

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا للعلوم البحر وتهيئة الساحل
École Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



Mémoire

En vue de l'obtention du grade de Master en sciences de la mer

Option : Environnement

Thème :

**Etude comparative de la décoloration des eaux
au moyen de charbon actif préparé à base de
noyau d'olive et la diatomite naturelle**

Présenté par :

Mme. RABHI Fatima

Soutenu le 20/10/2014 devant le jury suivant :

Mr. M. BOULAHIDID	Professeur	(ENSSMAL)	Président
Melle. N. AIT AMEUR	Maître de conférences A	(ENSSMAL)	Examinatrice
Mr. M. DRICHE	Maître de conférences B	(ENSSMAL)	Examineur
Mme. S. HAMDI	Maître de conférences A	(ENSSMAL)	Promotrice

Promotion : 2013/2014

ملخص

من خلال هذ العمل، قمنا بدراسة خصائص امتزاز أزرق الميثلان على الفحم النشيط، وهذا بتغيير كمية الفحم النشيط، زمن الالتقاء (التفاعل) ودرجة حرارة المحلول. الإزالة القصوى لأزرق الميثلان بلغت 95,56 بالمئة عند درجة الحموضة 7 مع كمية من الفحم النشيط تقدر ب 0,2 غ. بالنسبة لامتزاز أزرق الميثلان، تم تطبيق بعض النماذج الحرارية، وأظهرت النتائج أن نموذج لانغمير هو الأمثل بالنسبة للمعطيات التجريبية بالمقارنة مع النماذج الأخرى. لقد قمنا بتقييم المعطيات التجريبية لدراسة الحركية، وأظهرت نتائج التطبيقات أن معادلات الحركة من الدرجة الثانية هي الأنسب فيما يخص عملية امتزاز أزرق الميثلان. الكلمات المفتاحية: الفحم النشيط، أزرق الميثلان، الامتزاز، الحركية.

Abstract

The adsorption characteristics of methylene bleu onto activated carbon from aqueous solution have been investigated with respect to changes adsorbent dosage, contact time and temperature of the solution.

The maximum removal of methylene bleu onto activated carbon is 95.56% at pH 7 and exposure to 0.2g of activated carbon.

For the adsorption of methylene bleu, the Langmuir isotherm model fitted the equilibrium data better than the Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models.

Experimental data are also evaluated in terms of kinetic characteristics of adsorption and it was found that the adsorption process for methylene bleu follows well pseudo-second-order kinetics.

Keywords: Activated carbon; methylene bleu; Adsorption; Kinetics.

Résumé

Les caractéristiques d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif à partir de la solution aqueuse ont été étudiées en faisant varier la quantité de l'adsorbant, le temps de contact et la température de la solution.

L'élimination maximale du bleu de méthylène sur le charbon actif a atteint 95.56% à pH 7 et avec une quantité de charbon actif de 0,2g.

Pour l'adsorption du bleu de méthylène, le modèle de Langmuir est le mieux adéquat aux données expérimentales que les modèles de Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich.

Les données expérimentales sont également évaluées en termes de cinétique et il a été constaté que le processus d'adsorption pour le bleu de méthylène est t'approprié au modèle de la cinétique du pseudo-second ordre.

Mots-clés : Charbon actif ; Bleu de méthylène ; Adsorption ; Cinétique.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À l'être le plus chère de ma vie ; ma MÈRE, je te remercie pour ta patience, ton amour et tes sacrifices...

À mon premier exemple ; mon père, merci pour ta douceur, et ton soutien et les sacrifices que tu as fait pour moi...

J'ai également une pensée très forte pour mon mari, qui m'a encouragé sans relâche, me soutenir dans les moments difficiles tout au long de ce travail ;

À mes frères et sœur chacun à son nom ;

À ma belle-famille ;

*À ma meilleure copine, À ma sœur Saliha GÜETTAF et son mari
Abderrahmane GAHLOUSE ;*

À tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie et pollution marine (LCPM2) de l'école nationale des sciences de la mer et l'aménagement du littoral, Il a été dirigé par Madame Safia HAMDI Maître de Conférences à l'école nationale des sciences de la mer et l'aménagement du littoral à qui, J'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, qu'elle m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent au professeur Mostefa BOULAHDI, professeur à l'école nationale des sciences de la mer et l'aménagement du littoral pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour nous avoir honorés de présider le jury de ce mémoire.

Ma gratitude va au docteur Nadira AITAMEUR, Maître de Conférences à l'école nationale des sciences de la mer et l'aménagement du littoral pour avoir accepté de participer à ce jury et pour son aide ainsi que ses conseils apportés.

De même je tiens à remercier le docteur DRICHE, Maître de Conférences à l'école nationale des sciences de la mer et l'aménagement du littoral, pour avoir pris part à ce jury et pour son aide ainsi que ses conseils apportés.

Sans oublier, le professeur Boualem HAMDI, Professeur et Directeur de l'école, pour les précieux conseils qu'il m'a prodigué, et de m'avoir orienté durant la réalisation de ce travail.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Table des Matières

Introduction	14
Chapitre I : Généralités	
I. Théorie d'adsorption	17
I.1 Définition	17
I.2. Types d'Adsorption.....	17
I.2.1. Adsorption physique	17
I.2.2. Adsorption chimique.....	18
I.3. Mécanisme d'adsorption.....	18
I.4. Les facteurs qui influencent l'adsorption.....	19
I.5. L'adsorption statique.....	20
I.6. Cinétique d'adsorption.....	20
I.7. Isotherme d'adsorption.....	21
I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	21
II. Les colorants	23
II.1. Définition	23
II.2. Classification des colorants.....	23
II.2.1. Classification chimique.....	23
II.2.2. Classification tinctoriale.....	24
II.3. Bleu de méthylène.....	25
II.3.1. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	26
II.4. Impact des colorants sur l'environnement.....	26
II.4.1. Les dangers évidents.....	27
II.4.2. Les dangers à long terme.....	27
III. Charbon actif	27
III.1. Définition.....	27
III.2. Procèdes de fabrication du charbon actif	27
III.2.1. Carbonisation.....	28
III.2.2. Activation.....	28
III.3. Propriétés physiques et chimiques.....	28
III.3.1. Propriétés physiques.....	28
III.3.2. Propriétés chimiques.....	29
III.4. Utilisation du charbon actif.....	30
IV. Diatomite	30
IV.1. Diatomée.....	30
IV.2. Diatomite.....	30
IV.3. Domaine d'application.....	31
IV.4. Composition chimique, pH et morphologie de la diatomite.....	32

Chapitre II : Matériel et méthodes

II.1. Matériel	34
II.1.1. Petit matériel.....	34
II.1.2. Appareillage.....	34
II.1.3. Solutions et produit utilisés	34
II.1.3.1 Echantillon de charbon actif.....	34
II.1.3.2. Colorant (bleu de méthylène)	35
II.2. Méthodes	36
II.2.1. Protocoles expérimentaux.....	36
II.2.1.1. Préparation et étalonnage de la solution de bleu de méthylène.....	36
II.2.1.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	37
II.2.1.1.2. Principe de la loi de Beer-Lambert.....	37
II.2.2. Test en Batch.....	38
II.2.3. La cinétique d'adsorption.....	38
II.2.4. Effet de la variation de la quantité de l'adsorbant.....	39
II.2.5. Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène	39
II.2.6. Modélisation de l'adsorption.....	39
II.2.6.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	39
II.2.6.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption.....	41
II.2.7. Calcul d'erreurs.....	44

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Cinétique d'adsorption	46
III.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	47
III.1.1.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	48
III.1.1.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre	48
III.2. Effet de la variation de la quantité de l'adsorption.....	50
III.3. L'Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène	51
III.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	52
III.3.1.1. Modèle de Langmuir.....	54
III.3.1.2. Modèle de Freundlich.....	56
III.3.1.3. Modèle de Temkin.....	58
III.3.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	60
Conclusion	62
Références bibliographiques	66
Annexes	71

Liste des Tableaux

N° de Tableau	Titre	Page
1	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	18
2	Différentes classes d'isothermes.	22
3	Caractéristiques physico-chimique du bleu de méthylène.	26
4	Analyse chimique et principales caractéristiques de la diatomite Algérienne	32
5	.Caractéristiques types du bleu de méthylène utilisé.	36
6	Les concentrations et les volumes prélevés.	37
7	Principaux modèles de la cinétique	40
8	Principaux modèles d'isotherme	42
9	Fonctions d'erreurs.	44
10	Valeurs expérimentales à l'équilibre de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du Bleu de méthylène par le charbon actif (CAG).	47
11	Résultats de calcul des Paramètres de cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG).	47
12	Effet de la quantité initial en charbon actif (CAG) sur l'adsorption du bleu de méthylène à T=30°C.	50
13	Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) par l'application du modèle de Langmuir et les fonctions d'erreurs.	55
14	Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur la diatomite naturelle par l'application du modèle de Langmuir et les fonctions d'erreurs.	55
15	Comparaison des résultats de la capacité maximale d'adsorption q_m (mg/g) du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) avec différents adsorbants.	56
16	Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) par l'application du modèle de Freundlich et les fonctions d'erreurs.	57

17	Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur la Diatomite naturelle par l'application du modèle de Freundlich et les fonctions des erreurs.	57
18	Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) par l'application du modèle de Temkin et les fonctions d'erreurs.	59
19	Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur la Diatomite naturelle par l'application du modèle de Temkin et les fonctions des erreurs.	59
20	Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) par l'application du modèle de Dubinin-Radushkevich et les fonctions d'erreurs.	60

Liste des Figures

N° de Figure	Titre	Page
1	les différentes classes des isothermes.	22
2	Structure chimique du bleu de méthylène.	26
3	Représentation schématique des différents types de pores de charbon actif.	29
4	Procédé de préparation du charbon actif	35
5	Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG)	46
6	Application des modèles du pseudo-second ordre de type I et du pseudo premier ordre sur la cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène par le charbon actif (CAG).	49
7	Application des modèles d'Elovich et intraparticule sur la cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène par le charbon actif (CAG).	49
8	Cinétiques théoriques et expérimentales de l'adsorption de CAG selon le modèle de pseudo-second ordre.	49
9	Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG).	51
10	Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) et la diatomite naturelle.	51
11	application des modèles d'isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif(CAG)	53
12	application des fonctions d'erreur à données expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif.	53
13	Isothermes théoriques et expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux matrices selon le modèle de Freundlich	54
14	Isothermes théoriques et expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux matrices selon le modèle de Freundlich	57
15	: Isothermes théoriques et expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux matrices selon le modèle de Temkin.	59
16	Isothermes théoriques et expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) selon le modèle de Dubinin-Radushkevich	60

Liste des Formules

N° de formule	Titre	Page
1	Calcul de la quantité adsorbée au mode statique	20
2	Calcul du rendement de fixation	20
3	Calcul de la quantité de soluté adsorbée	21
4	Calcul de la quantité adsorbée à l'équilibre.	21
5	Calcul de l'absorbance (loi de B�er lamber)	38
6	Calcul de l'absorbance (loi de B�er lamber)	38
7	Calcul de la vitesse initiale d'adsorption	48
8	Calcul du paramètre de séparation RL	55
9	l'énergie moyenne d'adsorption (E')	61

Liste des Symboles

Symbole	Définition	Dimension
1/n	Exposante de Freundlich	-
α	Coefficient d'Elovich (taux d'adsorption initial)	mg/g.min
β	Constante d'Elovich (reliée à la surface externe)	g/mg.min
ε	Potentiel de Polanyi	-
A_T	Constante d'isotherme D'équilibre de Temkin	l/mg
b_T	Constante d'isotherme de Temkin	-
B_T	Contante de Temkin relié à la chaleur d'adsorption	J/mol
C_0	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/l
C_e	Concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre	mg/l
E	Taux d'élimination	%
E'	Energie moyenne d'adsorption	KJ/mol
h	Vitesse initiale d'adsorption	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹
K	Constante de pouvoir fractionnel	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
K_{1P}	Constante de la cinétique de pseudo-premier ordre	min ⁻¹
K_{2P}	Constante de la cinétique de pseudo-second ordre	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹
K_d	Coefficient de distribution d'adsorption	l/g
K_{D-R}	Constante d'isotherme D-R liée à l'énergie d'adsorption	mol ² /KJ ²
K_f	Constante d'équilibre de Freundlich	l/g
K_L	Constante d'équilibre de Langmuir	l/mg
K_{int}	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire	mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}
m_a	Masse de l'adsorbant	g
n	Mesure de la linéarité de l'adsorption	g/l
P_m	Le nombre de paramètre du modèle de régression	-
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
q_{ei}^{cal}	Quantité adsorbée à l'équilibre obtenu à partir du modèle	mg/g
q_{ei}^{exp}	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
q_m	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
q_t	Quantité adsorbée à un temps t	mg/g
q_{mD-R}	Capacité de saturation d'isotherme	mg/g
R	Constante de gaz parfait	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
R_L	Facteur de séparation à l'équilibre	mol/mg
T	Température	°C ou K
t	Le temps de contact	min
X	masse adsorbée à l'équilibre	mg

Liste des Abréviations

Symbole	Définition
ARE	Erreur relative moyenne
CAG	Charbon actif en grains
DN	Diatomite naturelle
ERRSQ	La somme des carrés des erreurs
HYBRID	Hybrid error fonction
MPSD	marquardt's percent standard deviation
SE	Standar error

Introduction

Introduction

Plusieurs industries, telles que le textile, le cuir, l'impression, le plastique, et le cosmétique, utilisent des composés chimiques colorés naturels ou synthétiques pour la coloration de leurs produits finis (Chiou et Li, 2003). À titre d'exemple, dans la section de teinture d'une industrie textile, environ 1 000 L d'eau sont utilisés pour chaque 1 000 kg de vêtements traités, ce qui engendre des rejets caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH et des charges organiques élevées (Garget al., 2004). Le rejet dans les eaux naturelles de ces effluents fortement colorés de ces industries peut causer des dommages sévères à l'environnement (Aksu et Tezer, 2001). Les colorants peuvent notamment causer des dermatites et des irritations de la peau et certains sont cancérigènes et mutagènes pour les organismes aquatiques.

Parmi la panoplie de technologies disponibles, l'adsorption sur différents matériaux demeure une option largement utilisée étant donné sa simplicité et son coût généralement raisonnable. Les adsorbants utilisés comprennent notamment le charbon activé (Ben Taharet al. 2004), les oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes de fer, les hydroxydes d'aluminium, manganèse et une grande variété de matériaux économiques de nature organique (pelures de fruits, feuilles d'arbres, écailles de végétaux, mousse de tourbe, biomasses de moisissures, boues activées, etc.) ou inorganique (silice, cendres volantes, boues rouges d'aluminerie, argiles, hydroxydes de métaux, etc.).

