité d'adsorption.

### II.14.3 Modèle de Dubnin-Radushkevich

L'isotherme de Dubnin-Radushkevich est habituellement utilisée pour décrire le processus d'adsorption sur une surface hétérogène avec une distribution d'énergie gaussienne. Ce modèle s'avère souvent bien adapter aux activités présentant une forte concentration en soluté ainsi qu'à une plage intermédiaire de données de concentrations.[39]

L'équation de Dubnin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$Q_e = Q_s e^{(-BD - RE^2)} \quad (8)$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln Q_e = \ln Q_s - (BD - RE^2) \quad (9)$$

Où

$Q_e$  = quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre (mg / g)

$Q_s$  = capacité théorique de saturation isotherme (mg / g)

$Kad$  = constante d'isotherme Dubinin-Radushkevich (mol<sup>2</sup> / kJ<sup>2</sup>)

$\epsilon$  = constante d'isotherme Dubinin – Radushkevich.

### II.15 Etude thermodynamique

L'objectif de cette étude est de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'entropie, de l'enthalpie et de l'enthalpie libre. Ces paramètres nous fournissent des informations sur le niveau de désordre à l'interface solide-liquide ( $\Delta S$ ), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption ( $\Delta H$ ), et ils permettent de déterminer la spontanéité du processus ( $\Delta G$ ).[38]

Les paramètres thermodynamiques qui révèlent l'impact de la température sont calculés à partir des équations impliquant le coefficient de distribution  $K_d$ , défini par la relation suivante

Avec

$Q_e$  : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g). Elle est donnée par la relation suivante :

$C_e$  : Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/L).

$V$  : Volume de la solution (L).

Donc :

$$Kd = (C_o - C_e) \frac{V}{C_e.m} \quad (10)$$

L'équation suivante permet de calculer la variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (11)$$

Avec :

$\Delta H$  : Variation de l'enthalpie.

$\Delta S$  : Variation de l'entropie.

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K \quad (12)$$

À l'équilibre  $\Delta G = 0$ , par conséquent :

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (13)$$

D'autre part on a :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (14)$$

Alors : 
$$\ln k = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} \quad (15)$$

C'est la loi de Van'tHoff.

L'analyse de la droite obtenue en traçant  $\ln Kd$  en fonction de  $1/T$  permet, d'une part, de déterminer la valeur de  $\Delta S^\circ$ , fournissant des indications sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide. D'autre part, le signe de  $\Delta H^\circ$  du processus renseigne sur son caractère exothermique Q ou endothermique. Enfin, la valeur de  $\Delta G^\circ$  fournit des informations sur la spontanéité du processus d'adsorption.

## II.16 Types d'adsorbants

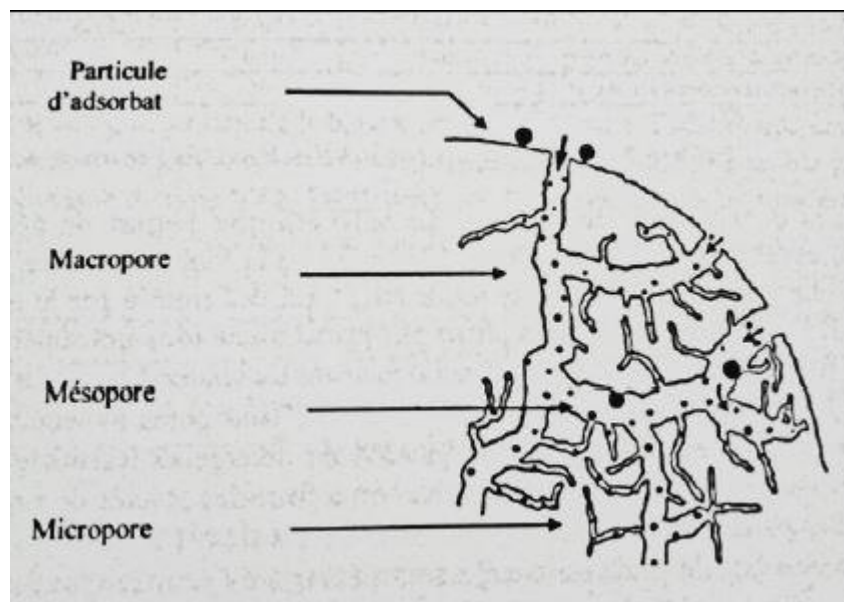
On peut identifier cinq principales catégories d'adsorbants : les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées et les charbons actifs.[40]

### II.16.1 Les charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus produits et utilisés dans une multitude d'applications domestiques et industrielles, notamment pour la purification de l'eau et de l'air. Leur capacité d'adsorption est due à leur porosité, leur surface spécifique, et les groupements fonctionnels présents à leur surface, comme le rapportent...[41]

#### II.16.1.1 Définition

Le charbon actif est un matériau carboné qui a acquis une porosité intense grâce à une oxydation contrôlée. Sa structure, similaire à celle du graphite, se compose de couches planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers. Cette configuration crée des pores à l'intérieur de la particule de charbon actif[42].



**Figure II-7** Schématisation de la structure du charbon actif[41]

#### II.16.1.2 Matériaux constitutifs

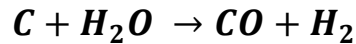
Le charbon actif peut être fabriqué à partir de divers matériaux riches en carbone. Pour des raisons économiques, la houille, le bois, la noix de coco et le lignite sont les plus couramment utilisés. Selon le matériau d'origine, on distingue le charbon actif végétal du charbon actif minéral[44].

#### II.16.1.3 Fabrication du charbon actif

La fabrication du charbon actif dépend de la nature du matériau de base, de la forme physique souhaitée du produit final et des caractéristiques requises. Deux procédés sont utilisés pour produire le charbon actif en fonction de ces critères qui sont : Le procédé physique et le procédé chimique[44].

**II.16.1.3.1 Procédé physique**

Le matériau de base est d'abord carbonisé à environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation, qui consiste en une oxydation contrôlée, se déroule à haute température (entre 700 et 1000°C) en présence d'un mélange légèrement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant une durée de 24 à 72 heures. Au cours de cette réaction, le carbone est consommé par la réaction suivante :



La réaction progresse plus facilement dans les zones où le carbone est moins dense, créant ainsi des "tunnels" qui développent la microporosité. Ce procédé physique se distingue par un faible rendement global[44].

**II.16.1.3.2 Procédé chimique**

La carbonisation et l'activation sont effectuées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier étant interdit pour les applications agroalimentaires). Ces agents agissent comme catalyseurs d'oxydation, permettant le développement de la microporosité et de la mésoporosité en élargissant le diamètre des pores. La fabrication se termine par des opérations de granulation, de tamisage et de conditionnement. En général, les charbons actifs à base de bois sont activés par le procédé chimique, tandis que ceux à base de noix de coco et de houille sont activés par le procédé physique[44].

**CHAPITRE III :**

**Matériels et méthodes**

### III.1 Introduction

Ce chapitre se focalise sur la présentation des équipements, des appareils, des diverses méthodes, des produits utilisés et des protocoles expérimentaux.

### III.2 Matériels utilisés :

Béchers (50mL, 100mL, 250mL et 500mL),

Thermomètre,

Erlenmeyer,

Barreaux magnétiques,

Éprouvette graduée

Fioles Jaugée (1000mL, 250mL, 100mL, 50mL)

Cuve

Spatule

Tube à essais (24exemplaires).

### III.3 Appareillage :

#### a. La Balance

Les pesés ont été réalisées sur une balance analytique.

#### b. Agitateur magnétique chauffant

Ce dispositif permet de mélanger particulièrement et rapidement à une température particulière que nous contrôlons.



**Figure III-1** : Agitateur chauffante

### C. Spectrophotomètre

On a utilisé l'appareil de spectrophotomètre de type UV-1900, est un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau utilisant la technologie originale de réseau de diffraction LO-RAY-LIGH<sup>TM</sup> de Shimadzu. L'UV-1900 offre une haute performance optique, une haute résolution, une faible lumière parasite, une reproductibilité élevée et une fonction de numérisation ultra-rapide. Ce spectrophotomètre est très facile à utiliser grâce à son interface intuitive et son écran couleur tactile. L'UV-1900 de Shimadzu est ainsi conçu pour répondre aux exigences des laboratoires en termes de performances et de convivialité. (**Laboratoire hameau, France**).



**Figure III-2** : Appareil spectrophotomètre UV-VISIBLE de type UV-1900

#### C.1 Principe de la technique de spectrométrie

La technique de spectrométrie repose sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines radiations. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert. Cette loi établit pour un rayonnement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , une proportionnalité entre la concentration  $C$  d'une entité chimique en solution, sa nature chimique, son absorbance  $A$  et la longueur du trajet parcouru  $l$  par la lumière dans la solution .

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

- $A$  : l'absorbance,
- $\epsilon$  : absorptivité molaire ou coefficient d'absorption,



- L : longueur de la cuve

- C : concentration

-  $I_0$  : l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident - et  $I$  l'intensité du faisceau lumineux émergent

### III.4 Méthodes de caractérisation:

#### 1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique couramment utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Elle repose sur l'absorption ou la réflexion des rayonnements électromagnétiques par le matériau, dans le domaine de l'infrarouge de 2,5 à 25  $\mu\text{m}$ . Un matériau avec une composition chimique et une structure spécifique produira un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques, révélant la nature, la proportion et l'orientation des liaisons chimiques (Ouakouak A. (2017)).