Pour que l'utilisation de ces adsorbants devienne plus effective, les recherches se sont orientées vers l'étude des mécanismes régissant la fixation des molécules de colorants sur les grains (fibres) des adsorbants. Il est évident que l'interaction entre les colorants et ces adsorbants dépend du type de groupements réactifs sur la molécule du colorant, ainsi que les fonctions de surface que renferme le solide. L'étude des isothermes d'adsorption, d'une part, et la cinétique, d'autre part, permet de contrôler la conception et le dimensionnement des ouvrages assurant l'épuration des eaux usées colorées par adsorption. Le taux de transfert du colorant à partir de la solution jusqu'à l'adsorbant nécessite de savoir la nature de rétention des molécules du colorant : adsorption sur la surface ou diffusion dans les espaces internes de l'adsorbant (Ho et McKay, 1998).

Dans ce travail, nous avons essayé d'évaluer l'efficacité d'élimination des colorants présents dans les effluents des usines textiles et de la tannerie par adsorption les diatomites naturels et le charbon actif préparé à base de graines d'olives comme solide de référence, L'étude a porté sur l'élimination du bleu de méthylène et de comparer la capacité d'adsorption entre les deux matrices en fonction des différents facteurs susceptibles d'affecter le rendement de cette réaction.

Ce travail est constitué de trois parties :

Dans une première partie, nous présentons, un aperçu bibliographique sur le phénomène d'adsorption et ces différents types, sur les propriétés des colorants en générale et sur le bleu de méthylène en particulier . Nous nous sommes, attachés à mettre en évidence les propriétés physico- chimiques de charbon actif et les diatomites ainsi leurs applications.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la description des techniques utilisées et les conditions d'adsorption.

La troisième partie nous avons présentés les résultats relatifs à la cinétique et aux isothermes d'adsorption ainsi qu'à leurs modélisations.

Nous terminerons ce travail par une conclusion.

Généralités

I. Théorie d'adsorption

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux polluées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les colorants des eaux usées (Losi et al., 1994). En effet, l'adsorption des colorants sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité (Puls et al., 1994). Ajouter à cela, que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi (Weckhuysen et al., 1996). L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant.

I.1. Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide, le phénomène est général pour les surfaces. Selon Weber : « tout solide est un adsorbant potentiel » (Edeline, 1998).

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de matière de la phase aqueuse vers la surface solide dans laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier. L'énergie de liaison est matérialisée par la chaleur d'adsorption propre au système considéré (Boeglin, 2002).

Quantitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide, elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface (Gherbi, 2008). Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement (Bouziane, 2007).

I.2. Types d'Adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

I.2.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals (Errais, 2011).

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol⁻¹ au maximum. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

I.2.2. Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (20 à 100 Kcal.mol⁻¹) contre quelques (Kcal.mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée (Hemsas, 2008).

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption, le Tableau 1 présente les différences entre les deux types d'adsorption :

Tableau 1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. (Bougdah, 2007).

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Conduit tout ou plus à une monocouche

I.3. Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant peut être décrit par les étapes suivantes :

- Transfert des molécules de la couche externe d'hydratation vers l'interne ;
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;

- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.4. Les facteurs qui influencent l'adsorption

Plusieurs paramètres influents sur l'adsorption dont les plus importants sont la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

I.4.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

I.4.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber ;
- De sa structure et de la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- De sa concentration.

I.4.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

A- La surface spécifique

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant, elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant (mg/m^2). Une surface spécifique est d'autant plus grande si l'adsorbant est plus divisé.

B- La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

C- La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant

I.5. L'adsorption statique

L'adsorption statique est effectuée dans une enceinte close dans laquelle est introduit le mélange liquide ou gazeux avec l'adsorbant.

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante :

$$q_a = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) * V \quad [1]$$

Avec :

q_a : quantité adsorbée (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}) ;

V : volume de la solution (l) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.l^{-1}) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.l^{-1}).

Le rendement de fixation est donné par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad [2]$$

I.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu.

Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente.

Toutes les études d'adsorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de La nature du système étudié (Zhang, 2011).

I.7. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/l) du composé adsorbable à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Soit :

Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre est :

$$q_e = \frac{X}{m} \quad [3]$$

X : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ;

m : masse d'adsorbant (g).

En générale, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C. la Quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante (Ferhat, 2012).

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad [4]$$

Avec :

V : volume de la solution (l) ;

m : Masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/l) ;

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

I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

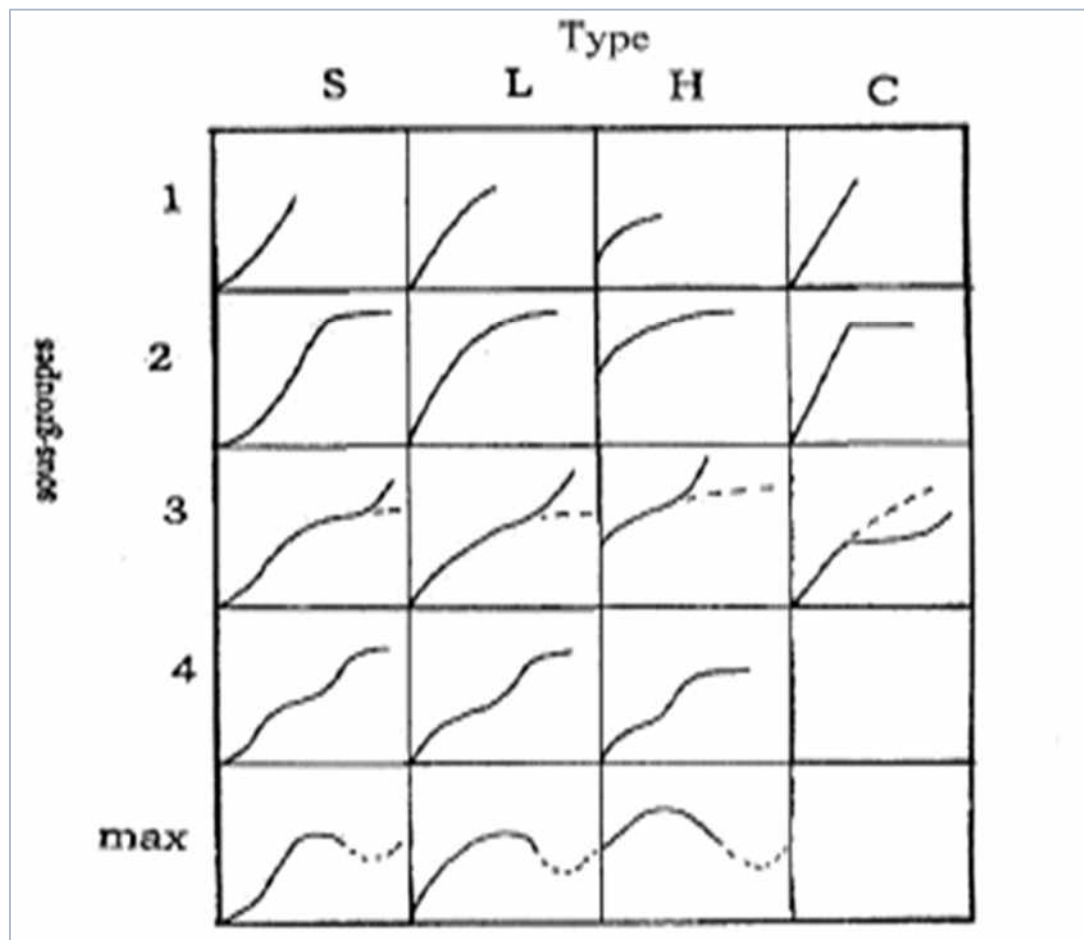
Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gazeuse, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de Freundlich, Langmuir, Temkin et Dubinin-Radushkevich.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant dont les plus importantes sont les suivantes (Babakhouya, 2010) :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence des paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

Tableau 2 : Différentes classes d'isothermes

Classe	Commentaire
Classe L	Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.
Classe S	Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
Classe H	La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.
Classe C	Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

**Figure 1** : les différentes classes des isothermes (Hamouche, 2013).

II. Les colorants

De manière générale, un colorant est un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène). Lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué. La molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées

II.1. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur, appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.

Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques ...etc.

II.2. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières, plastiques, etc.).

II.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore, on distingue :

a) Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupement chromophore $N=N$. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les mono azoïques, diazoïques et poly azoïques. Les colorants azoïques comptent plus de 1000 produits et représentent 50% de la production mondiale de colorants.

b) Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants Anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur Stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques.

Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

c) Colorants de triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils conservent une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances et leur coloration est intense. (Moumnine, 2011)

d) Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufre et oxygène du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Moumnine, 2011).

e) Colorants Phtalocyanines

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du Dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, etc.). Parmi les Phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la Phtalocyanine de cuivre.

f) Colorants au soufre

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires de structure incertaine. Le plus important est le noir 1 qui est obtenu par chauffage du 2,4-Dinitrophenol avec une solution aqueuse de polysulfure de sodium. Une forme réduite soluble du sulfure de sodium peut alors imprégner la fibre. La forme insoluble est ensuite régénérée par un courant d'air.

II.2.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome, qui détermine le type de la liaison colorant-substrat, parmi eux on cite :

a) Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants : azoïques et anthraquinoniques (shore, 2002).

b) Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (Errais, 2011).

c) Colorants de cuve

Sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

d) Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des colorants azoïques et anthraquinoniques. Ce sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain, d'aluminium ou de Fer. Ces sels sont appelés mordant. Un mordant est donc un sel métallique ou un acide avec lequel est traitée, avant la teinture, la fibre à teindre (Moumnine, 2011).

e) Colorants réactifs

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

f) Colorants développés ou azoïques insolubles

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

II.3. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne (Barka, 2004).

L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux.

C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoirs adsorbants des solides, et pour déterminer leur surface spécifique.

La formule développée du bleu de méthylène est représentée dans la figure ci-dessous :

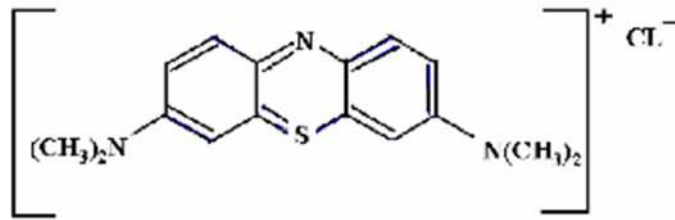


Figure 2 : Structure chimique du bleu de méthylène (goxle image).

II.3.1. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

L'ensemble des propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène est récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène (Ourti, 2013).

Caractéristique	Résultats
<ul style="list-style-type: none"> • Formule brute • Masse molaire • Température de fusion • Solubilité • Tension de vapeur 	<ul style="list-style-type: none"> • C₁₆H₁₈ClN₃S • 319.852 g/mol • Décomposition à = 180°C • 50 g /l eau à 20°C, 10 g/l à 20°C • Faible

Comme mentionné plus haut, le choix d'un traitement dépend principalement de la concentration et du débit de matière organique, mais aussi de la nature des produits organiques polluants pour les eaux industrielles.

Parmi les matériaux employés dans le cadre du traitement des eaux, le charbon actif occupe une place de choix, en raison de sa grande capacité d'adsorption pour de nombreux composés chimiques, mais son cout de production est élevé.

II.4. Impact des colorants sur l'environnement

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

II.4.1. Les dangers évidents

Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales.

En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Et aussi autres dangers comme l'eutrophisation, inhibition de la photosynthèse et sous oxygénation du milieu aquatique.

II.4.2. Les dangers à long terme

a) La persistance

Les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle (Pagga et Brown, 1986). Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

b) Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

III. Charbon actif

III.1. Définition

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité. Ce sont des charbons que l'on active afin d'accroître leur pouvoir adsorbant (Stoeckli, 1990).

III.2. Procèdes de fabrication du charbon actif

Le Charbon Actif peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique.

Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, les grignons d'olives...etc. Ces matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes, la carbonisation et l'activation :

III.2.1. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 400 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils.

Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. L'architecture poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

Les grignons d'olive formés de grains broyés au cours du procédé de production de l'huile d'olive, sont d'abord lavés plusieurs fois à l'eau courante, puis à l'eau distillée pour éliminer les impuretés ils sont ensuite épuisés par de l'hexane pour éliminer l'huile résiduel. Le solide ainsi prétraité est séché.

Les grignons sont carbonisés à 400 °C pendant 30 minutes dans un four à moufle. Les grignons carbonisés sont imprégnés dans une solution aqueuse d'acide phosphorique (3N) et de chlorure de zinc (2N) et à un rapport massique égale à 2 g d'acide /g de grignon, La température de la solution est maintenue à 110 °C avec un reflux total des vapeurs et cela pendant trois heures. Le solide imprégné est séparé par filtration simple de la solution (Hemsas, 2012).

III.2.2. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées.

Après refroidissement, le charbon actif est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée a chaude pour éliminer les phosphates résiduels jusqu'à stabilisation du pH de la solution d'épuisement à une valeur neutre.

L'étape finale consiste à sécher le charbon actif à 105 °C jusqu'à poids constant, le broyer et le tamiser à l'aide de tamis normalisés, le diamètre des particules choisi et compris entre 400-250 µm. Le charbon actif de valorisation obtenu est stocké dans un dessiccateur (Hemsas, 2012).

III.3. Propriétés physiques et chimiques

III.3.1. Propriétés physiques

Elles concernent essentiellement l'aire spécifique et la porosité, les charbons actifs possèdent souvent une aire spécifique élevée, ce qui implique une capacité d'adsorption importante. L'application de l'équation de Braunauer- Emmet et Teller ; aux isothermes

d'adsorption de N_2 et CO_2 respectivement à -195 et 25 °C sur les matériaux adsorbant, permet la détermination de cette aire spécifique (N'guessan, 2010).

La dimension des pores, déterminée par la technique de porosimètre à mercure sous pression croissante dans la structure poreuse du charbon, permet de les classer en trois catégories :

- Les macropores ($d > 50$ nm) ;
- Les mésopores ($2 \text{ nm} < d < 50$ nm) ;
- Les micropores ($d < 2$ nm).