Figure III.3 : Spectrophotomètre infrarouge IR Afinity-1(Shimadzu)

### III.5 Produits chimiques utilisés

- ✓ Acide phosphorique ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ )
- ✓ Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ )
- ✓ Acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ )
- ✓ Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ )


#### III.5.1 Colorants ou Adsorbats utilisées (polluants)

Dans cette étude, notre attention se concentre sur l'adsorption de deux colorants spécifiques, à savoir le Bleu de Méthylène et l'Orange de Méthyle. Ces colorants jouent un rôle prépondérant dans divers secteurs industriels tels que la cosmétique, le textile, la pharmacie, l'alimentation, la papeterie, et bien d'autres encore. Ils sont sélectionnés comme des exemples représentatifs des polluants organiques de taille moyenne.

### a. Bleu de méthylène (BM)

Le colorant Bleu de Méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, avec la formule chimique  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ . Il appartient à la famille des Xanthines. Il est largement utilisé dans divers domaines tels que la teinture de la soie, du coton et du bois, ainsi que pour la coloration temporaire du papier. Le Bleu de Méthylène est également employé dans des applications chimiques, biologiques et médicales. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

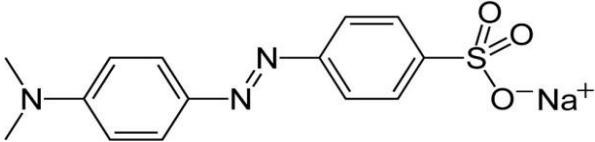
**Tableau III.1 : Les caractéristiques du Bleu de méthylène**

Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium.
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure chimique	
Masse molaire (g/mole)	319,85
$\lambda_{max}$ (nm)	665
Famille	Colorant cationique.
PH	5,9
Point de fusion ( $^{\circ}C$ )	180

### b. Méthyle orange (MO)

Le colorant méthyle orange est un composé organique anionique de formule globale  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ . C'est une molécule organique appartenant à la famille des azoïques.

**Tableau III.2** : Les caractéristiques de méthyle orange.

Nom commercial	Méthyle orange
Nom selon l'IUPAC	4 -[(4-diméthylamino) phényle diazényl] benzène sulfonates de sodium
Formule brute	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S
Structure chimique	
Masse molaire (g/mole)	327,33
λ <sub>max</sub> (nm)	464
Famille	Colorant anionique
Point de fusion (°C)	>300

### III.6 Courbe d'étalonnage

Pour l'obtention d'une courbe d'étalonnage a la densité optique des colorants (BM et MO) en fonction de la concentration des colorants (Absorbance). Nous allons préparer en première position la solution mère. Cette dernière nous permettra de préparer les solutions filles par la méthode de dilution en utilisant la relation suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V$$

Avec :

- C<sub>1</sub> : Concentration de la solution mère.
- V<sub>1</sub> : volume de la solution mère.
- C<sub>2</sub> : concentration de la solution fille.
- V : Volume de la solution fille.

### III.7 Protocole Expérimentale

#### III.7.1 Adsorbants

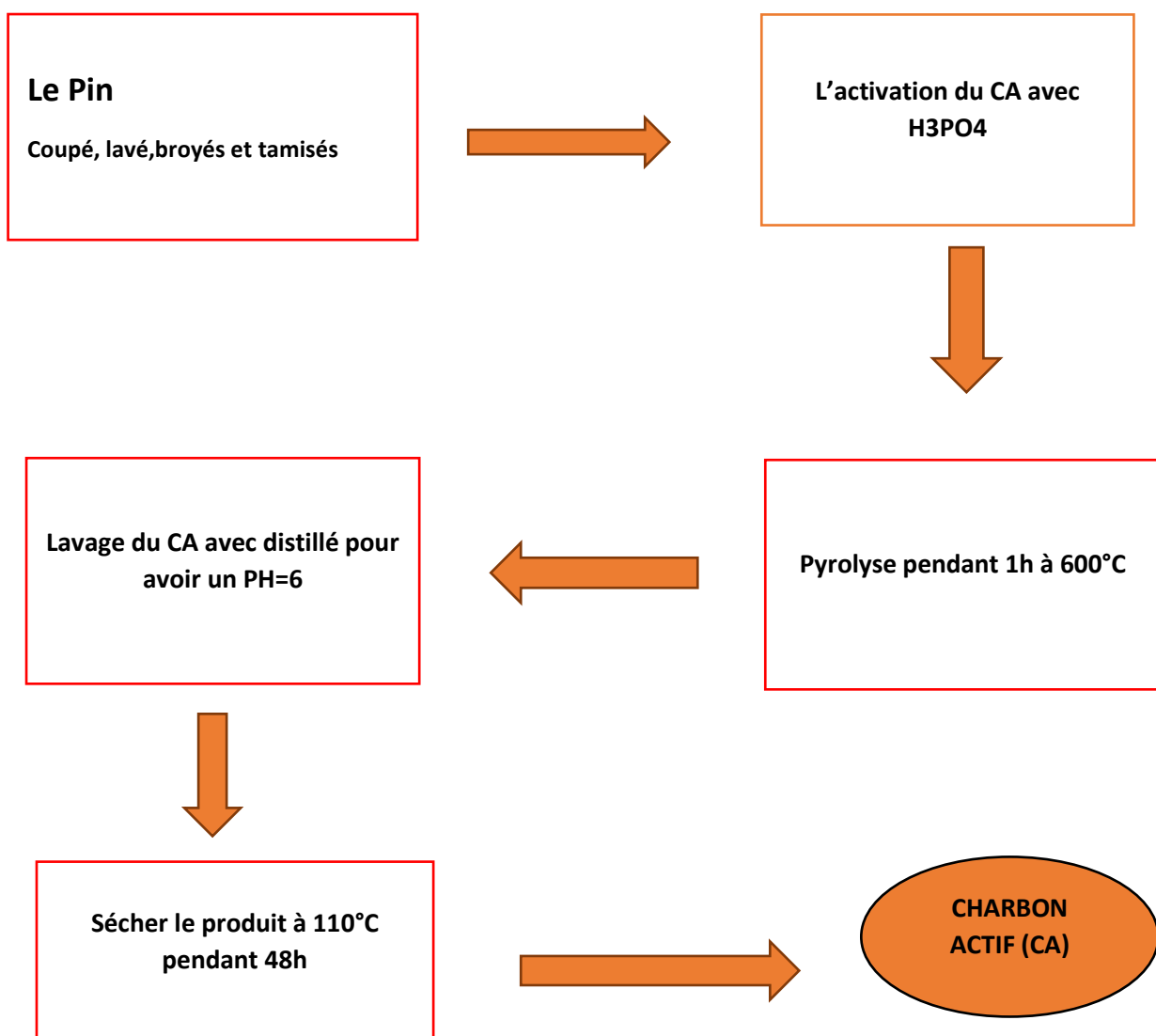
Dans notre travail expérimental, nous avons utilisé le **charbon actif** (CA) comme adsorbant.

### III.7.1.1 Préparation de charbon actif (CA)

Les pins ont été coupés, lavés à plusieurs reprises pour éliminer les impuretés, puis traités avec de l'eau tiède pour éliminer les résidus d'huile. Ensuite, ils ont été broyés et tamisés pour obtenir une poudre dont la granulométrie est inférieure à 50 micromètres, puis séchés à 100 °C pendant 24 heures.

Le produit a ensuite été activé avec de l'acide phosphorique ( $H_2PO_4$ ) et soumis à une pyrolyse à 600 °C pendant 1 heure, avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min.

Enfin, le produit a été séché à nouveau à 100 °C pendant 24 heures pour obtenir du charbon actif. Ce dernier a été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée afin d'obtenir un pH neutre.



**Figure III-4** : Schéma du protocole de préparation du charbon.

### III.7.1.2 pH de point de charge nulle (PZC)

Le pH du point de charge zéro  $pHPZC$ , correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface du matériau est nulle. Ce paramètre est très essentiel pour comprendre les interactions adsorbat-adsorbant dans une solution à pH connu.

Les essais sont réalisés comme suit :

- un volume de 25 ml d'une solution de chlorure de sodium NaCl(0,1 M) est mis dans des Béchers fermés, auxquels on fait un ajustement du pH initial ( $pHi$ ) en utilisant HCl (0,1M) et NaOH (0,1M).
- Ensuite, on rajoute à chaque Becher une masse de 25 mg du charbon actif.
- Après 24 heures et à l'aide d'un pH mètre ont mesuré le pH final ( $pHf$ ). On trace la différence  $pHf-pHi$  en fonction de  $pHi$

### III.7.2 Préparation des solutions mères des colorants MO et BM

Les solutions mères des deux colorants MO et BM de concentration 30mg/l ont été préparé à partir de ses deux colorants.

-On a pesé une quantité de 30mg de MO et BM

- Chaque quantité est verse dans une fiole jauge de 1l à l'aide d'un entonnoir (pour éviter la perte de la masse)

-On verse un peu d'eau distillé dans les deux fioles, et on le met sous agitation à l'aide du barreau magnétique jusqu'à la dissolution complète de solution

-Puis on a rempli les fioles avec l'eau distille jusqu'a trait de jauge.



Figure III-5 : Les deux solutions mères MO et BM

### III.7.2.2 Préparation des solutions filles

-La solution mère a été convenablement diluée aux concentrations (**0.9 ; 1.87 ; 3.75 ; 7.5 ; 15 ; 30 mg/l**)

-On a versé les volumes correspondants a ces concentrations dans une fiole jauge de 25ml

-On a complète avec de l'eau distille jusqu'eau trait de jauge l

Nous avons à notre disposition cinq solutions filles **S1, S2, S3, S4, et S5** ; et la solution mère (**S0**).

Ces solutions de concentration **0.9 ; 1.87 ; 3.75 ; 7.5 ; 15 ; 30 mg/l** nous ont permis d'avoir la courbe d'étalonnage  $Abs=f(\text{conc})$  de chaque colorant ou polluant (*figure III-7 et figure III-8*) par analyse spectroscopique grâce à l'appareil UV-visible de type **SHIMADZU UV-1900** piloté par un ordinateur (*figure III-2*).

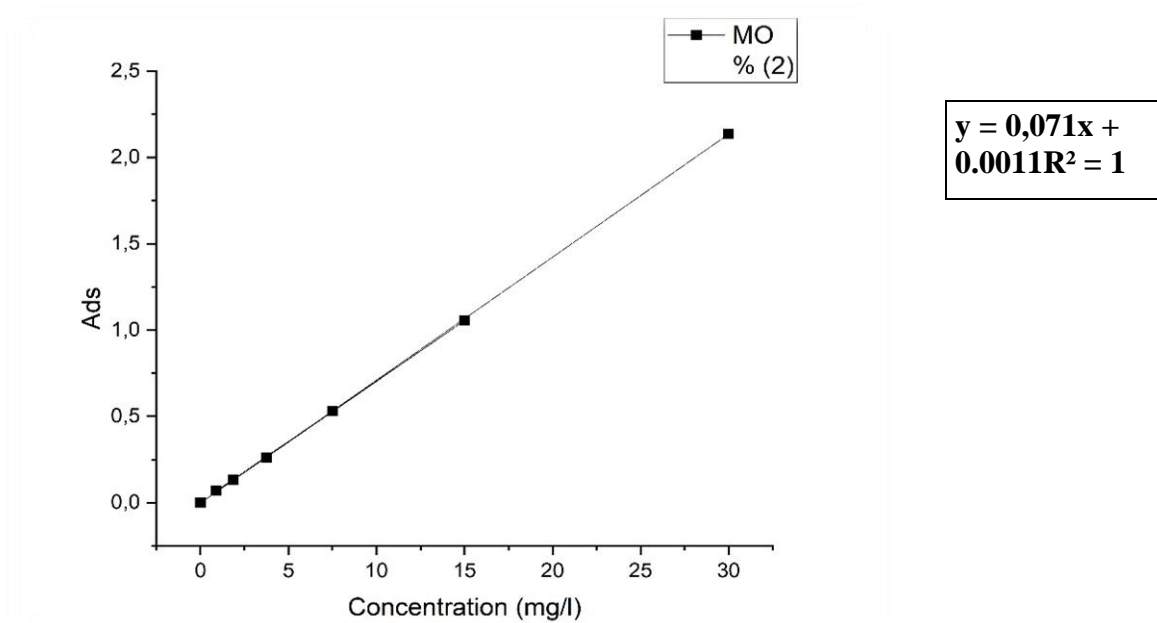
Ces courbes d'étalonnage permettent ensuite de connaitre la concentration inconnue, l'absorbance des colorants ou polluants et le coefficient de corrélation  $R^2$



**Figure III-6 : Solutions filles BM et MO après prélèvements**

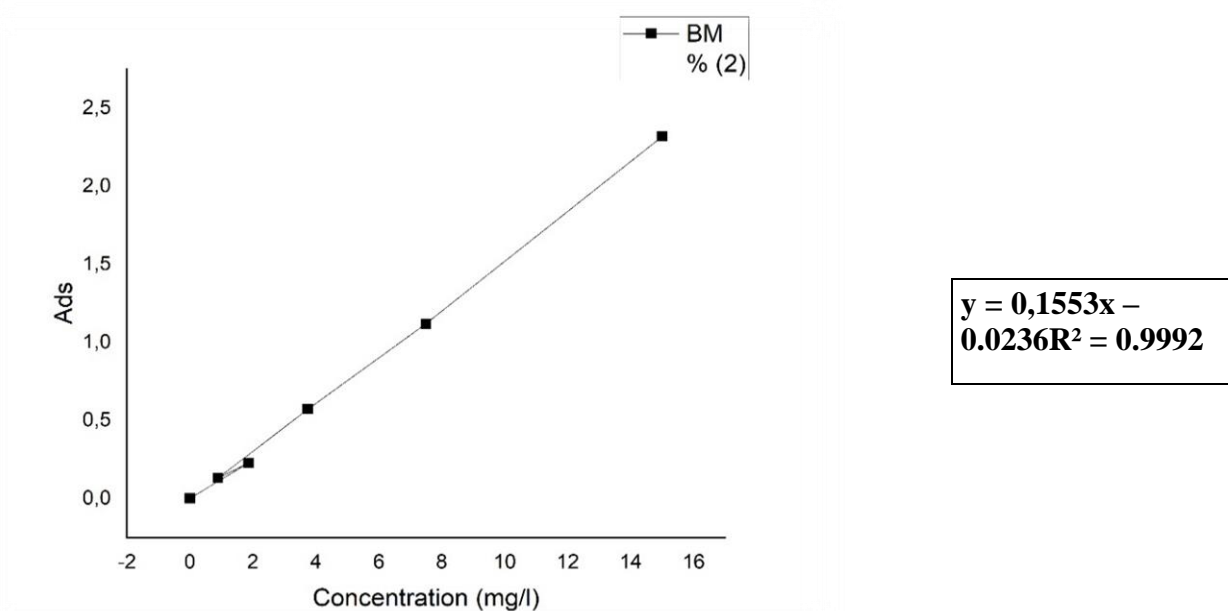
**Tableau III-3 : Valeur de l'absorbance**

<b>Méthyle Orange</b>							
C0 (mg/L)	0	30	15	7.5	3.5	1.87	0.9
Abs	0	2,135	1,055	0,531	0,263	0,131	0,07
<b>Bleu de méthylène</b>							
C0 (mg/L)	0	30	15	7.5	3.5	1.87	0.9
Abs	0	2,318	1,118	0,57	0,227	0,131	2,318



**Figure III-7 :** Courbe d'étalonnage Méthyle orange (30mg/l)

L'équation de la droite donnant l'absorbance **A** en fonction de la concentration du méthyle orange est :  $A=0.071C$ , avec un coefficient de régression  $R^2=1$  ce qui peut être considéré comme un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du méthyle orange.



**Figure III-8 :** Courbe d'étalonnage Bleu de méthylène (30mg/l)

Quant au bleu de méthylène, la droite de l'absorbance **A** en fonction de la concentration est  **$A=0.1553C$** , avec un coefficient de régression  **$R^2=0.9992$**  ce qui peut être considéré comme un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du bleu de méthylène.



# Chapitre IV :

## Résultat et discussion

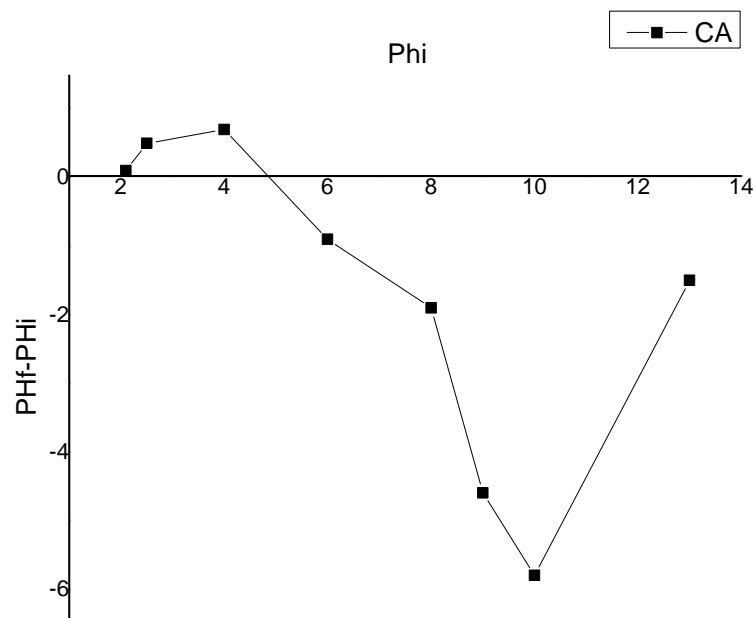
## IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les Caractéristiques de notre échantillon charbon actif et les résultats de l'adsorption du Bleu de Méthylène et l'Orange de Méthyle, dans un milieu aqueux. On commence par l'étude de certains paramètres tels que : le temps de contact, la concentration initiale en adsorbat, température puis l'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux cinétiques d'adsorption et des isothermes, l'étude thermodynamique sur l'équilibre d'adsorption.

## IV.2 Caractérisation du charbon actif:

### IV.2.1 PH de point de charge nulle (PZC)

La figure ci-dessous montre la courbe de la dérive de pH du charbon actif.



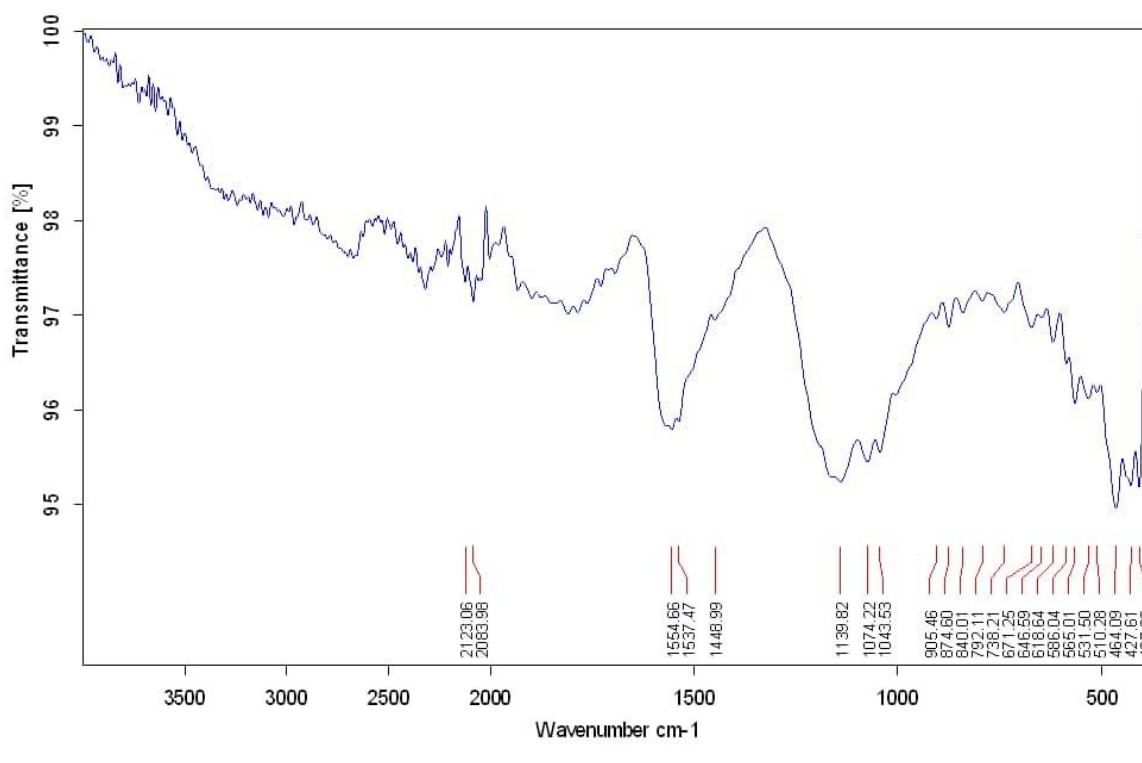
**Figure IV-1:**Déterminant de PZC du charbon actif