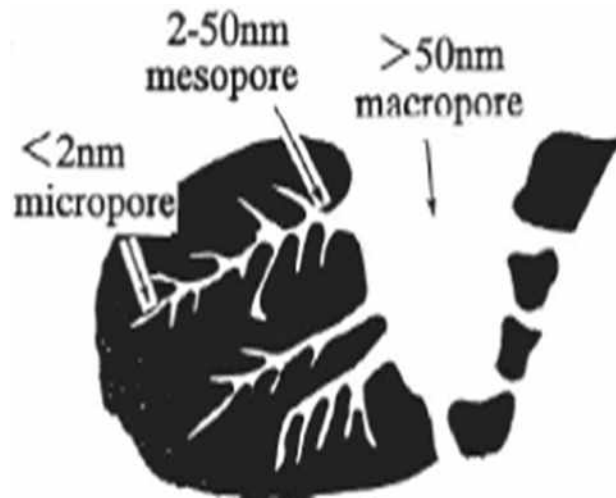


Figure 3 : Représentation schématique des différents types de pores de charbon actif (Google image).

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption.

Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption.

III.3.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption.

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- Les charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile.

- Les charbons de type H au caractère basique, possédant une surface de nature hydrophobe.

III.4. Utilisation du charbon actif

Les charbons actifs sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires pour purifier les produits.

Le charbon actif est de plus en plus utilisé pour de nombreux usages. Il est utilisé pour la purification de l'eau, la décoloration des huiles, la décoloration du sucre, la récupération des solvants volatils et la purification de gaz. Il est aussi employé dans le cas d'intoxication. Le charbon actif possède des propriétés d'adsorber les matières organiques ou minérales présentes dans l'eau

Pour la récupération des solvants, les charbons utilisés sont ceux qui ont des micro-pores plus larges. En effet, l'adsorption a lieu en phase vapeur et les micropores doivent être assez gros pour que la rétention soit faible et la désorption soit aisée. La matière première utilisée est souvent le bois.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide qui permet par exemple de décolorer certaines solutions se sont les mésopores les plus gros qui jouent le rôle le plus important. La nature de la surface est également un facteur déterminant du pouvoir adsorbant, principalement vis-à-vis des électrolytes.

IV. Diatomite

IV.1. Diatomée

Les Diatomées ou Bacillariophycées sont des algues microscopiques unicellulaires fossilisés d'organismes marins qui ont la particularité de posséder un squelette siliceux également appelé « fruste ». Elles peuvent mesurer de quelques micromètres à plus de 500 micromètres (voir figure 4).

Les Diatomées peuvent se développer partout où elles trouvent un minimum de lumière et d'humidité : eaux douces, saumâtres et marines, mais aussi dans le sol et en milieu aérien.

Les dépôts de coques de diatomées mortes trouvés dans le sol, sont plus connus sous le nom de « terre de diatomée » ou diatomite.

IV.2. Diatomite

La diatomite est une roche sédimentaire siliceuse, poreuse et friable de couleur claire, formée principalement par les coques des diatomées qui font partie de la famille des Bacillariophycées.

Les Diatomées existent depuis le Jurassique. De cette période au tertiaire suite à des bouleversements géologiques, elles se sont déposées formant ainsi des couches conséquentes qui sont exploitées de nos jours.

Après un traitement (séchage, broyage, calcination et sélection), elle se présente sous la forme d'une poudre d'une extrême porosité possédant un grand pouvoir d'absorption et de filtration. Son utilisation se faisant dans beaucoup de domaines.

IV.3. Domaine d'application

La terre de diatomée calcinée est principalement utilisée dans l'industrie pour la filtration (vin par exemple), le polissage ou comme absorbant des liquides (la terre de diatomée ne forme pas de boue après absorption de liquide).

IV.3.1. Filtration

Leur pouvoir filtrant leur vient de leur grande porosité et leur structure insoluble et non compressible. Les diatomites sont utilisées dans la filtration des jus, le raffinage du sucre, etc...

IV.3.2. Renforcement

Ces produits sont souvent utilisés comme charge renforçant des polymères. Dans la fabrication des matériaux composites, la peinture...etc.

IV.3.3. Purification

Grâce à leur pouvoir adsorbant, les diatomites sont employées comme adsorbants industriels. Dans la purification des solvants et la clarification de l'eau.

IV.3.4. Supports de chromatographie

Grâce à leur faible surface spécifique et leur grande ouverture des pores ainsi que la facilité de désactiver leur surface chimique les diatomites sont très utilisées en chromatographie en phase gazeuse.

IV.3.5. Supports de catalyseurs

Les diatomites possédant une activité des sites actifs superficiels et une résistance thermique. Elle est par conséquent employée comme support de catalyseurs dans des réactions qui se déroulent dans des conditions sévères en température et en pressions.

IV.4. Composition chimique, pH et morphologie de la diatomite

Le tableau 4 récapitule la composition chimique et la caractéristique physico-chimique d'une diatomite Algérienne.

Tableau 4 : Analyse chimique et principales caractéristiques de la diatomite Algérienne (Hamdi, 2010).

Paramètres	SiO ₂ (%)	CaO ₃ (%)	pH	Couleur	Surface spécifique (m ² /g)	Volume total des pores (cm ³ /g)	Porosité (%)	Densité (Kg/m ³)
Diatomite naturelle	67.3	19.5	9	Gris- Blanc	22	1.4	71.48	2.14

Ce tableau révèle que ce produit se compose essentiellement de silice (70%) et de CaCO₃ (19%) (Hamdi, 2010), que le pH de la solution de cette diatomite est basique, que c'est un matériau très poreux et très léger.

Matériel
et
Méthodes

II.1. Matériel

II.1.1. Petit matériel

Verrerie de laboratoire :

- Fioles jaugées de 50 ml et 100 ml ;
- Bêchers de 50,100 et 250 ml ;
- Erlenmeyers de 100 ml ;
- Eprouvette de 10 et 50 ml ;
- Cristallisoir ;
- Parafilm (Bemis), NEENAH, WI 54956.16 ;
- Papier filtre de 0,45 μm .

II.1.2. Appareillage

- Spectromètre UV-Visible SHIMADZU (UV mini) ;
- Bain thermostaté (Mettler WNB 22) muni d'un agitateur mécanique MEMMERT type WNB22. F-NR : L508.0191 ; 230 v ; DIN 12876-3-K1 : 1Nenntemps : 95°C ; SCUTZART DIN EN 60529-IP20 ;
- pH mètre, de marque HANNA instrument, Ph 211, Microprocesseur pH-mètre ;
- Balance électronique de précision à quatre chiffres (KERN EW220-3NM) ;
- Etuve Mettler 600 D 06062.

II.1.3. Solutions et produits utilisés

- Bleu de méthylène ;
- Charbon actif en grain à base de noyaux d'olives.

II.1.3.1 Echantillon de charbon actif

Le Charbon Actif en Grain (GAC) est un matériau constitué de particules de formes irrégulières dont la taille variée entre 0.5 mm et 1 mm Ce type de charbon est utilisé pour des applications d'adsorption en phase liquide et gazeuse.

La préparation du charbon actif en grain à base de noyaux d'olives a nécessité les étapes suivantes :

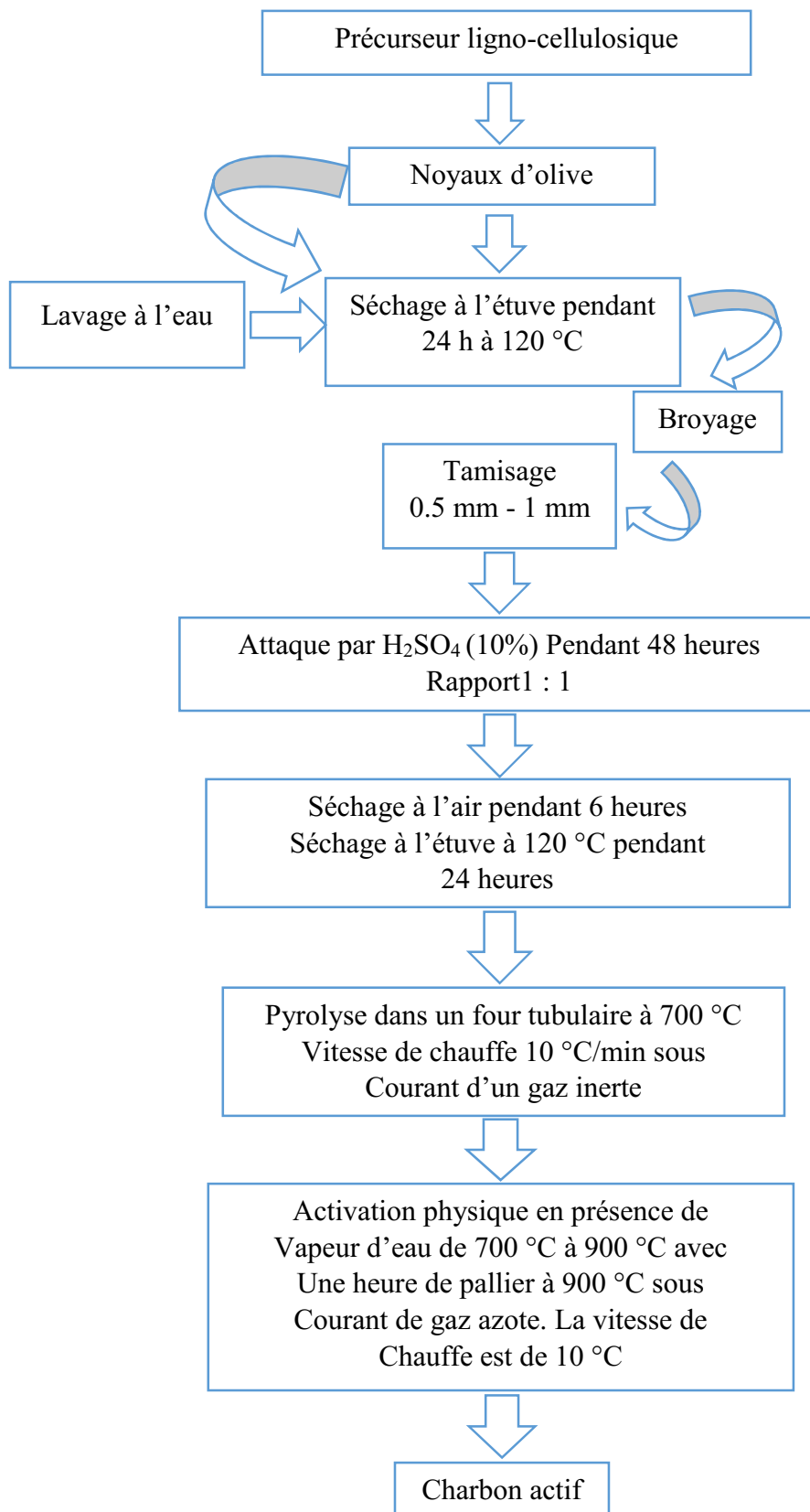


Figure 4 : Procédé de préparation du charbon actif (Belhouchet, 2010).

II.1.3.2. Colorant (bleu de méthylène)

Le bleu de méthylène (Panreac Quimica), colorant cationique, est une molécule organique. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances d'adsorbants notamment celle du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux.

Les caractéristiques du Blue de méthylène sont données dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Caractéristiques types du bleu de méthylène utilisé.

Apparence	Cristaux de couleur bleu
Formule chimique brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	319,86 g /mol
Etat physique	Solide (en poudre)
Pureté (photomètre)	Min.85%
Solubilité dans l'eau	50 g/l à 20°C
Longueur d'onde maximale d'absorption	663-667 nm
Origine	Aldrich
Point de fusion	180°C

II.2. Méthodes

II.2.1. Protocoles expérimentaux

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant (bleu de méthylène) sur le charbon actif à base des grignons d'olives.

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène est réalisée en batch, la manipulation au laboratoire consiste à réaliser des essais dont le principe est la mise en contact d'une certaine quantité d'un solide (adsorbant) avec un volume donné d'une solution dans un dispositif qui permet de disperser totalement les particules du solide dans la solution, sous l'effet d'une agitation pendant un temps de contact qui doit être suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

II.2.1.1. Préparation et étalonnage de la solution du bleu de méthylène

Nous avons préparé une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées.

Préparation de la solution mère

Dans un premier temps, on Pèse 1 g du bleu de méthylène en poudre, que l'on met dans une fiole de 1 litre, ensuite on ajoute de l'eau distillée avec agitation jusqu'au trait de jauge. la solution est conservée à l'abri de la lumière.

Préparation des solutions filles

A partir de la solution mère, on prépare les solutions filles par dilution, le tableau 6 représente les concentrations et les volumes prélevés :

Tableau 6 : les concentrations et les volumes prélevé.

	Solution mère	Solution fille (1)	Solution fille (2)	Solution fille (3)	Solution fille (4)	Solution fille (5)
Volume (ml)	1000	50	50	50	50	50
Volume prélevé (ml)	/	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
Concentration (mg /l)	1000	1	2	3	4	5

L'absorbance est ensuite mesurée pour chaque solution fille en utilisant le spectrophotomètre UV-Visible avec une longueur d'onde $\lambda = 665$ nm afin de pouvoir tracer la courbe d'étalonnage $A = f(Ce)$.

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible. L'étude de spectres UV à une longueur d'onde donnée (λ_{max}) en nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU (UV mini) et d'une cuve de 1 cm de largeur, nous établissons ainsi la droite d'étalonnage à la longueur d'onde correspondante au maximum d'adsorption du colorant (voir figure 1 en annexe III).

II.2.1.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

II.2.1.1.2. Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur I (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu (Williams et Fleming, 1973 *in* BOUAZZA, 2012).

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de colorant fixé par gramme d'étalonnage :

$$A = DO = \log (I_0/I) = \varepsilon L \quad [5]$$

$$A = C.I. \varepsilon \quad [6]$$

Avec :

I_0 : Intensité de l'énergie lumineuse transmise ;

I : Intensité de l'énergie lumineuse émise ;

ε : Coefficient d'absorption atomique ;

L : Longueur de trajet ;

C : Concentration de l'élément à doser.

II.2.2. Test en Batch

Les essais en batch sont largement utilisées dans le domaine des sols pollués. Ils étaient initialement conçus pour déterminer certains paramètres physico-chimiques du sol comme le pH et la capacité d'échange cationique, dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement (temps de contact) et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ils sont aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : rapport solide/liquide, pH, vitesse d'agitation, température, concentration initiale... etc.

Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer : Essai simple, facilité de mise en œuvre, mode opératoire rapide et coût relativement faible.

Alors que l'inconvénient majeur de ces essais réside dans le fait que le processus général du système est très loin des conditions réelles sur site (Hlavackova, 2005).

Dans notre expérience d'adsorption en mode batch, une quantité déterminée d'adsorbant (charbon actif) est mise en contact dans un Erlenmeyer de 100 ml sous agitation modérée de 130 coups/min dans un agitateur mécanique avec une solution synthétique du bleu de méthylène, de concentration en ppm et de volume connu 50 ml.

Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre déterminé par la cinétique, la suspension est filtrée, le surnageant est récupéré. Ensuite passé et analysé par spectrométrie UV-Visible pour déterminer la concentration résiduelle du bleu de méthylène.

II.2.3. La cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de ce colorant depuis sa mise en contact avec le charbon actif.

Pour une série de 8 Erlenmeyers de 100 ml, chacun contient 50 ml d'une solution du bleu de méthylène de concentration initiale de 50 mg/l et on ajout 200 mg de charbon actif, avec un $\text{pH} = 7 \pm 0,2$.

Les erlenmeyers sont fermés avec du para-film transparent afin d'éviter toute éventuelle contamination externe, et/ou perte par évaporation de la solution sous l'effet de la température et de l'agitation.

Les erlenmeyers sont ensuite mis dans un bain thermostaté à une vitesse d'agitation continue égal à $130 \text{ coups} \cdot \text{min}^{-1}$, à une température ambiante, environ $25 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$. Sur une période totale de 8 heures, au cours desquelles les échantillons sont successivement prélevés à un intervalle de temps différent afin de suivre la cinétique des réactions.

Le contenu des erlenmeyers est séparé du matériau solide par filtration par gravité en utilisant un papier filtre de $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ et récupéré dans des flacons en verre. Le surnageant est ensuite analysé par spectrophotomètre UV.

Les différents prélèvements sont effectués chaque 15min en premier temps ensuite tous les deux heures : 2h, 4h, 6h jusqu'à 8h.

II.2.4. Effet de la variation de la quantité de l'adsorbant

Pour une série de 8 Erlenmeyers de 100 ml, les concentrations initiales du bleu de méthylène sont 25, 50, 100, 150, 200, 300, 400 et 500, tandis que le ratio solide/liquide pour chacun est différent. En effet, la gamme de masse de l'adsorbant utilisé est de : 100, 150 et 200 mg pour 50 ml de solution contaminée.

II.2.5. Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène

L'isotherme d'adsorption est un rapport entre la concentration dans la phase liquide et la quantité adsorbée à une température et un pH donné. Donc, elle consiste à mettre en contact pendant un temps d'équilibre déterminé par la cinétique, dans différents erlenmeyers (Bahri, 2012), des concentrations croissantes de la solution du bleu de méthylène dans un volume constant, et avec une masse constante du matériau (CAG).

Dans les mêmes conditions opératoires précédentes, Les erlenmeyers ont été mis dans un bain thermostaté à une agitation de 130 tr/min à différentes température (15, 25, 30 et 40°C) pendant un temps de contact d'une heure.

II.2.6. Modélisation de l'adsorption

II.2.6.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles ont été établis pour décrire la cinétique d'adsorption et l'étape cinétiquement limitante des processus. Ils comprennent les modèles présentés dans le tableau suivant :

Tableau 7 : Principaux modèles de la cinétique

Modèle	Equation non linéaire	Equation linéaire	Tracé	Référence
Pseudo 1er ordre	$q_t = q_e[1 - \exp(-K_{1P} t)]$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \left(\frac{K_{1P}}{2,303}\right) t$	$\ln(q_e - q_t) vs t$	Kumar et al, 2011
Pseudo second ordre	$q_t = \frac{K_{2P} q_e^2 t}{(1 + q_e K_{2P} t)}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{2P} q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{q_t} vs t$	Liu et al, 2013
Elovich	$q_t = \beta \ln(\alpha \beta t)$	$q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln(t)$	$q_t vs \ln(t)$	Gherbi, 2008
Intra-particule	$q_t = K_{int} t^{1/2}$	$q_t = K_{int} t^{1/2} + X_i$	$q_t vs t^{1/2}$	Hamouche, 2013

II.2.6.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre

La constante de vitesse d'adsorption est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen et développée par Ho. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants (Bouazza, 1012).

Avec :

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g) ;

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

K_{1P} : constante du pseudo premier ordre (min^{-1}).

II.2.6.1.2. Modèle du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (Ho et Mckay, 1998).

Ce modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible (Errais, 2011).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo-second ordre k_{2p} peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t .

Avec :

K_{2p} : constante de vitesse du pseudo-second ordre (g/min.mg).

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

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

II.2.6.1.3. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbant – adsorbant. Bien que l'équation Elovich ne fournisse aucun élément de preuve du mécanisme, il s'est avéré adapté aux systèmes très hétérogènes dont l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG), l'équation site au pare avant dans le tableau 7.

Avec

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min) ;

β : Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

II.2.6.2. Modélisation d'isotherme d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée, nous citons dans le tableau suivant les principaux modèles :

Tableau 8 : Principaux modèles d'isotherme.

Modèle	Equation non linéaire	Equation linéaire	Tracé	Référence
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$	Gupta et bhattacharya, 2008
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = n \ln(C_e) + \ln(K_f)$	$\ln(q_e) = f(\ln C_e)$	Gupta et bhattacharya, 2008
Temkin	$q_e = B_T \ln(A_T C_e)$	$q_e = B_T \ln(A_T) + B_T \ln(C_e)$	$q_e = f(\ln C_e)$	Khambhaty et al, 2009
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_{mD-R} e^{(-K_{D-R} \varepsilon^2)}$ <p>Avec :</p> $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$	$\ln(q_e) = \ln(q_{mD-R}) - K_{D-R} \cdot 2$	$\ln(q_e) = f(\varepsilon^2)$	Kumar et al, 2011

II.2.6.2.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir permet de rendre compte d'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption, l'équation site dans le tableau 7, C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies (Boulkrah 2008) :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres ;
- Espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Avec :

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

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g) ;

q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g) ;

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption le terme $k_L c_e$ tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut être donc négligé.

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, $K_L * C_e$ devient largement supérieur à 1 ce qui implique que q tend vers q_m .

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_L q_m}$

II.2.6.2.2. Isotherme de Freundlich

En 1894 Freundlich a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Qui décrit par l'équation mentionner dans le tableau y (Bouazza, 2012).

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente

II.2.6.2.3. Isotherme de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich (Bouazza, 2012), mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement,

Cette linéarité peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- L'hétérogénéité de la surface.

Avec :

A_t : la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

Rt/bt : constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption.

II.2.6.2.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution gaussienne de l'énergie, sur des surfaces hétérogènes. (Hameed foo, 2010 in Djahnit, 2013).

Avec :

q_{mD-R} : capacité maximum théorique d'adsorption ;

ε : potentiel de Polanyi ($\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$) ;

K_{D-R} : constante de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich.

II.2.7. Calcul d'erreurs

Des techniques d'optimisation non linéaire ont été appliquées pour déterminer les paramètres d'isotherme. Une fonction d'erreur est définie pour permettre le processus d'optimisation afin de déterminer et d'évaluer l'ajustement de l'équation de l'isotherme à des données expérimentales. Dans le cadre des travaux en cours, cinq fonctions d'erreur différentes ont été examinées et dans chaque cas, les paramètres isothermes ont été déterminés par minimisation de la fonction d'erreur respective sur toute la gamme de concentration en phase liquide en utilisant le programme de calcul de complément avec le tableur suivant. (Allen and al, 2004).

Tableau 9 : fonctions d'erreurs.

Fonction d'Erreur	Abréviation	Expression	Référence
Average Relative Error	ARE	$\frac{100}{NDP} \sum_{i=1}^{NDP} \left \frac{q_e \text{ cal} - q_e \text{ exp}}{q_e \text{ exp}} \right _i$	Torab-Mostaedi et al., 2010
Sum of Error Squared	ERRSQ	$\sum_{i=1}^{NDP} (q_e \text{ cal} - q_e \text{ exp})_i^2$	Allen et al., 2004
The Hybrid Fractional Error Function	HYBRID	$\frac{100}{NDP - P_m} \sum_{i=1}^{NDP} \left[\frac{(q_e \text{ exp} - q_e \text{ cal})_i^2}{q_e \text{ exp}} \right]_i$	Allen et al., 2004
Marquardt's Percent Standard Deviation	MPSD	$100 \sqrt{\frac{1}{NDP - P_m} \sum_{i=1}^{NDP} \left[\frac{(q_e \text{ exp} - q_e \text{ cal})_i^2}{q_e \text{ exp}} \right]_i}$	Mrquardt, 1963 in Allen et al., 2004
Standar Error	SE	$\sqrt{\frac{1}{NDP - P_m} \sum_{i=1}^{NDP} (q_e \text{ cal} - q_e \text{ exp})_i^2}$	Khambhaty et al., 2009

Avec :

NDP : Numbre of data points (nombre de mesures effectuées) ;

n : nombre de paramètres du modèle de régression.

Les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des valeurs d'erreurs les plus faibles possible, et pour des coefficients de corrélation les plus proche de 1.

Résultats et Discussion

III.1. Cinétique d'adsorption

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif en grain sont exploités en deux grandes étapes :

- Déterminer le temps au bout duquel le processus atteint l'équilibre, puis les capacités d'adsorption à l'équilibre ;
- Modéliser cette cinétique et déterminer les paramètres, à savoir, la capacité d'adsorption à l'équilibre et la vitesse initiale d'adsorption.

Les essais effectués, ont permis d'établir la figure 5 où sont reportées les évolutions des capacités d'adsorption du Bleu de méthylène au cours du temps de traitement sur le charbon actif. Nous constatons que l'adsorption du Bleu de méthylène se fait très rapidement.

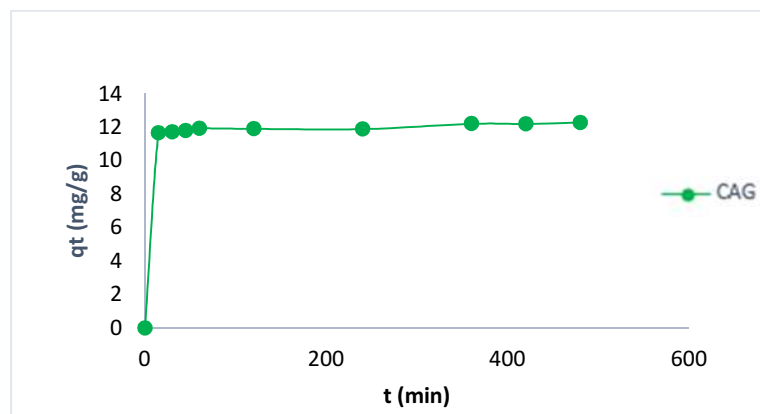


Figure 5 : Cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) :
($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m = 0,2\text{g}$; $T = 25 \pm 0,2^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$; $t = 8\text{h}$).

L'adsorption du Bleu de méthylène montre qu'au bout de 15 minutes de contact seulement, le taux d'élimination est de 93,44% avec une capacité d'adsorption correspondante à 11,68mg/g, toutefois, l'adsorption du Bleu de méthylène après 60 min de traitement atteint 95,56%.

Nous constatons sur la figure 5 qu'une élimination relativement rapide a lieu au début du traitement et suivi d'une élimination corrélativement long durant lequel le processus d'adsorption continu jusqu'à atteindre l'équilibre (l'établissement du palier).

De ces remarques, nous pouvons déduire que l'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) se fait en trois étapes :

- 1- Adsorption relativement rapide du bleu de méthylène en solution due à la présence des sites libres à la surface des particules de l'adsorbant (CAG) qui traduit l'augmentation linéaire de la capacité d'adsorption avec le temps. Cette étape dure presque 15 min.
- 2- Diminution de la vitesse d'adsorption reflétée par une augmentation très faible de la capacité d'adsorption due à la diminution de la quantité du Bleu de méthylène en solution et du nombre de sites disponible pour l'adsorption. Cette étape dure 15 à 60 minutes.

- 3- Stabilité de la capacité d'adsorption, et équilibre du système, dans cette étape finale, aucune amélioration en capacité d'adsorption n'est constatée, ceci est dû probablement à l'occupation quasi-totale des sites d'adsorption disponible (Al-Degs et al. 2007) : L'établissement du palier traduit donc cette étape.

Tableau 10 : Valeurs expérimentales à l'équilibre de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination du Bleu de méthylène par le charbon actif (CAG)

Adsorbant	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)	Taux d'élimination à l'équilibre (%)	Temps d'équilibre (min)
CAG	11,94	95,56	60

III.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des différents modèles cités dans le tableau 7.

L'application de ces modèles de la cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG), permet de déterminer les constantes de vitesses, ainsi les concentrations à l'équilibre. Ces résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Résultats de calcul des Paramètres de cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG).

Modèle	Paramètre		R ²	MPSD	HYBRID	ARE	SE	ERRSQ
Pseudo-second ordre	q _{ecal}	12,28	0,999	4.20	0.41	2.18	0.2	0.28
	K _{2P}	0,033						
	h	5,125						
Pseudo 1 ^{er} ordre	q _{ecal}	8,04	0,575	58.97	150.15	52.01	2.54	45.37
	K _{1P}	0,00016						
Elovich	β	0,163	0,848	0.77	0.07	0.54	0.09	0.06
	α	4,22. 10 ³⁰						
Intraparticule (Weber et Morris)	K _{int}	0,0304	0,885	0.63	0.04	0.41	0.07	0.04

On constate que le modèle du pseudo-second ordre donne un coefficient de corrélation proche de 100% alors que d'Elovich et ntraparticule ne dépasse pas les 88% et celui du premier ordre a voisine les 58%, que la capacité ultime d'adsorption calculée par le modèle du pseudo-second ordre conforte les résultats expérimentaux (tableau 10).

III.1.1.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

La validité de l'équation de Lagergren (voir Tableau 7) est d'abord testée en traçant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t .

D'après les résultats obtenus dans le tableau 11, il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) avec un coefficient de corrélation R^2 égal à 0,5753.

III.1.1.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse de réaction du pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité à l'équilibre. L'équation de la cinétique du pseudo-second ordre obéit à la relation citée dans le tableau 7 (Ho et Mackay, 1998).