On déduit à partir de cette **figure IV-1**

- Le PZC du charbon actif est :  $\text{pH} = 5$
- La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieure à la valeur de  $\text{pH-PZC}$ .
- La charge globale de la surface est négative lorsque les pH des solutions sont Supérieurs à la valeur de  $\text{pH-PZC}$ .

### IV.2.2 Analyse par FTIR

Les spectres IRTF de notre échantillon préparé charbon actif nous renseigne sur l'état vibrationnel des groupements fonctionnels en surface du matériau étudié et donne les informations suivantes :



**Figure IV-2:** Spectres FTIR Du charbon actif

- ❖ La bande située entre 2083,98 et 2123,06 correspond aux vibrations d'élongation de groupements  $C\equiv C$
- ❖ Une autre bande située à 1554,56  $cm^{-1}$  associées au mouvement d'élongation de la liaison  $C=C$  indiquant la présence d'un cycle aromatique.
- ❖ A 1043,53  $cm^{-1}$  nous observons un pic en relation avec le mouvement d'élongation de  $C-O$  caractéristique d'une structure époxyde ou des éthers aromatique.
- ❖ Les bandes à 407 à 905,46 sont dues aux vibrations de déformation des  $C-H$  dans les dérivés benzéniques.

### IV.3 Cinétique de l'adsorption des colorants BM et MO sur le charbon actif

L'étude cinétique a été faite pour la détermination du temps de contact à laquelle l'élimination de nos deux polluants (Bleu de méthylène et le Méthyle orange) atteignant leurs maximales (le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption).

### IV.3 .1 Protocole de l'étude cinétique

- Pour cela, nous avons pris un volume de 400ml de la solution mère (30mg/l) pour les deux colorants que nous ajouterons 400mg de charbon actif pesé à l'aide d'une balance. Versée dans un bécher, ensuite cette dernière est mise sous agitation magnétique à température ambiante pendant 240min tout en faisant un prélèvement chaque 5min. La solution ainsi prélevée est versée dans un tube à essai bien numéroté en fonction du temps (t) de prélèvement (t).
- La phase solide et la phase liquide sont séparées par centrifugation.
- On a mesuré l'absorbance de la solution pour des différents temps à l'aide d'un spectromètre UV-visible
- Le Bleu de méthylène est analysé à une longueur d'onde  $\lambda=665\text{nm}$  et pour le méthyle orange la longueur d'onde  $\lambda=547\text{nm}$ .

La quantité absorbée est calculé par l'équation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)v}{m}$$

Avec :

-**Q**: Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en mg/g.

-**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale en mg/l.

-**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre en mg/l.

-**V** : Volume de la solution en L.

-**m** : Masse de l'adsorbat en g.

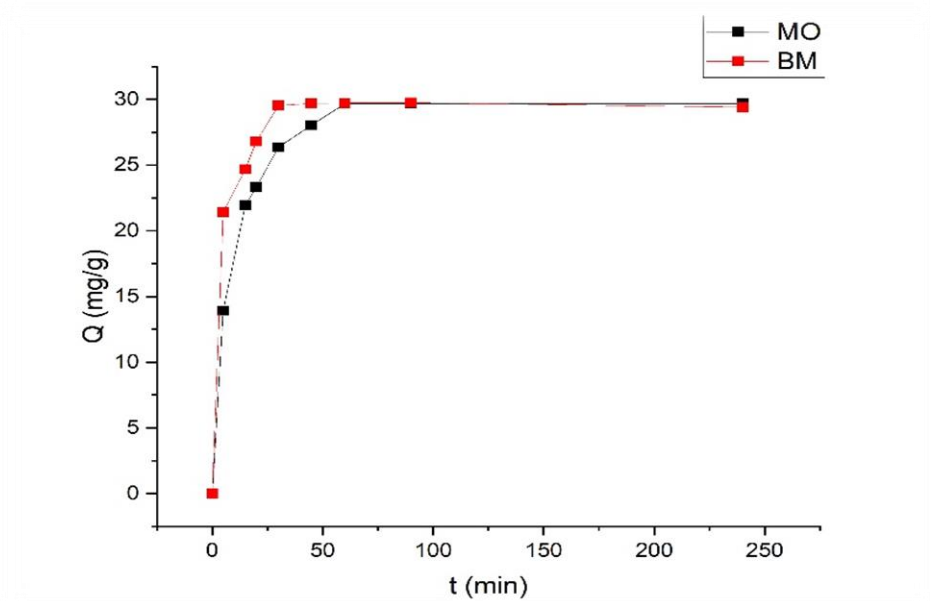
Le pourcentage de la quantité de colorant adsorbée est calculé comme suit :

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_r) * 100}{C_0}$$

Les résultats obtenus ont été utilisés pour déterminer le temps d'équilibre et par la suite pour déduire le modèle de la cinétique d'adsorption (pseudo-premier et pseudo second ordre).

### IV.3.1 Effet du temps de contact

L'étude de l'évolution de la quantité absorbée en fonction du temps  $Q=f(t)$  permet de connaître le temps d'équilibre. Ce temps correspondant à la saturation.



**Figure IV-3 :** Courbe de l'adsorption cinétique de **BM** et **MO**

Les courbes sont classées en deux parties :

Première partie : environ 15min de temps de contact, on a (89,39% pour BM et 73,06% pour MO).

Deuxième partie : à une demi-heure pour BM, on a (98,53% de BM) et au bout d'une heure pour MO, on a (98,92% de MO)

Les résultats obtenus (**Figure IV-3**) nous montrent que, dans les premières minutes correspondant à la première partie, la cinétique d'adsorption est très rapide, ce qui explique la grande disponibilité des sites actifs sur la surface du Charbon actif (l'adsorbant). Après la cinétique d'adsorption devient très lente (deuxième partie) à cause de la saturation de sites actifs sur la surface du charbon actif. L'équilibre d'adsorption est atteint après environ 60 min pour MO et environ 30min pour BM d'adsorption

#### IV.4 Modélisation de la cinétique de l'adsorption des colorants BM et MO sur le charbon actif

Dans cette partie, nous avons utilisé les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre, afin de vérifier les modèles des courbes cinétiques applicable à notre travail expérimental.

##### a. Modèle du pseudo premier ordre (PPO):

Elle est représentée par l'équation :

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

**k<sub>1</sub>** : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>).

**q<sub>e</sub>** : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

**q<sub>t</sub>** : quantité d'adsorption au temps t (mg/ g).

L'intégration de l'équation précédente pour les conditions aux limites : q = 0 à t = 0 donne :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

##### b. Modèle du pseudo second ordre (PSO) :

Elle est représentée par :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2((q_e - q_t)^2)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e K_2 t$$

**K<sub>2</sub>** : la constant de vitesse de pseudo-seconde ordre (mg. g<sup>-1</sup> -min<sup>-1</sup>)

L'intégration de l'équation précédente pour les conditions aux limites : q = 0 à t = 0 donne :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

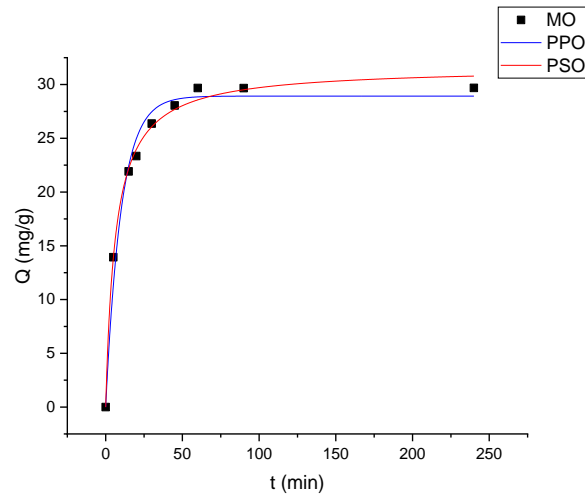


Figure IV-4: Modélisation cinétique d'adsorption du MO sur charbon actif

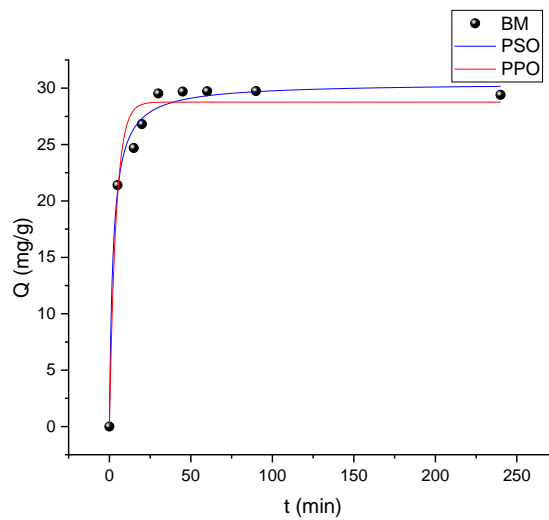


Figure IV-5: Modélisation cinétique d'adsorption du MO sur charbon actif

Tableaux IV-1 : Valeurs du paramètre des deux modèles cinétiques

Colorant	Modèle					
	Premier ordre			Deuxième ordre		
	Qmax	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Qmax	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
BM	28,7671	0,24666	0,97064	30,4484	0,01429	0,99037
MO	28,9251	0,09944	0,98105	31,6044	0,00497	0,99541

D'après ces résultats du tableau **IV-1**, on observe que les coefficients de corrélation relative au modèle du second ordre sont très proches de 1, cela confirme la validité de ce modèle. Ce modèle est favorable pour l'adsorption du BM et MO.

### **IV.5 Isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont essentielles pour comprendre le mécanisme d'adsorption. En général, ils fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants et permettent également de déterminer le mode d'adsorption, qu'il soit en monocouche ou en multicouches

#### **IV.5.1 Protocole de l'étude isothermique**

- Nous avons préparé plusieurs solutions de concentration différentes (400mg/l, 300mg/l, 200mg/l, 100mg/l, 50mg/l, 20mg/l, 10mg/l, et 5mg/l) dont on verse un volume de 50ml de chaque solution dans huit (8) Béchers de 50ml étiqués par la concentration de chaque solution
- On a versé dans chaque Bécher 50mg de charbon actif
- Enfin, ces solutions sont chauffées sous différentes températures (**20°C**, **35°C**, et **50°C**), suivie d'une agitation avec un barreau magnétique sur un agitateur magnétique pendant 250min.

Pour chaque température, la préparation est refaite.

Après on a filtré les prélèvements effectués des solutions et analysée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible.

Les résultats trouvés de cette étude, ont été utilisés pour tracer courbes d'isothermes d'adsorption, effet de la concentration initiale, vérifier la validité des modèles de Langmuir, Freundlich et DR, et étudier la thermodynamique



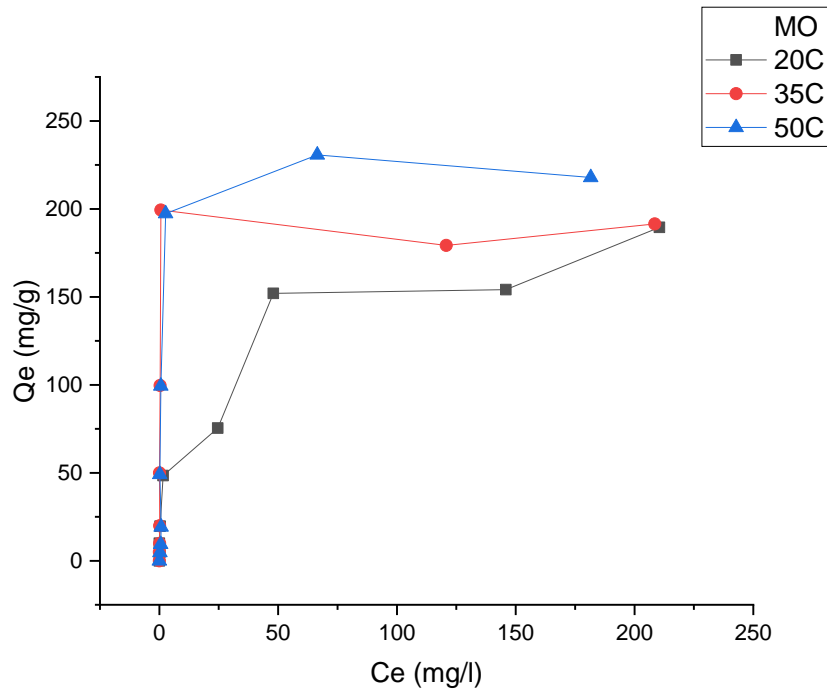


Figure IV-6 : Isotherme d'adsorption du MO sur charbon actif

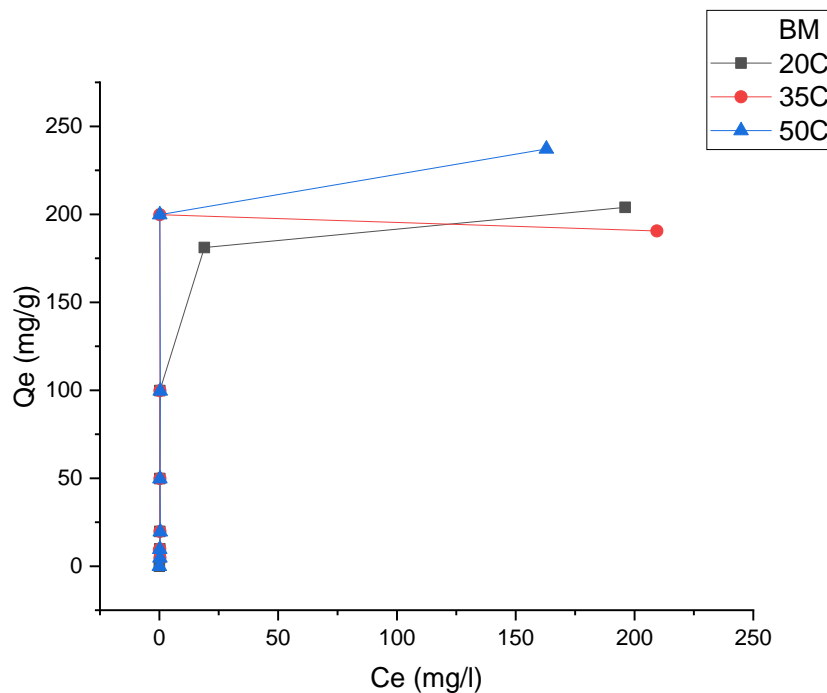
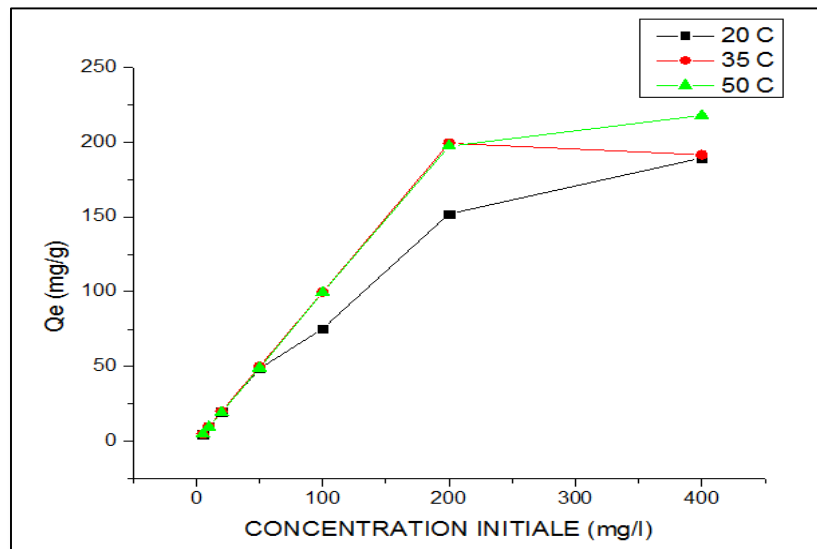


Figure IV-7 : Isotherme d'adsorption du BM sur charbon actif

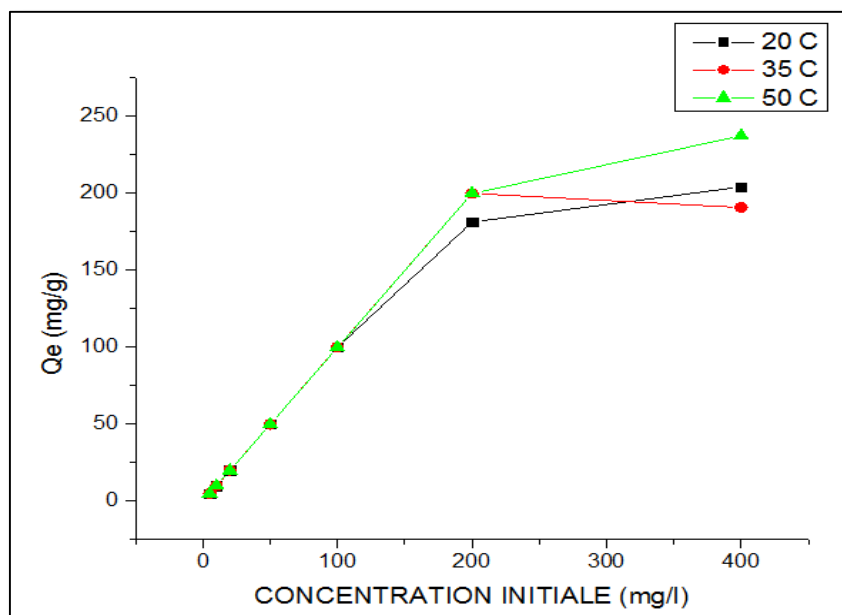
Selon la classification de Giles les courbes obtenus montrent que les isothermes d'adsorption des colorants sur notre charbon actif sont : de type L et H avec MO et BM.