A partir de l'équation représentative de la cinétique du pseudo-second ordre et sa forme linéaire, la constante de vitesse K_{2P} est calculée graphiquement en traçant q_t/t en fonction de t .

Comme il est montré dans le tableau 11 et la figure 6, le modèle cinétique du pseudo-second ordre convient très bien à l'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG). Ainsi, les constantes de vitesse d'adsorption sont déduites pour chaque cas à partir de l'ordonnée à l'origine.

Il a été possible aussi d'estimer la vitesse initiale d'adsorption h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) par la formule :

$$h = K_{2P} q_e^2 \quad [7]$$

Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption (K_{2P}), les valeurs de vitesse initiales (h), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e cal) sont groupées dans le même tableau 11.

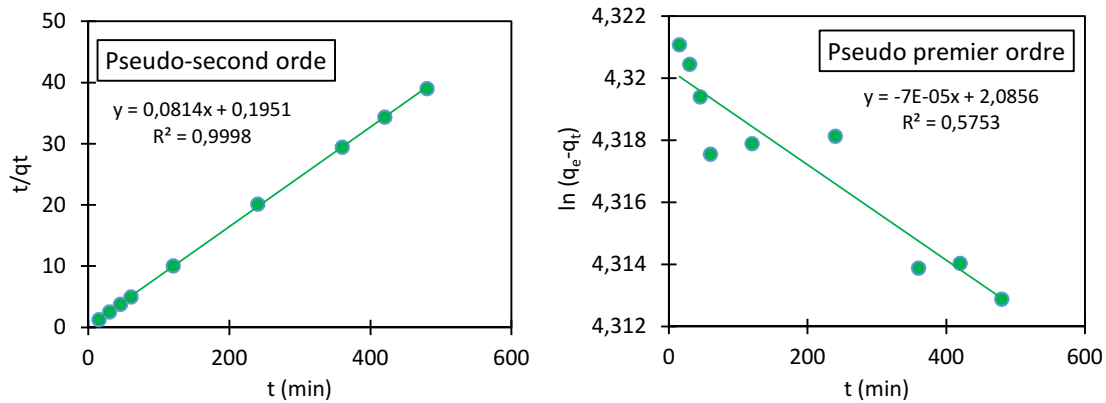


Figure 6 : Application des modèles du pseudo-second ordre de type I et du pseudo premier ordre sur la cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène par le charbon actif (CAG) ($C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $m = 0,2 \text{ g}$; $T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$; $t = 8 \text{ h}$).

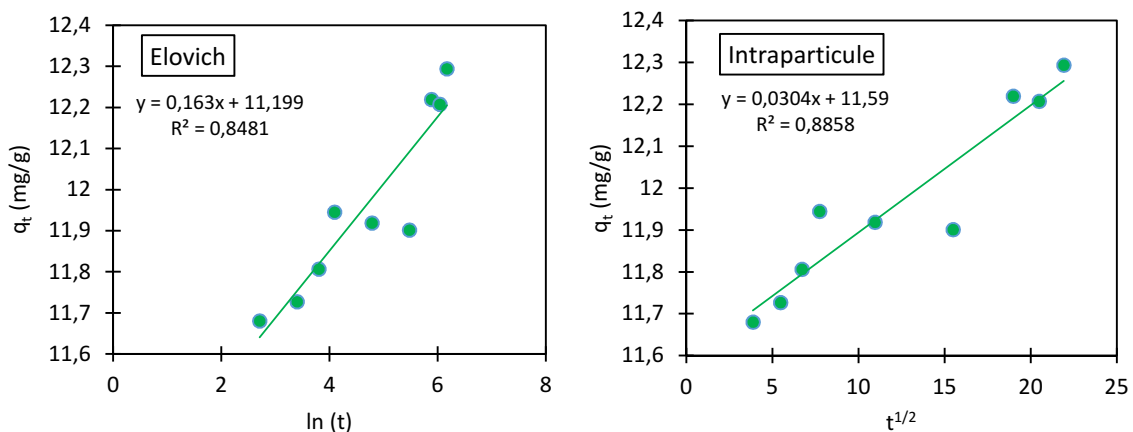


Figure 7 : Application des modèles d'Elovich et intraparticule sur la cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène par le charbon actif (CAG) : ($C_0 = 50\text{mg/l}$; $m = 0,2\text{g}$; $T = 25 \pm 0,2^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$; $t = 8\text{h}$).

D'après les résultats du tableau 11 et figure 8, nous remarquons que la vitesse initiale d'adsorption de ce colorant s'accorde avec l'évolution de sa capacité d'adsorption mentionnée dans la figure 5. La capacité d'adsorption théorique (q_e cal mg/g) est similaire à sa capacité expérimentale (q_e mg/g).

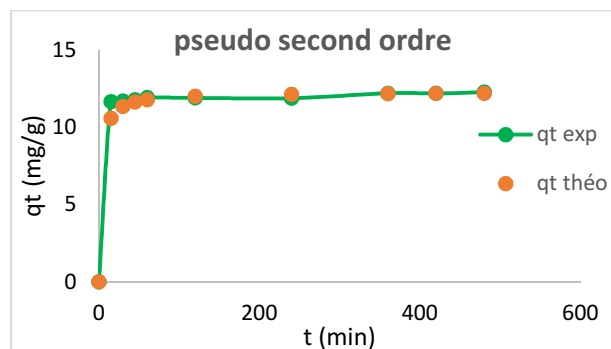


Figure 8 : Cinétiques théoriques et expérimentales de l'adsorption de CAG selon le modèle du pseudo-second ordre ; les lignes représentent les q_t expérimentales et les points représentent les q_t théoriques.

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-seconde ordre, notamment les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e mg/g), suggère que la fixation du Bleu de méthylène sur le charbon actif est en majeure partie imputable à la chimisorption (Ho et McKay, 1998). En effet, Ho et McKay (1998), indiquent que la cinétique d'adsorption du Bleu de méthylène sur des adsorbant hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo-second ordre.

III.2. Effet de la variation de la quantité de l'adsorbant

La quantité de l'adsorbant est l'un des paramètres importants dans les procédés d'adsorption, car il permet de déterminer la quantité optimale en charbon actif (CAG) pour éliminer le bleu de méthylène. Nous avons opté pour la représentation des réponses en termes de capacité d'adsorption (q_e mg/g).

Tableau 12 : effet de la quantité initial en charbon actif (CAG) sur l'adsorption du bleu de méthylène à $T = 30^\circ\text{C}$.

	m à 100 mg	m à 150 mg	m à 200 mg
C_0 (mg/l)	q_e (mg/g)		
25	11.85	7.87	6.06
50	23.27	15.84	12.13
100	44.9	31.61	24.16
150	56.04	46.29	34.78
200	74.3	62.87	47.19
300	102.53	82.94	58.29
400	117.79	96.92	73.24
500	158.28	99.02	81.29

On constatant d'après le tableau 12 que la capacité maximale de l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif (CAG) diminue avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant mise en solution.

En effet, la diminution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant est un comportement généralement observé (Gupta et Bhattacharyya, 2008). Cela peut être attribué à deux raisons

- une grande quantité d'adsorbant provoque la saturation des sites actifs et de façon correspondante, le nombre de ces sites par unité de masse diminue, entraînant relativement moins d'adsorption à des quantités d'adsorbant plus élevé.
- Plus la quantité d'adsorbant est élevée, plus l'agrégation des particules est grande, ce qui entraîne une diminution de la surface totale et une augmentation de la longueur du trajet de diffusion, ce qui contribue à une diminution de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Shukla et al. 2002 in Gupta et Bhattacharyya, 2008).

III.3. L'influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène

Afin de déterminer les mécanismes impliqués dans l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG), ainsi que les paramètres d'adsorption, nous avons établi les isothermes d'adsorption de ce colorant à partir des données expérimentales d'équilibre d'adsorption qui ont été obtenus en faisant varier les concentrations du bleu de méthylène à différentes températures (15, 25, 30 et 40 °C) avec des quantités de charbon actif de 100, 150, et 200 mg. Les résultats obtenus pour la masse 200mg sont présentés dans les figures 9 et 10, et concernant les masses 100 et 150mg, ils sont figurés dans l'annexe.

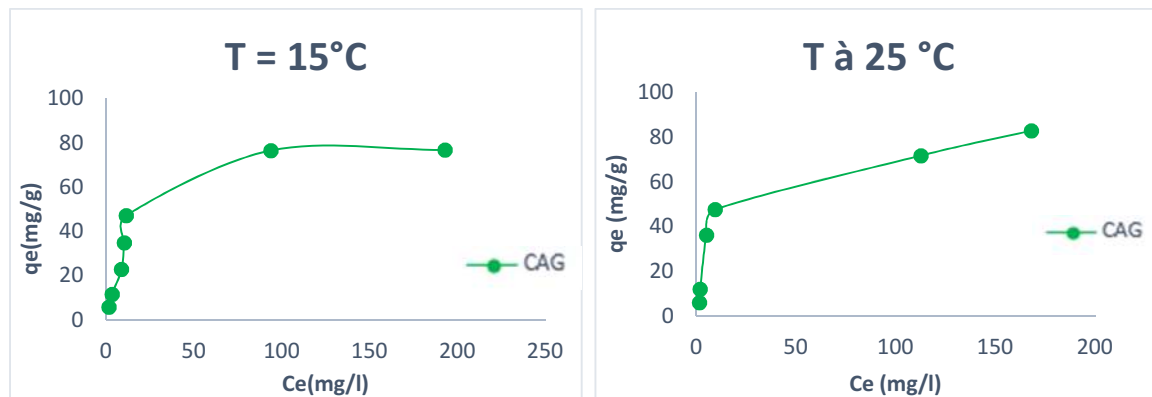


Figure 9 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) ($C_0 = 25$ à 500mg/l ; $m = 200$ mg ; $T = 15$ et 25°C ; $pH = 7 \pm 0,2$; $t = 1$ h)

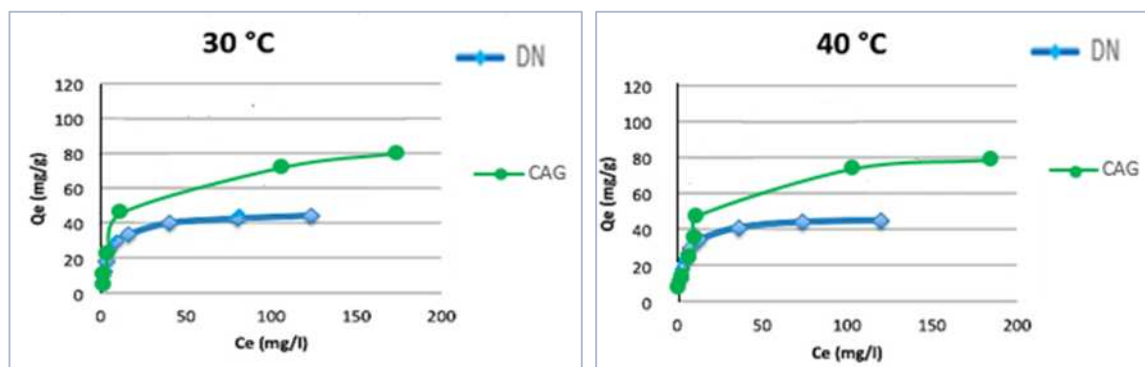


Figure 10 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) et la diatomite naturelle :

($C_0 = 25$ à 500mg/l ; $m = 200$ mg ; $T = 30$ et 40°C ; $pH = 7 \pm 0,2$; $t = 1$ h)

Afin de voir l'influence de la température sur la fixation du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) (figures 9, 10) et avec la diatomite (DN) dans la figure 10, nous avons procédé à quatre températures différentes à savoir $T=15^\circ\text{C}$, 25°C , 30°C et 40°C , nous constatant que l'augmentation de la température, n'a pas d'incidences significatives sur l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux matériaux (CAG et DN), qui garde la même tendance.

D'après la figure 10 on constate que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif (CAG) dépasse celle de la diatomite naturelle(DN).

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant dont les plus importantes sont (Babakhouya, 2010) :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence des paliers sur les isothermes ;
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées (Babakhouya, 2010).

Les résultats présentés sur les figures 9 et 10 montrent que les isothermes du bleu de méthylène à différentes températures ont une allure généralement similaire, notamment pour les faibles concentrations.

A des concentrations plus importantes, les isothermes du Bleu de méthylène sont caractérisées par une pente qui décroît en fonction de la concentration de ce colorant, notamment à des températures de 15, 30 et 40 °C tandis qu'à la température de 25 °C, l'isotherme apparaît étendue pour les concentrations élevées.

Ces isothermes correspondent sans ambiguïté à des isothermes de type L2 pour l'adsorption du bleu de méthylène à la température 15, 30 et 40 °C, et de type L1 pour l'adsorption de ce colorant à la température 25°C selon la classification de Giles et coll (Hamouche, 2013).

Ces isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Les isothermes de type L (ou isotherme de type Langmuir) sont associés généralement à l'adsorption des substrats ioniques avec une faible concurrence des molécules de solvant (Giles et Smith, 1974 in Boujelben et al, 2009).

III.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'optimiser la conception d'un système d'adsorption, il est important d'établir le modèle d'isotherme le plus approprié. Diverses équations d'isothermes comme ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich ont été utilisés pour décrire les caractéristiques d'équilibre d'adsorption du Bleu de Méthylène sur le charbon actif (CAG).

Cependant, la température joue un rôle important dans le mécanisme d'adsorption, si on compare les isothermes obtenues, l'augmentation de la température peut avoir une incidence sur la rétention du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) ainsi sur la diatomite naturelle, avec une adsorption plus favorable à 30°C pour le charbon actif et 40°C pour la diatomite.

Les modèles appliqués à différentes masses de charbon actif (100 et 150mg), sont présentés dans les figures 4 à 11 en annexe, ainsi qu'aux résultats des paramètres d'isothermes, répertoriés dans les tableaux 1 à 6.