**IV.5.2 Effet de la concentration initiale.**

Pour étudier les effets de la concentration initiale du BM et MO sur la capacité d'adsorption de charbon actif aux différentes températures, le processus a été réalisé avec une concentration initiale de BM et MO comprise entre 5 à 400mg/l a température de



**Figure IV-8** Effet de la concentration initiale du **BM** sur la capacité d'adsorption



**Figure IV-9** : Effet de la concentration initiale du **MO** sur la capacité d'adsorption

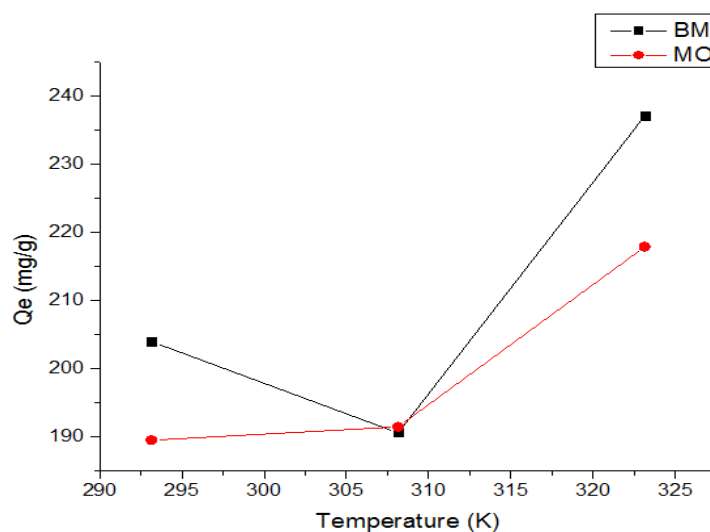
Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale du colorant. Cela s'explique, À des concentrations plus faibles, toutes les molécules de BM ou MO présentes dans le milieu d'adsorption peuvent interagir avec les sites de liaison sur la surface de l'adsorbant. Ainsi, les quantités d'adsorption plus élevés ont été obtenues par des

concentrations initiales plus élevées, les quantités d'adsorption plus faibles ont été obtenues en raison de la saturation des sites actifs.

Cette augmentation est attribuée au rapport entre les sites actifs disponibles et le nombre initial de molécules des adsorbats.

### IV.5.3 Effet de la température

L'effet de la température est un paramètre majeur à considérer dans les études d'adsorption, car le processus implique un transfert de chaleur entre une phase liquide et une phase solide, qui peut être exothermique ou endothermique



**Figure IV-10** Effet de la température sur l'adsorption du BM et MO ( $C_0=400\text{m/g}$ ;  $t=240\text{min}$ ). D'après le graphe, nous remarquons que la plus grande quantité de BM et de MO adsorbée par le charbon actif est à  $50^\circ\text{C}$ . On constate une diminution de la capacité d'adsorption pour le BM à  $35^\circ\text{C}$ , tandis que pour le MO, les capacités d'adsorption sont presque identiques à  $20^\circ\text{C}$  et  $35^\circ\text{C}$ . Ce qui nous amène à dire que l'adsorption est favorisée à des températures élevées, probablement due à l'endothermicité de l'adsorption

## IV.6 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.

### 1. Modèle de Langmuir

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :  $e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$

### 2. Modèle de Freundlich :

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :  $Q_e = K_f C_e^{1/n-1}$ .

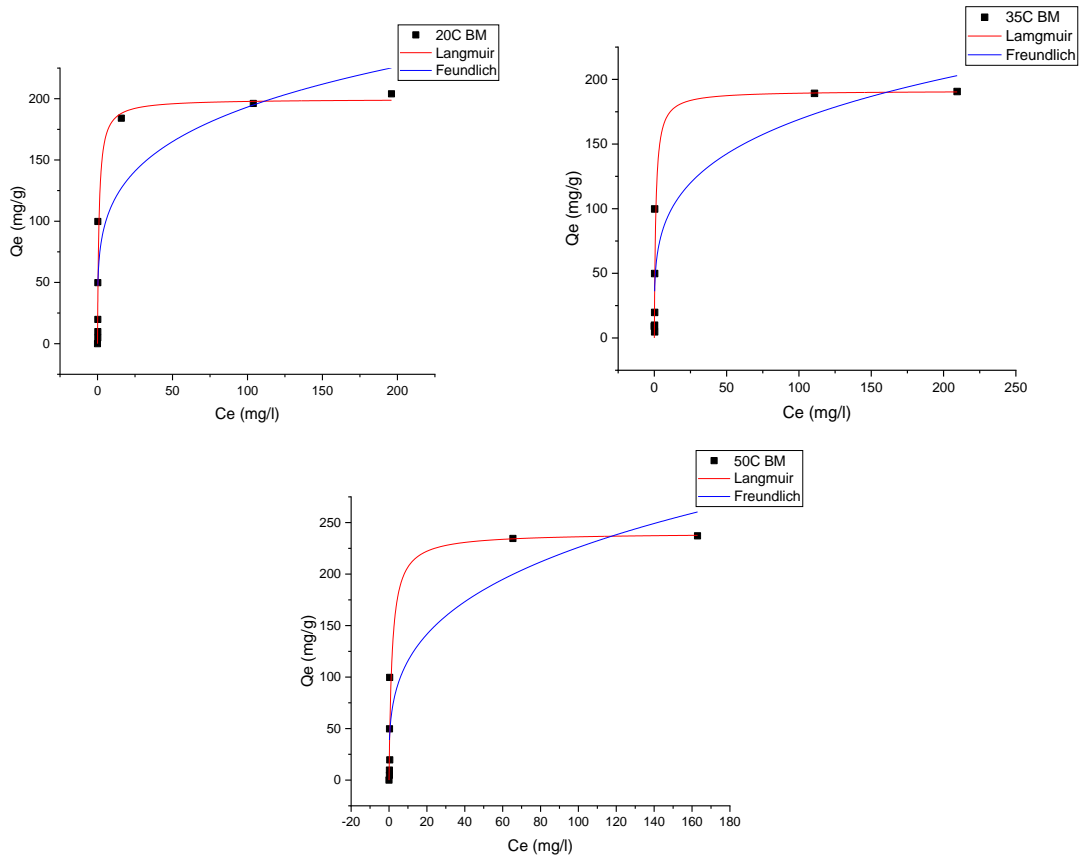


Figure IV-11 : Modélisation Isothermes de l'adsorption du BM sur charbon actif

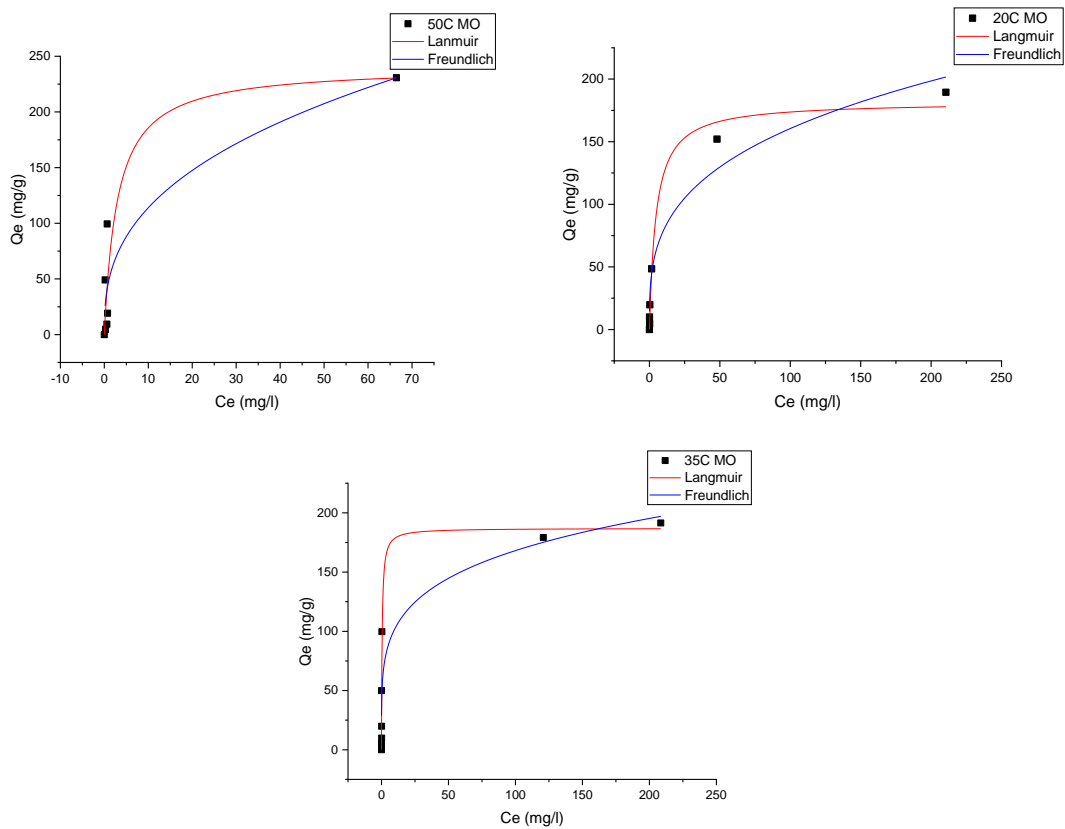


Figure IV-12: Modélisation Isothermes de l'adsorption du MO sur charbon actif

**Tableau IV-2** : Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir et Freundlich du BM

Temperature T (°C)	Isothermes de BM					
	Langmuir			Freundlich		
	Q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/nf	R <sup>2</sup>
20	199,74	1,0098	0,886	67,654	0,2278	0,770
35	191,26	0,9757	0,839	54,069	0,2475	0,803
50	240	0,6241	0,915	59,327	0,2904	0,855

**Tableau IV-3** : Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir et Freundlich du MO

Temperature T (°C)	Isotherms de MO					
	Langmuir			Freundlich		
	Q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/nf	R <sup>2</sup>
20	181,849	0,213	0,984	39,1225	0,306	0,953
35	186,993	0,213	0,984	62,2058	0,216	0,852
50	240,794	0,336	0,814	48,341	0,372	0,797

D'après les résultats obtenus des deux modèles, on constate que l'isotherme de Langmuir décrit mieux les phénomènes du Bleu de méthylène et du Méthyle orange sur le charbon actif (CA). Cela suggère que l'adsorption des colorants sur la surface du charbon actif (CA) est une adsorption monocouche.

### 3. Modèle de DR (Dubinin-Radushkevick)

Ce modèle est utilisé pour représenter l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant à travers l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln Q_{\max} - \beta \epsilon^2$$

Avec :

**Q<sub>e</sub>** : quantité adsorbée (mol/g)

**β** : constante reliée à l'énergie d'adsorption (mol<sup>2</sup> /j<sup>2</sup>)

**Q<sub>max</sub>**: capacité de saturation théorique (mol/g)

**ε**: potentiel (kJ/mol)

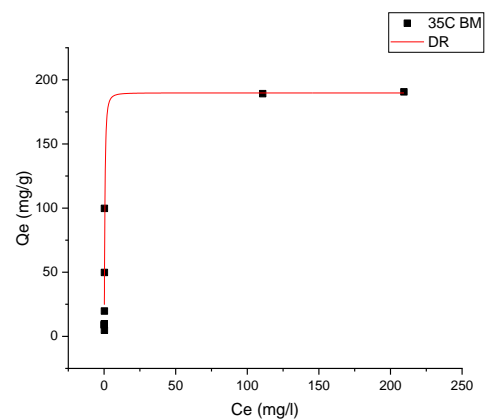
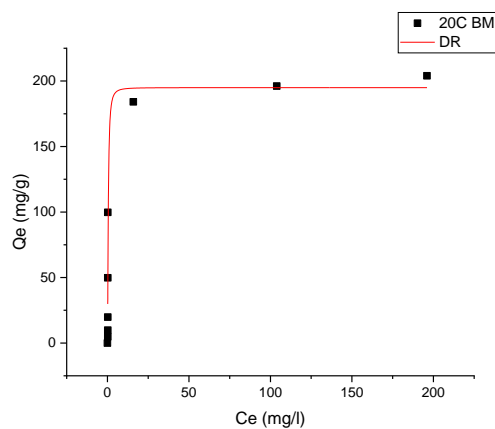
$$\epsilon = RT \ln ( 1 + (1/C_e) )$$

**R** : constante de gaz (8,314 J/mol. K)

**T** : température absolue (k)

Alors :

$$E = 1\sqrt{2\beta}$$



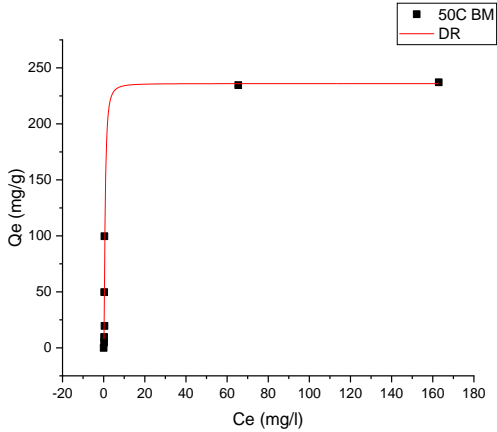


Figure IV-13: Isotherme d'adsorption du BM sur le charbon actif selon modèle de DR.

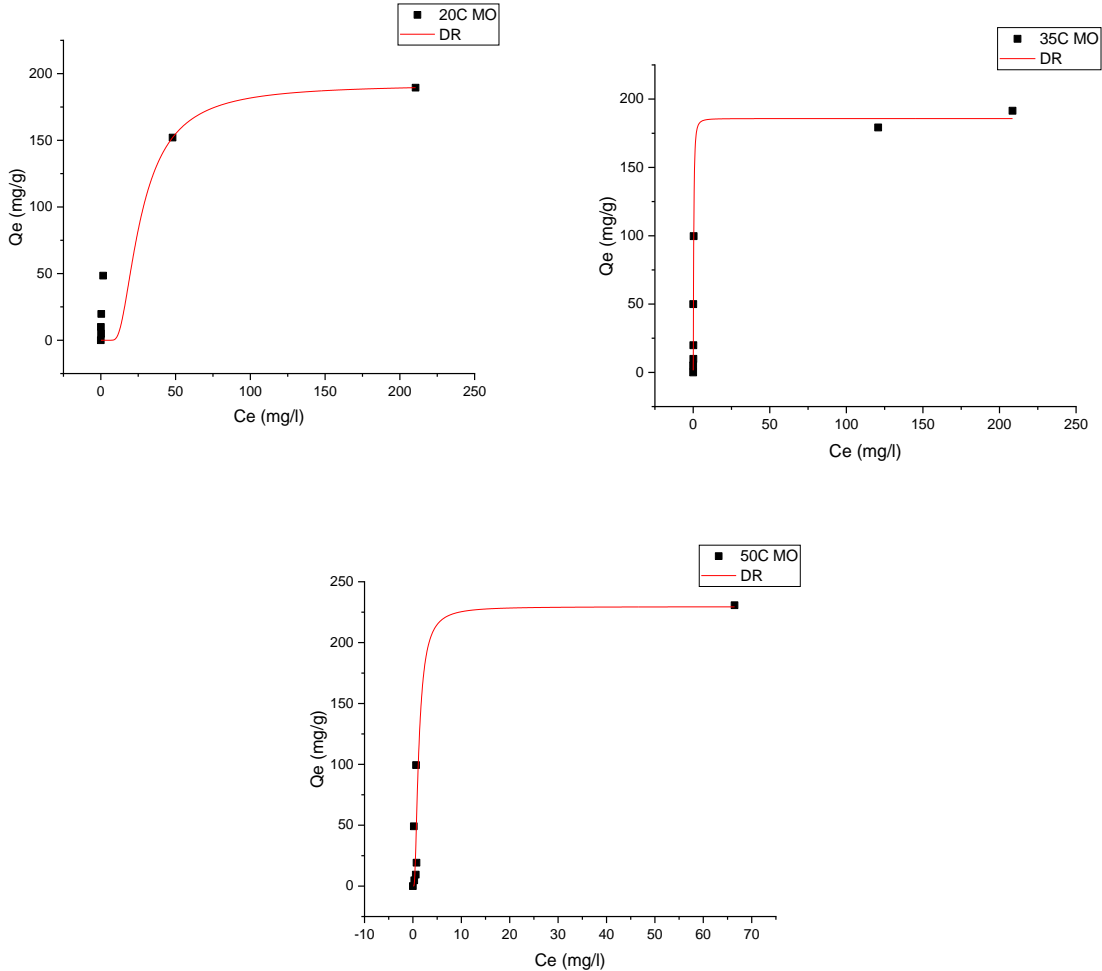


Figure IV-14: Isotherme d'adsorption du MO sur le charbon actif selon modèle de DR.

Le tableau ci-dessous présente les différentes valeurs des paramètres du modèle **DR**

**Tableau IV-4.:** Valeurs des paramètres du modèle de **DR**.

Température T (°C)	Isothermes de MO				Isothermes de BM			
	DR (Dubinin-Radushkevick)				DR (Dubinin-Radushkevick)			
	Q <sub>max</sub> (mg/g)	ε	R <sup>2</sup>	E (kJ/mol)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	ε	R <sup>2</sup>	E (kJ/mol)
20	191,839	0.546	0,905	0,957	194,9	0,574	0,884	0,933
35	185,734	0,369	0,941	0.116	189,8	0,624	0,840	0,895
50	229,495	1,990	0,779	0.501	235,9	0,880	0,925	0,315

L'énergie libre moyenne, représentée par E, a été évaluée. Ce paramètre est utilisé pour prédire le type d'adsorption. Puisque la valeur de l'énergie libre moyenne est inférieure à 8 kJ/mol, cela indique une physisorption.

### IV.7 Etude Thermodynamique

L'étude de cette partie est faite sur une concentration de 400mg.l parmi les solutions qu'on a étudié dans l'Isotherme d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques, énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), variation d'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) et variation d'entropie ( $\Delta S^0$ ), ont été calculés pour évaluer la nature du processus d'adsorption.  $\Delta G^0$  peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = -\ln RTKd$$



Avec :

**K** : Constante d'équilibre thermodynamique

**T(k)** : Température

**R** : Constante universelle des gaz parfaits (8,32 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

La relation entre  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  est exprimé par les équations suivantes :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

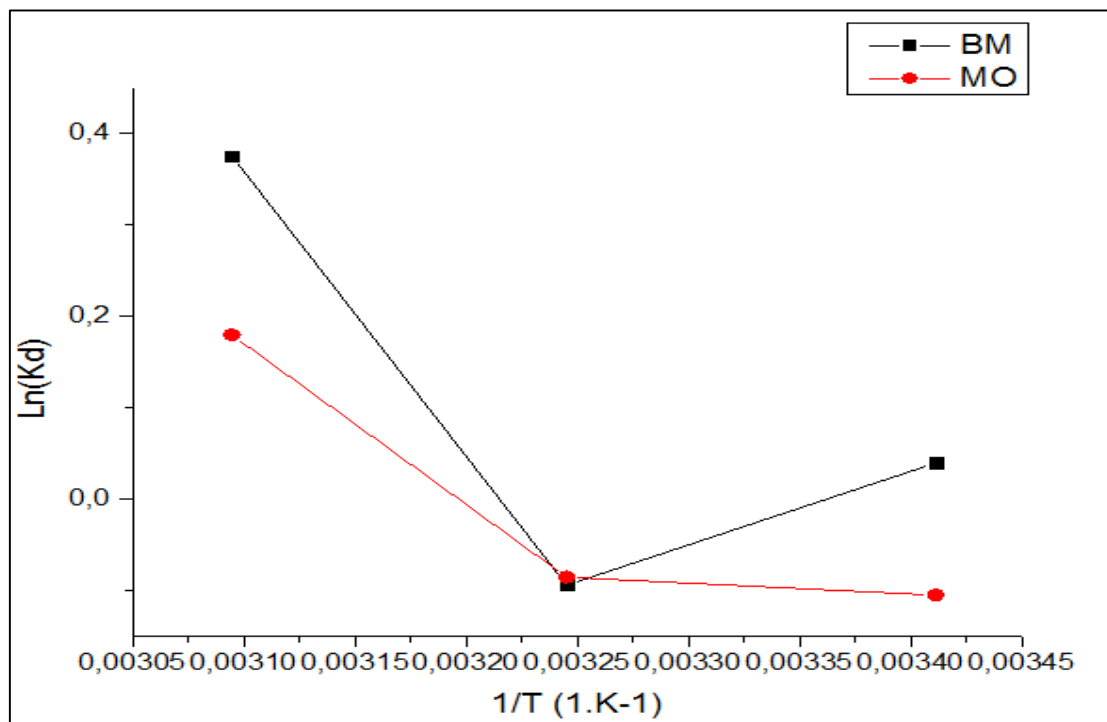
$$\ln(Kd) = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{T}$$