Nous présentons comme suit, les résultats de l'application des modèles et les fonctions d'erreurs pour le charbon actif (CAG) à T : 30°C :

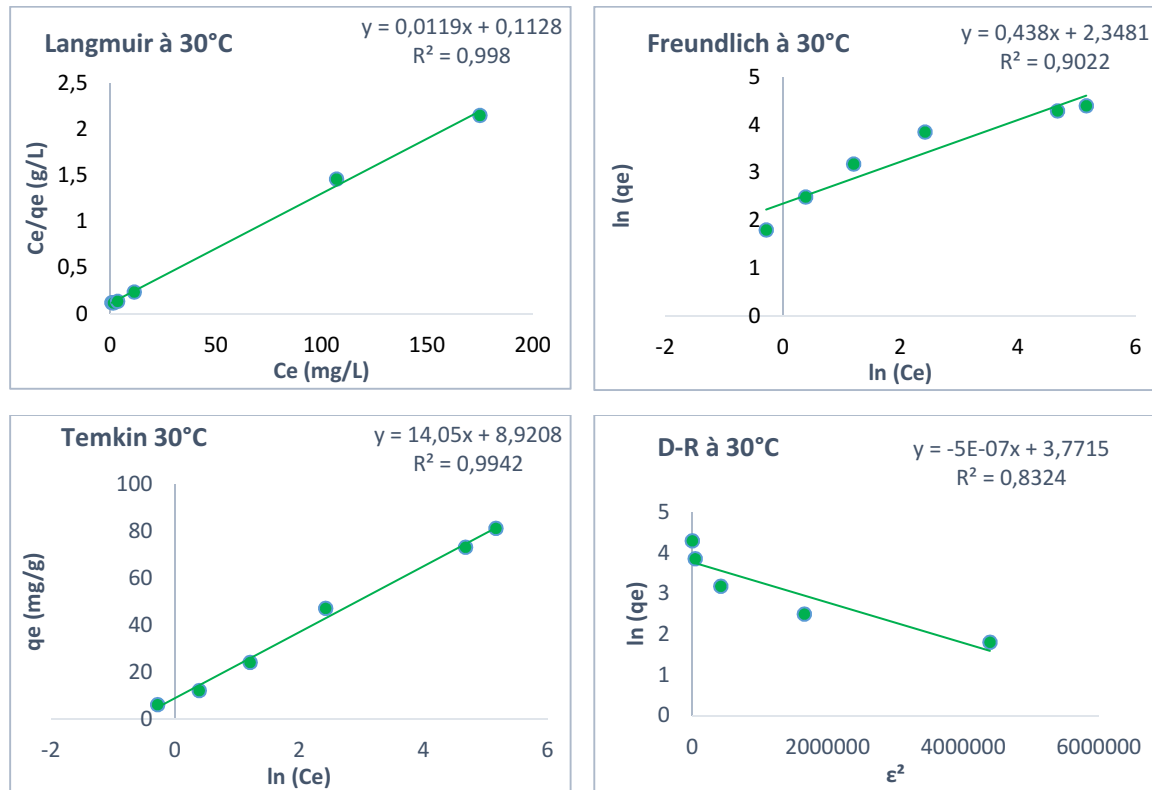


Figure 11 : application des modèles d'isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif(CAG) : ($C_0 = 25$ à 500 mg/l ; $m = 200$ mg ; $T = 30$ °C ; $pH = 7 \pm 0,2$; $t = 1$ h)

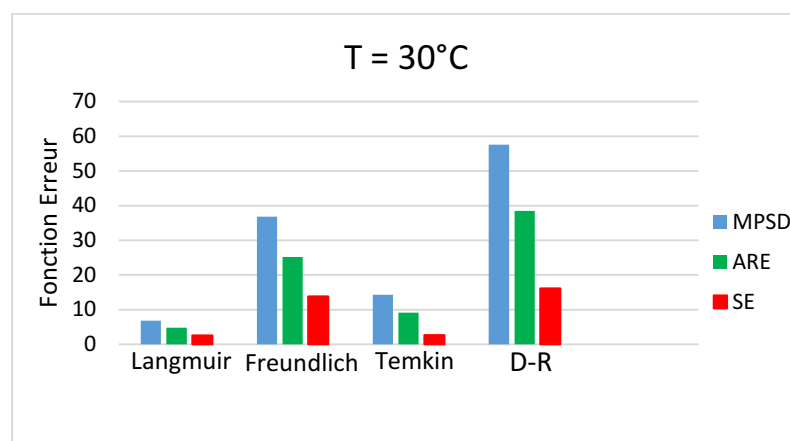


Figure 12 : application des fonctions d'erreur aux données expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif.

Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des valeurs d'erreurs les plus faibles possible, et pour des coefficients de corrélation les plus proche de 1.

III.3.1.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est théoriquement appliqué à une surface parfaitement homogène et répond aux conditions suivantes :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- Le mécanisme impliqué serait donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identique et indépendante (Errais, 2011).

La validité de l'équation de Langmuir (voir Tableau 8) est d'abord testée en traçant C_e/q_e en fonction de C_e présenté sur la figure 11.

Par le charbon actif (CAG) ainsi les techniques de régression linéaire et de calcul d'erreur sont présentées dans la figure suivante :

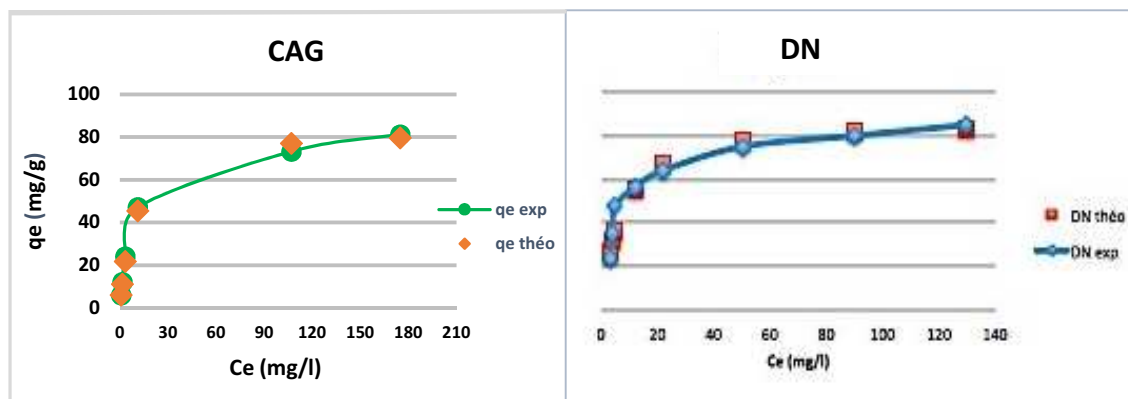


Figure 13 : Isothermes théoriques et expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux matrices selon le modèle de Langmuir ; les lignes représentent les q_e théoriques et les points représentent les q_e expérimentaux ($m=200\text{mg}$).

Sur cette figure on remarque une meilleure adéquation des q_e théoriques avec les q_e expérimentaux du modèle de Langmuir.

Les paramètres d'adsorption obtenue à partir de la mise en place du modèle de l'isotherme de Langmuir avec les données expérimentales concernant l'adsorption du Bleu de méthylène par le charbon actif (CAG) ainsi les techniques de régression linéaire et de calcul d'erreur sont présentées dans les tableaux suivant :

Tableau 13 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif en grains par l'application de l'isotherme de Langmuir et les fonctions d'erreurs.

T	R ²	RL	qm	KL	HYBRID	MPSD	ARE	SE	ERRSQ
15	0.9926	0.26	85.47	0.05	137.24	22.75	16.56	7.34	270.078
25	0.989	0.21	86.95	0.07	239.38	36.39	21.97	9.18	337.65
30	0.998	0.15	84.03	0.10	14.36	6.80	4.84	2.57	26.59
40	0.9978	0.24	85.47	0.06	72.34	14.41	8.58	5.56	154.85

Tableau 14 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur la diatomite naturelle (DN) en grains par l'application de l'isotherme de Langmuir et les fonctions d'erreurs (Djahnit, 2013).

T	R ²	RL	Qm	HYBRID	MPSD	ARE	EABS	RMSE	Sre	X2	NSD
20	0,9106	0,14	44,05	28,68	11,59	7,21	13,16	2,55	7,59	1,72	10,73
30	0,9681	0,17	47,61	18,30	8,35	5,50	12,66	2,26	6,65	1,09	7,73
40	0,9949	0,24	44,84	5,38	4,29	2,91	7,28	1,31	3,00	0,32	3,97
50	0,9715	0,32	48,30	22,90	9,23	6,35	13,88	2,54	7,32	1,37	8,55

Les tableaux 13 et 14 indiquent que le modèle de Langmuir répond parfaitement à l'allure des courbes obtenus des isothermes d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) et la Diatomite naturelle (DN) présenté sur les figures 9 et 10.

Ce modèle est le plus adéquat par rapport aux autres modèles appliqués respectivement avec un coefficient de régression R² égal à 0,998 et 0,9949 pour le charbon actif (CAG) et la diatomite naturelle respectivement.

Les caractéristiques essentielles de paramètres de l'isotherme de Langmuir peuvent être utilisées pour prédire l'affinité entre le charbon actif (CAG) et le bleu de méthylène utilisant le facteur de séparation ou d'un paramètre d'équilibre sans dimension (R_L) qui est calculé selon l'équation suivante (Hamouche, 2013) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad [8]$$

La valeur du paramètre de séparation R_L fournit des informations importantes sur la nature de l'adsorption. La valeur de R_L indique si l'adsorption peut être irréversible (R_L = 0), Favorable (0 < R_L < 1), linéaire (R_L = 1) ou défavorable (R_L > 1).

Les valeurs de R_L sont comprises entre 0 et 1 à différentes températures, ce qui explique que l'adsorption du Bleu de méthylène sur les deux matériaux à savoir, le (CAG) et la diatomite naturelle est favorable.

La capacité d'adsorption maximale du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) et sur la diatomite naturelle est estimée respectivement à 84,03 mg/g à $T = 30\text{ °C}$ et 44,84 mg/g à $T = 40\text{ °C}$. Ceci montre que le charbon actif (CAG) a une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée que la diatomite naturelle.

La comparaison de la capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) et sur divers adsorbants est dans le tableau suivant :

Tableau 15 : Comparaison des résultats de la capacité maximale d'adsorption q_m (mg/g) du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) avec différents adsorbants.

Matériel	Bleu de méthylène	Référence
CAP	97.08	Djahnite, 2013
DN	44.84	Djahnite, 2013
pyrophyllite	70.42	Al-Degs et al., 2000
CAG	84.03	Présente étude

On peut voir que les capacités d'adsorption diffèrent largement dans leurs différentes valeurs pour les adsorbants.

La comparaison des valeurs de q_m montre que le charbon actif (CAG) présente une capacité d'adsorption raisonnable du Bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses compte tenu des conditions expérimentales qui ont été rapportés dans la littérature.

II.3.1.2. Modèle de Freundlich

Le deuxième modèle utilisé, est celui de Freundlich. Ce modèle s'applique à une adsorption sur des surfaces hétérogènes, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possible interaction entre les molécules adsorbés sur la surface avec des énergies de fixation différente.

L'équation de Freundlich suppose que les sites de liaison du solide sont tous occupés et que la première force de liaison diminue avec l'augmentation de degré d'occupation des sites (Khambhaty et al, 2009).

Généralement, ce type d'isothermes d'adsorption résulte de la prédominance des interactions ioniques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat (Barka, 2008, in Djahnit, 2013).

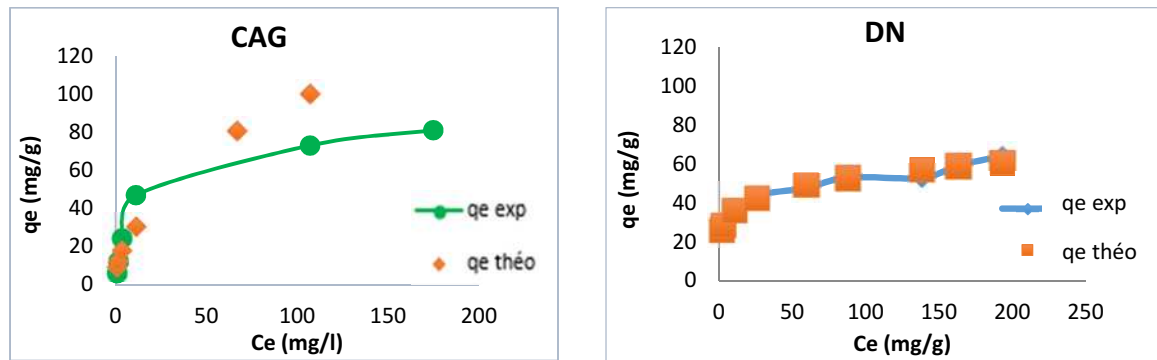


Figure 14 : Isothermes théoriques et expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux matrices selon le modèle de Freundlich ; les lignes représentent les q_e théoriques et les points représentent les q_e expérimentales.

Sur cette figure on remarque que les valeurs de q_e théoriques ne correspondent pas aux valeurs q_e expérimentales du modèle de Freundlich.

La validité de l'équation de Freundlich (voir Tableau 8) sur l'élimination du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG), est d'abord testée en traçant $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ présenté précédemment sur la figure 11.

Les paramètres d'adsorption obtenue à partir de l'application du modèle de l'isotherme de Freundlich avec les données expérimentales, ainsi les techniques de régression linéaire et de calcul d'erreur sont présentés dans les tableaux suivant :

Tableau 16 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif en grains par l'application de l'isotherme de Freundlich et les fonctions d'erreurs.

T	R ²	K _f	1/n	n	HYBRID	MPSD	ARE	SE	ERRSQ
15	0.8387	7.09	0.52	1.90	632.62	42.87	29.04	19.06	1817.19
25	0.7776	9.31	0.46	2.13	727.24	61.01	39.91	17.82	1270.58
30	0.9022	10.46	0.43	2.28	371.14	36.82	25.23	13.85	768.26
40	0.8673	7.85	0.50	1.99	485.53	38.19	27.26	16.56	1372.75

Tableau 17 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur la Diatomite naturelle par l'application de l'isotherme de Freundlich et les fonctions des erreurs (Djahnit, 2013).

T	R2	KF	1/n	HYBRID	MPSD	ARE	Sre	EABS	RMSE	X2	NSD
20	0,8446	12,08	0,280	75,09	20,38	13,30	14,61	25,62	4,15	4,50	18,86
30	0,8542	13,39	0,278	86,11	19,98	13,30	14,84	31,32	4,88	5,16	18,50
40	0,8898	13,74	0,284	80,15	17,33	13,30	15,01	29,95	5,16	4,80	16,04
50	0,8794	16,01	0,271	94,88	19,61	13,30	15,11	31,71	5,63	5,69	18,16

Les résultats de cette étude indiquent que le modèle de Freundlich ne correspond pas aux données expérimentales puisque les valeurs de coefficient de corrélation R^2 est 0,9022 pour le charbon actif (CAG) à 30 °C est 0,8898 pour la diatomite naturelle à 40 °C.