Avec :

$\Delta H^0$  : variation d'enthalpie (kJ mol<sup>-1</sup>)

$\Delta S^0$  : variation de l'entropie (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

$\Delta G^0$  : énergie libre de Gibbs (kJ mol<sup>-1</sup>)



**Figure IV-15** : Les courbes thermodynamiques du BM et MO (Ci=400mg/l, m(CA)=50mg)

**Tableau IV-5** : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM et MO sur le charbon actif.

	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )			$R^2$
			293,15 K	308,15 K	323,15 K	
<b>BM</b>	28,7091584	8559,23669	143,146906	-287,49047	-718,127846	0,453
<b>MO</b>	23,9107648	7365,98878	356,54808	-2,11339232	-360,774864	0,55672

La valeur positive de  $\Delta H^\circ$  confirme la nature endothermique de l'adsorption du BM et MO sur le charbon actif et la valeur positive de  $\Delta S^\circ$  reflète l'affinité du charbon actif et montre le caractère aléatoire de plus en plus à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption.

On note aussi que l'augmentation de la température est accompagnée d'une diminution des valeurs de l'énergie libre, ce qui permet la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbants.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la recherche en traitement des eaux, en mettant l'accent sur l'optimisation du procédé d'adsorption pour éliminer les polluants chimiques présents dans les eaux polluées.

Ce travail porte sur la fabrication de charbon actif et son utilisation dans des processus d'adsorption.

On a déterminé les caractéristiques de notre échantillon charbon actif a savoir :

- Les points de charge nulle PZC qui est 5
- La spectroscopie infrarouge IR montre qu'il y a des groupements C=C indiquant la présence d'un cycle aromatique, C-O caractéristique d'une structure époxyde ou des éthers aromatique et C- H dans les dérivés benzéniques.

L'analyse cinétique a révélé que l'adsorption est rapide au début de processus d'adsorption qui est **89,39%** pour BM et **73,06%** pour MO, une demi-heure pour BM qui est **98,53%** après 1heure pour MO qui est **98,92%** devient plus lent à cause de la saturation de la surface de l'adsorbant. Le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description les deux colorants de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

### ❖ Isotherme d'adsorption

- La fixation des colorants sur le CA suit le modèle de Langmuir, suggérant que l'adsorption des colorants sur la surface du CA est une adsorption monocouche.
- Étant donné que l'énergie libre moyenne est en dessous de 8 kJ/mol, cela signifie qu'il y a une prédominance de physisorption.

### ❖ Etude thermodynamique

Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  reflètent l'affinité du charbon actif et montrent un caractère de plus en plus aléatoire à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption. Les valeurs positives de  $\Delta H$  pour le BM et le MO indiquent que la réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat est endothermique.

## Références bibliographiques

- [1] BOUMESRANE Amir et BOUNOUR Omar, Élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (TiO<sub>2</sub>/UV), Mémoire Master de l'université KASDI MERBAH OUARGLA, 2015
- [2] "Polluant Chimique : Définition et Explications." AquaPortail. [www.aquaportail.com/definition-10713-polluant-chimique.html](http://www.aquaportail.com/definition-10713-polluant-chimique.html). [En ligne] Définition et Explications." AquaPortail,
- [3] P. Atheba, D. Robert, A. Trokourey, D. Bamba, J.V Weber, "Design and study of a cost effective solar photoreactor for pesticide removal from water," *Water Sci, Technol*, 60: 2187-93 , (2009).
- [4] KHOUALDI Azzedinne, MEDJANI AbdAlbasset, Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile. 2017
- [5] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013
- [6] Bounour, I. (2009). Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain. Mémoire d'ingénieur d'état. École nationale supérieure polytechnique, 3.
- [7] Guettari S. Benkhatou K. Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les Procèdes D'oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf-, 2013/2014.
- [8] Hammami, S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. s.l. : (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée)., (2008)
- [9] Bengrine A. Dépollution des eaux usées sur un support naturel ChitosaneBentonite, Mémoire de Magistère, Université Abou BekrBelkaid – Tlemcen, 2011.
- [10] Zhao, H., Xu, S.H., Zhong, J.B., Bao, X.H. (2004). Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO<sub>2</sub> suspension systems, *Catal Today*, 93-5, 857-861.
- [11] Ollis, D. F., Pelizzetti, E. et Serpone, N. (1989). *Photolysis Fundamentals and Applications*, eds. John. Wiley and sons (Toronto, Canada), Chapter 18, 603-637.
- [12] Montgomery, Y, J, M. (1985). *Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs*, Ed. Wiley J & Sons, New York
- [13] Ferro-Garcia, M, A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Moreno-Castilla, C. (1998). Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions, *Langmuir*, 14 pp. 1880-1886.
- [14] Lamri N. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université MentouriConstantine, 02/12/2010.
- [15] Reffas A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine-, 5/12/2010.
- [16] Errais, E. 2011, Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en Géochimie de l'environnement, Université de Strasbourg.
- [17] BENDOU S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université M'hamedBougara-Boumerdes-, 12/2009.
- [18]. BOUGDAH, N., *Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite*. 2007.
- [19]. Abid, A. and B.J.M.M. Guirida, Université de Ouargla, *Étude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium)*. 2011: p. 7-9.
- [20]. Kania, N., *Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau*. 2010, Artois.

## Références bibliographiques

- [21]. De Boer, J. and J.J.P. Custers, *Adsorption by van der Waals forces and surface structure*. 1937. **4**(10): p. 1017-1024.
- [22]. Hernández-Abreu, A., et al., *Effective adsorption of the endocrine disruptor compound bisphenol a from water on surface-modified carbon materials*.2021. **552**: p. 149513.
- [23]. Nadir.B, *Mémoire master, Enlèvement D'un Colorant Cationique A Partir De Solutions Aqueuses Par Un Matériau Sorbant Non Conventionnel Et A Faible Cout*. 2018.
- [24]. Mouton-Chazel, V., *Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation*. 1994, Montpellier 2.
- [25]. ZEID, M.S., A. BEN SACI, and A. DIF, *Etude thermodynamique et cinétique de l'adsorption de quelques colorants sur charbon actif*. Université KASDI-MERBAH Ouargla.
- [26]. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/thermodynamique-chimique/ladsorption-> and et-l-environnement.
- [27]. Mejda, B., *Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires*.
- [28]. Abdallah, A., M. Bouguerra, and Z.E. Sfaksi, *Elimination du chrome hexavalent Par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de liège*. 2019, Université de Jijel.
- [29]. R. Calvet. Le sol, p.e.f., constitution et structure, phénomènes aux and t.l. interfaces, Editions France Agricole, pp 318., 2003.
- [30]. Bois, L., et al., *Experimental study of chromium adsorption on minerals in the presence of phthalic and humic acids*.2003. **19**(4): p. 263-273.
- [31]. Khedda, A. and K.J.m.d.M. Maziri, université Djilali Bounaama de Khemis-Miliana, *Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de Bleu de Méthylène sur les nanotubes d'halloysites*. 2019.
- [32]. Nabila, S.J.O.U.K.M.O., *Valorisation des déchets agro-alimentaires (cas des coquilles de noix et grains d'olive)[Mémoire de Master]*. 2019.
- [33]. Joseph, O., *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués*. 2009, INSA LYON.
- [34]. Ho, Y.-S. and G.J.C.e.j. McKay, *Sorption of dye from aqueous solution by peat*. 1998. **70**(2): p. 115-124.
- [35]. Deniz, F. and S.D.J.D. Saygideger, *Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf*. 2011. **268**(1-3): p. 6-11.
- [36]. Giles, H., R. Smith, and J.J.E.j.o.c.i. Martin, *Platelet glycoprotein IIb-IIIa and size are increased in acute myocardial infarction*.1994. **24**(1): p. 69-72.
- [37]. Louragini, D., *Élimination du cuivre en solution par la sciure de bois*. 2016, École de technologie supérieure.
- [38]. Belmouden, M., A. Assabbane, and Y.A.J.J.o.E.M. Ichou, *Adsorption characteristics of a phenoxy acetic acid herbicide on activated carbon*.2000. **2**(3): p. 257-260.
- [39]. Dada, A., et al., *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk*.2012. **3**(1): p. 38-45.
- [40]. Dermel,S, M.D., *Adsorption Du Colorant Rouge Sandocryl Par Les Déchets De Phosphates Algeriens Beige Et Noir*. 2013.
- [41]. Moreau, S.J.C.S.C., *L'adsorption et l'environnement*. 2003.
- [42]. Benamraoui, F., *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. 2018.
- [43]. Desjardins, R., *Le traitement des eaux*. 1997: Presses inter Polytechnique.
- [44]. Jinyan, L.J.E.D.G.D.E.E.D.F.E., *Etude comparative sur les charbons actifs*.2005.