Cependant, la forme de l'isotherme de Freundlich dépendra de la valeur de $1/n$. selon la valeur de $1/n$ diffère les allures des isothermes, ainsi on distingue :

$1/n = 1$ L'isotherme linéaire de type C, $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S, $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L, $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H (Boulkrah, 2008).

Les valeurs de $1/n$ pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) et la diatomite naturelle (DN) sont comprises entre 0,2 et 0,51. Ceci montre que ces valeurs répondent parfaitement à l'isotherme convexe de type L en conformité avec l'allure des courbes obtenus dans la figure 10.

La modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène pour les différentes températures par l'équation de Freundlich, donne des rapports de $1/n$ oscillant entre 0,1153 et 0,2844, ces valeurs sont comprises entre 0,1 et 1, ce qui signifie qu'il y a une bonne adsorption du bleu de méthylène sur la surface des matériaux étudiés (Mckay et al, 1982), et également que l'adsorption est plus importantes pour les faibles concentrations, mais aussi que la rétention du soluté modifie quelque peu la capacité d'adsorption des matrices étudiées à travers la création de nouveaux sites d'adsorption.

Inversement, la valeur de n indique le degré de non linéarité entre la concentration de la solution et l'adsorption de la façon suivante : lorsque $n = 1$, L'adsorption est linéaire ; $n < 1$, le processus chimique domine l'adsorption ; $n > 1$, la physisorption domine l'adsorption (Kumar et al, 2011).

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que les valeurs de n sont supérieures à 1, indiquant que le processus physique domine l'adsorption du Bleu de méthylène sur les deux matériaux (CAG et DN).

III.3.1.3. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich (Kumar et al, 2011), et cette linéarité est due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface (El-sadaawy et Abdelwahab, 2014).

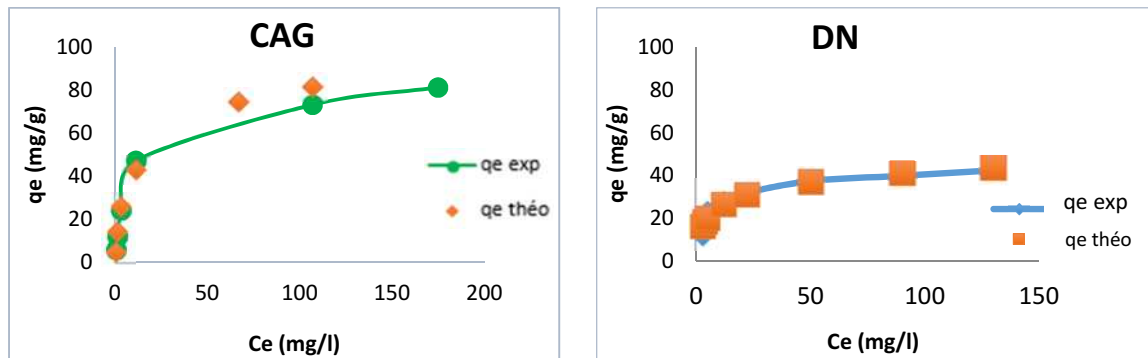


Figure 15 : Isothermes théoriques et expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux matrices selon le modèle de Temkin.

Sur cette figure (11) on remarque une adéquation marquée des q_e théoriques du modèle de Temkin, avec les q_e expérimentales pour les diatomites naturelles (DN) contrairement au charbon actif (CAG) où les q_e ne correspondent pas au q_e théorique.

La validité de l'équation de Temkin (voir Tableau 8) est testée en traçant q_e en fonction de $\ln(C_e)$ présentée sur la figure 11.

Les paramètres d'adsorption résultant de l'application du modèle de Temkin ainsi les techniques de régression linéaire et de calcul d'erreur sont présentées dans les tableaux suivant :

Tableau 18 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif en grains par l'application de l'isotherme de Temkin et les fonctions d'erreurs.

T	R ²	RT/bt	AT	bt	HYBRID	MPSD	ARE	SE	ERRSQ
15	0.9419	16.61	0.75	149.15	179.34	29.16	20.40	7.64	292.46
25	0.9604	15.32	1.33	161.76	265.27	56.13	29.81	6.92	191.65
30	0.9942	14.05	1.88	176.42	28.70	14.318	09.18	2.69	29.12
40	0.965	15.84	0.91	156.43	121.29	26.77	18.17	5.9	174.34

Tableau 19 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur la Diatomite naturelle par l'application de l'isotherme de Temkin et les fonctions des erreurs (Djahnit, 2013).

T	R2	RT/bT	AT	HYBRID	MPSD	ARE	Sre	EABS	RMSE	X2	NSD
20	0,9484	7,30	3,07	43,19	17,35	9,45	10,40	15,04	2,68	2,59	16,06
30	0,9506	7,53	4,01	39,48	15,41	9,45	10,44	18,66	2,83	2,36	14,26
40	0,9631	7,75	4,20	22,97	10,20	9,45	10,37	14,22	2,55	1,37	9,45
50	0,9576	7,78	6,74	34,28	13,54	9,45	10,47	14,79	2,98	2,05	12,54

D'après la figure 11 et les résultats obtenus dans les tableaux 18 et 19, il est clair que l'équation de Temkin n'est pas applicable dans le cas de la rétention du Bleu de méthylène par les deux matériaux. Même si elle présente des coefficients de corrélation proche de 1 avec 0,9942 pour le charbon actif (CAG) et 0,9631 pour la diatomite naturelle.

III.3.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores (Hamouche, 2013).

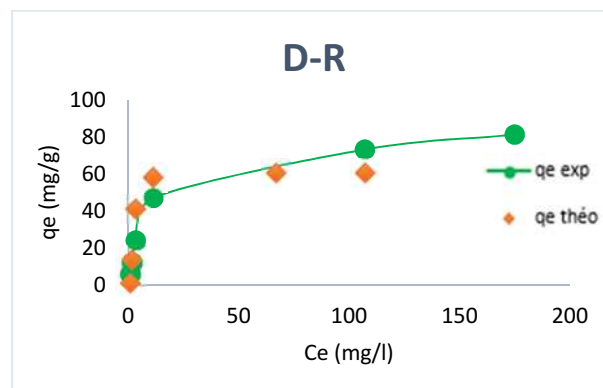


Figure 16 : Isothermes théoriques et expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) selon le modèle de Dubinin-Radushkevich.

Sur cette figure on remarque que les valeurs de q_e théoriques ne correspondent pas aux valeurs q_e expérimentales du modèle de Freundlich.

Les paramètres d'isotherme de Dubinin-Radushkevich représentés par la constante K_{D-R} liée à l'énergie d'adsorption calculé à partir de la pente du tracé de $\ln(q_e)$ en fonction de ε^2 (voir figure 11), et l'énergie moyenne d'adsorption E' (KJ/mol) obtenue à partir des valeurs de K_{D-R} . Ces paramètres sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 20 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif en grains par l'application de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich et les fonctions d'erreurs.

T	R ²	KD-R	qm D-R	E'	MPSD	HYBRID	ARE	SE	ERRSQ
15	0.7492	2.00E-06	45.35	5.00E-01	58.16	950.79	43.25	21.88	2395.39
25	0.9679	2.00E-06	63.61	5.00E-01	27.42	242.34	21.24	12.06	582.62
30	0.8324	5.00E-05	43.44	1.00E-01	57.54	661.79	38.47	16.11	1038.89
40	0.8367	1.00E-6	32.35	7.07E-01	48,9	1243.94	36.45	29.14	4248.37

Les résultats de l'application des modèles montrent que l'équation de Dubinin-Radushkevich ne correspond pas aux données expérimentales puisque le coefficient de corrélation R^2 est de 0,8324.

Par ailleurs, Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E') calculée selon la formule 9, Fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés (El-Sadaawy et Abdelwahab, 2014).

$$E' = \frac{1}{\sqrt{2K_{D-R}}} \quad [9]$$

Lorsque $E' < 8$ KJ/mol : la physisorption domine le mécanisme d'adsorption ;

$8 < E' < 16$ KJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant ; $E' > 16$ KJ/mol : la sorption est dominée par la diffusion moléculaire.

Le résultat de calcul de E' donne 0,1 KJ/mol pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le (CAG). Cette valeur est inférieure à 8 KJ/mol, ce qui indique que l'adsorption du bleu de méthylène sur la surface de ce matériau est de type physique (Gherbi, 2008).

Conclusion

Conclusion

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination d'un colorant synthétique présent dans les effluents d'industrie du textile et de la tannerie par les procédés d'adsorption.

Ainsi, notre recherche comporte plusieurs volets :

Le premier s'est axé sur l'adsorption des colorants sur le charbon actif à base de noyaux d'olive, nous nous sommes intéressés à l'étude de la rétention du bleu de méthylène en régime statique sur le charbon actif, l'influence de certains paramètres comme la température, la quantité de l'adsorbant et l'adsorbat sur la rétention de ce colorant a retenu notre attention.

Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif en grain montre qu'au bout de 15 minutes de contact seulement, le taux d'élimination est de 93,44% avec une capacité d'adsorption correspondante à 11,68 mg/g, toutefois, l'adsorption du Bleu de méthylène après 60 min de traitement atteint 95,56 %.

La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-seconde ordre, notamment les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e mg/g) du Bleu de méthylène sur des adsorbant hétérogènes sont conformes aux hypothèses de ce modèle.

Afin d'optimiser la conception du système d'adsorption, il est important d'établir le modèle d'isotherme le plus approprié. Diverses équations d'isothermes comme ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich ont été utilisés pour décrire les caractéristiques d'équilibre d'adsorption du Bleu de Méthylène sur le charbon actif (CAG).

En effet, ces isothermes de classe L type Langmuir présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

L'hypothèse la plus vraisemblable serait que l'adsorption se fait en monocouche, avec une distribution uniforme des énergies de liaisons, ainsi qu'avec la présence d'interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des valeurs d'erreurs les plus faibles possible, et pour des coefficients de corrélation les plus proche de 1.

La comparaison de la capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) et sur divers adsorbants révèle que le charbon actif (CAG) présente une capacité d'adsorption raisonnable du Bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses compte tenu des conditions expérimentales qui ont été rapportés dans la littérature.

Pour conclure, nous pouvons dire que cette étude a atteint son but celui de la valorisation et comparaison des capacités d'adsorption diatomite/charbon et que ces derniers sont efficaces pour le traitement des différents rejets issus de l'industrie textiles.

L'utilisation de nouveaux matériaux composites comme diatomite/charbon est un procédé d'avenir simple, écologique et économiquement rentable.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à mettre en pratique ces résultats par l'investigation de la faisabilité du traitement en continu ; puis l'essai du traitement d'effluents industriels réel par les mêmes matériaux utilisés.

Références Bibliographiques

- ALLEN, S.J. et al. (2004).** Adsorption isotherm models for basic adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 208. pp. 322-333.
- AL-DEGS, Y. et al. (2007).** Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems. *Chemical Engineering Journal*, vol. 128. pp. 163-167.
- AKSU, Z., TEZER, S. (2001).** Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of remazol black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Proc. Biochem.*, vol. 36. pp. 431-439.
- ASMAA, B.K. et al. (2010).** Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, *Res des sciences de l'eau*, Vol. 23. No. 4. pp. 375-388.
- BABAKHOUYA, N. (2010).** Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. [En ligne]. Université M'Hamed Bougara. Boumerdes. [Consulté le 29 Aout 2014]. Disponible sur : < <https://www.univ-boumerdes.dz/Babakhouyanaouel.pdf> >.
- BAILEY, S.E. et al. (1999).** A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.*, vol. 33. pp. 2469-2479.
- BAHRI, N. (2012).** Décoloration de l'eau par adsorption sur la diatomite, Diplôme de master. ENSSMAL.36p.
- BARKA, N. (2004).** Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif. [En ligne]. Université Ibn Zohr, Agadir. [Consulté le 10 Aout 2014]. Disponible sur : < <https://www.Barkanoureddine.voila.net/fr/memoire.pdf> >.
- BEHNAMFARD, A., SALARIRAD, M.M. (2009).** Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170. pp. 127-133.
- BELHOUCHE, N. (2010).** Contribution à l'élimination de l'ammoniac ionique en pisciculture, Mémoire Magister, ENSSMAL. 102 p.
- BEN TAHAR, F. et al. (2004).** Décoloration des eaux usées de levurerie par adsorption sur charbon. *J. Environ. Eng. Sci.*, vol. 3. pp. 269-277.
- BOEGLIN, J.L. (2002).** Lutte contre la pollution de l'eau, traitement physico-chimique de la pollution soluble. *Techniques de l'ingénieur*, G 1271.

BOUAZZA, F. (2012). Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. [En ligne]. Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen, Algérie. [Consulté le 16 Aout 2014]. Disponible sur : <<https://www.univ-tlemcen.dz/BouazzaFaiza/mémoire.pdf>>.

BOUGDAH, N. (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. [En ligne]. Université 20 Août 55. Skikda, Algérie. [Consulté le 16 Aout 2014]. Disponible sur : <www.univ-skikda.dz/doc/memoireBOUGDAH_NABIL.pdf>.

BOULKRAH, H. (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différentes adsorbants. [En ligne]. Université 20 Août 55. Skikda, Algérie. [Consulté le 19 Aout 2014]. Disponible sur : <www.univ-skikda.dz/doc/memoireBOULKRAH_HAFIDA.pdf>.

BOUJELBEN, N. et al. (2009). Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163. pp. 376–382.

BOUZIANE, N. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Thèse de magister. Université Mentouri de Constantine, Algérie. 167 p.

CHIOU, M.S., LI, H.Y. (2003). Adsorption behaviour of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, vol. 50. pp. 1095-1105.

DJAHNIT, N. (2013). Réactivité de la diatomite modifiée par carbonatation de sa surface modélisation des cinétiques et des équilibres d'adsorption du bleu de méthylène, diplôme master, ENSSMAL.43 p.

DWIVEDI, C.P. et al. (2008). Column performance of granular active carbon packed bed for Pb²⁺ removals. *Journal of hazardous materials*, vol. 156. pp. 596-603.

EDELINE, F. (1998). L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie. 4^{ème} édition. CEBEDOC. SPRI. Liège, Belgique.

EL-SADAAWY, M., ABDELWAHAB, O. (2014). Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. *Alexandria Engineering Journal*, vol. 53. pp. 399–408.

ERRAIS, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anionique. [En ligne]. Université de Strasbourg. France. [Consulté le 26 juin 2014]. Disponible sur : <https://www.scd-these.u-strasbourg.fr/2117/01/errais_emna_2011r.pdf>.

GARG, V.K. et al. (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes Pigments*, vol. 63. pp. 243-250.

GHERBI, N. (2008). Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. [En ligne]. Université Mentouri de Constantine, Algérie. [Consulté le 1 juillet 2014]. Disponible sur : < <https://www.umc.edu.dz/buc/these/ch-ind/GHE5243.pdf> >.

GUPTA, S.S., BHATTACHARYYA, K.G., (2008). Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, vol. 87. pp. 46–58.

HAMDI, B. (1998). Etude physico-chimique des diatomites Algériennes. Thèse de doctorat d'état. USTHB. Alger.

HAMDI, B. (2010). Study of the possibility to use of diatomaceous earth in the thermal insulation. Efeea'10 International Symposium on Environment Friendly Energies in Electrical Applications. 2-4 November 2010, Ghardaïa, Algeria.

HAMOUCHE, A. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. [En ligne]. Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Algérie. [Consulté le 28 Aout 2014]. Disponible sur : < <https://www.univ-boumerdes.dz/Hamouche> >.

HEMSAS, S. (2008). Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés, étude dynamique, Mémoire Magister, université M'hamed Bougara. Boumerdes, Algérie.

HLAVACKOVA, P. (2005). Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France.

HO, Y., MCKAY, S. (1998). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Elsevier Science; Wat. Res.*, vol. 34. No. 3. pp. 735-742.

KHAMBHATY, Y., et al. (2009). Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus Niger*. *Chemical Engineering Journal*, vol. 145. pp. 489–495.

KUMAR, S.P. et al. (2011). Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*, vol. 167. pp. 122–131.

LIU, H. et al. (2013). Competitive adsorption of Cd (II), Zn (II) and Ni (II) from their binary and ternary acidic systems using tourmaline. *Journal of Environmental Management*, vol. 128. pp. 727-734.

LOSI, M.E. et al. (1994). Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate – contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. *J. Enviro.Gual*, vol. 23. pp. 141 – 1150.

MCKAY, G. et al. (1982). Adsorption of dyes on chitin. Equilibrium studies. *J.App. polym. Sci*, vol. 27. pp. 3043-3057.

MOUMENINE, S. (2011). Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. [En ligne]. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen. [Consulté le 29 Aout 2014]. Disponible sur : https://www.univ-tlemcen.dz/mémoire/MOUMENINE_SARAH.pdf.

N'GUESSAN, J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse. 208 p.

OURTI, L. (2013). Modélisation de la cinétique et isotherme de l'adsorption du bleu de méthylène sur les composés à base de diatomite, Mémoire de Master, ENSSMAL.

PAGGA, U., BROWN, D. (1986). The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, vol. 15. pp. 479-491.

PULS, R.W. et al. (1994). Transport and transformation of hexavalent chromium through soils into ground water. *Journal of soil contamination*, vol. 3. No. 2. pp. 203 – 224.

TORAB-MOSTAEDI1, M. et al. (2010). Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. vol. 27, No. 02. pp .299 – 308.

WECKHUYSEN, B. et al. (1996). Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides. *Chem. Rev*, vol. 96. pp. 3327 – 3349.

ZHANG, M. (2011). Adsorption study of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chem. Eng. J*, vol. 172. pp. 361-368.

Annexes

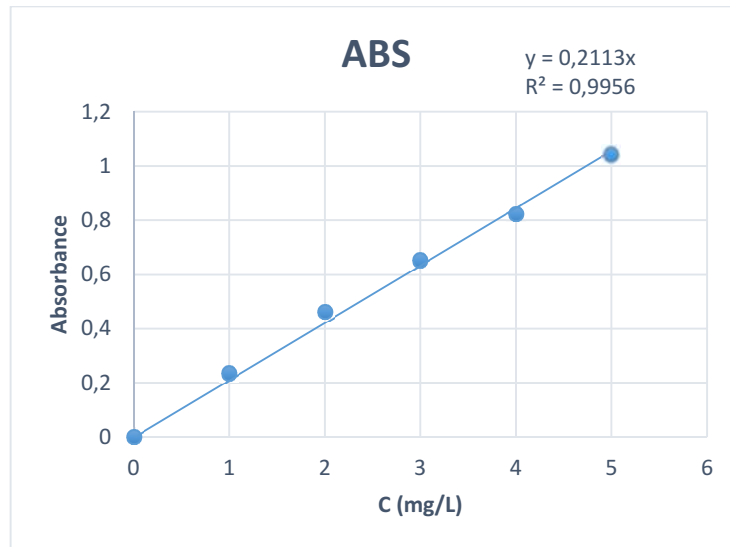


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de la solution du bleu de méthylène.

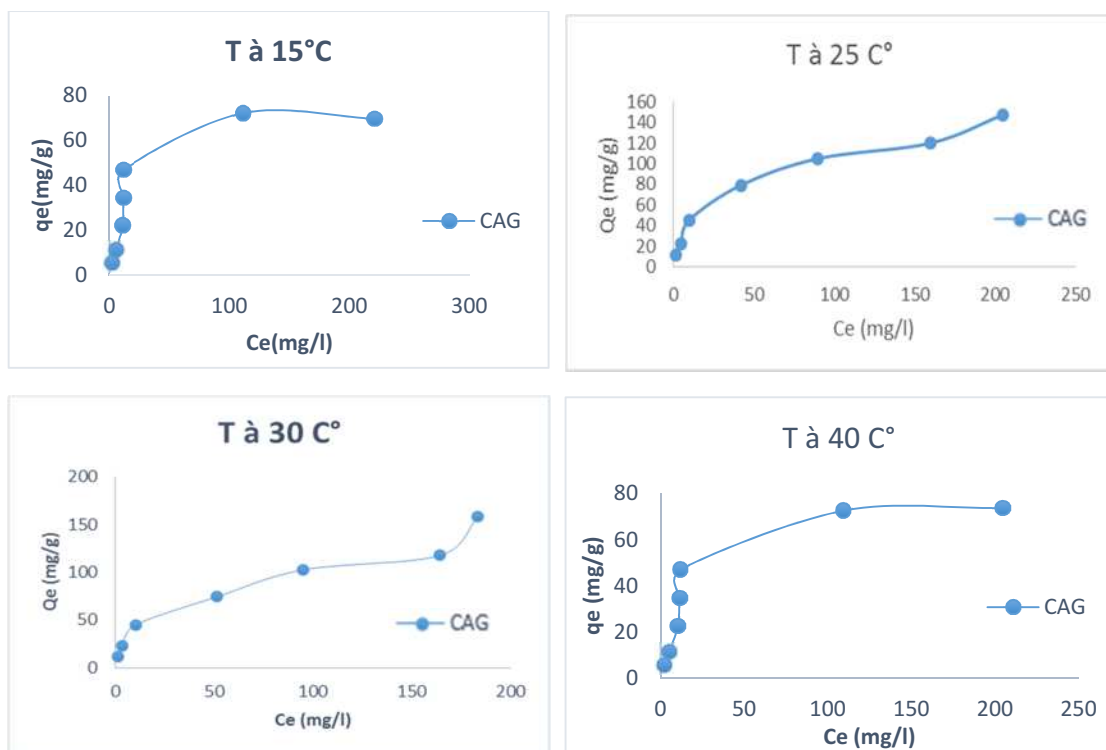


Figure 2 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif à 15, 25, 30 et 40°C et à une masse de 100mg du charbon actif (CAG).

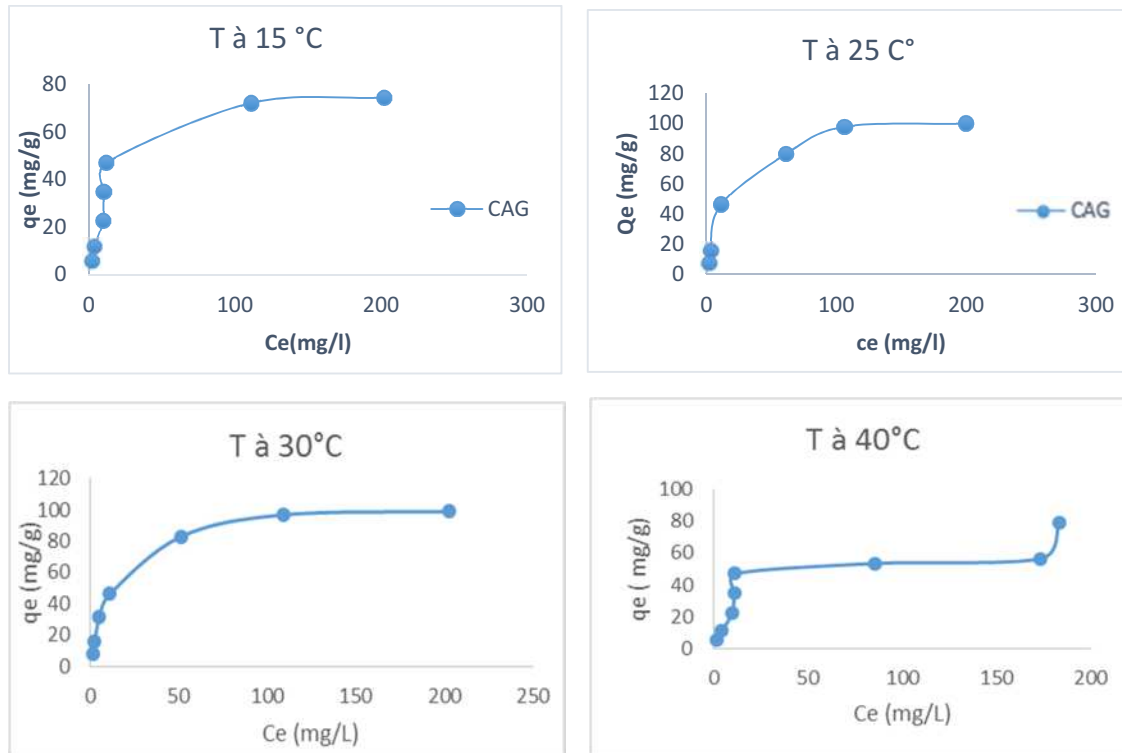


Figure 3 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif à 15, 25, 30 et 40°C et à une masse de 150mg du charbon actif.

Tableau 1 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) par l'application du modèle de Langmuir et les fonctions d'erreurs à $m = 100\text{mg}$.

Langmuir									
T	qm	KL	RL	R ²	MPSD	HYBRID	ARE	SE	ERRSQ
15	75,75	0,049	0,285	0,9785	25,90	237,44	18,13	10,19	23478,02
25	156.25	0.032	0.379	0.9742	18.32	143.51	13.76	10.83	587.14
30	153.84	0.033	0.372	0.9233	31.10	408.50	23.22	18.40	1694.23
40	81.96	0.036	0.353	0.9635	20.80	20.81	12.88	9.02	325.90

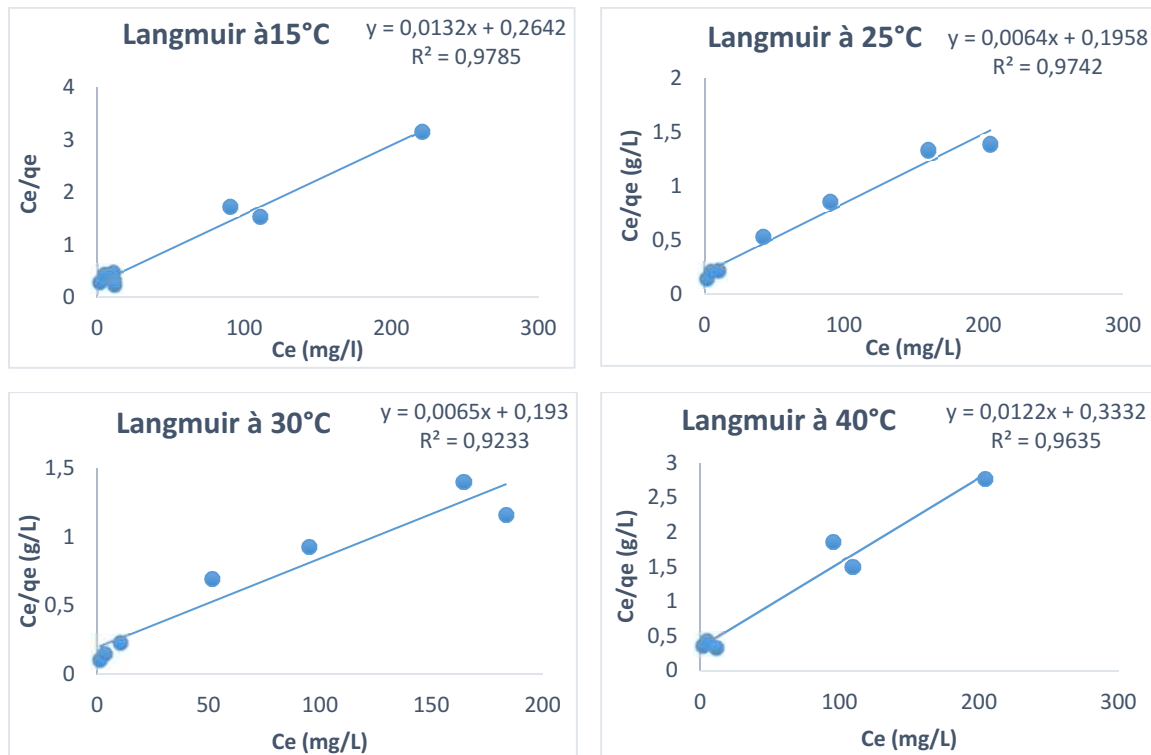


Figure 4 : Application du modèle de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) :
 ($C_0 = 25$ à 500 mg/l ; $m = 100$ mg ; $T = 15, 25, 30, 40^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$; $t = 1$ h).

Tableau 2 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) par l'application du modèle de Langmuir et les fonctions d'erreurs à $m = 150$ mg.

Langmuir									
T	qm	KL	RL	R ²	MPSD	HYBRID	ARE	SE	ERRSQ
15	79,36	0,05	0,28	0,9725	22,51	213,67	15,67	9,92	590,68
25	109.89	0.053	0.27	0.9975	10.76	32.15	7.10	4.19	70.36
30	106.38	0.07	0.22	0.9993	9.61	13.82	4.92	2.03	20.69
40	72.46	0.055	0.26	0.9458	24.92	246.82	18.98	10.99	14325.86

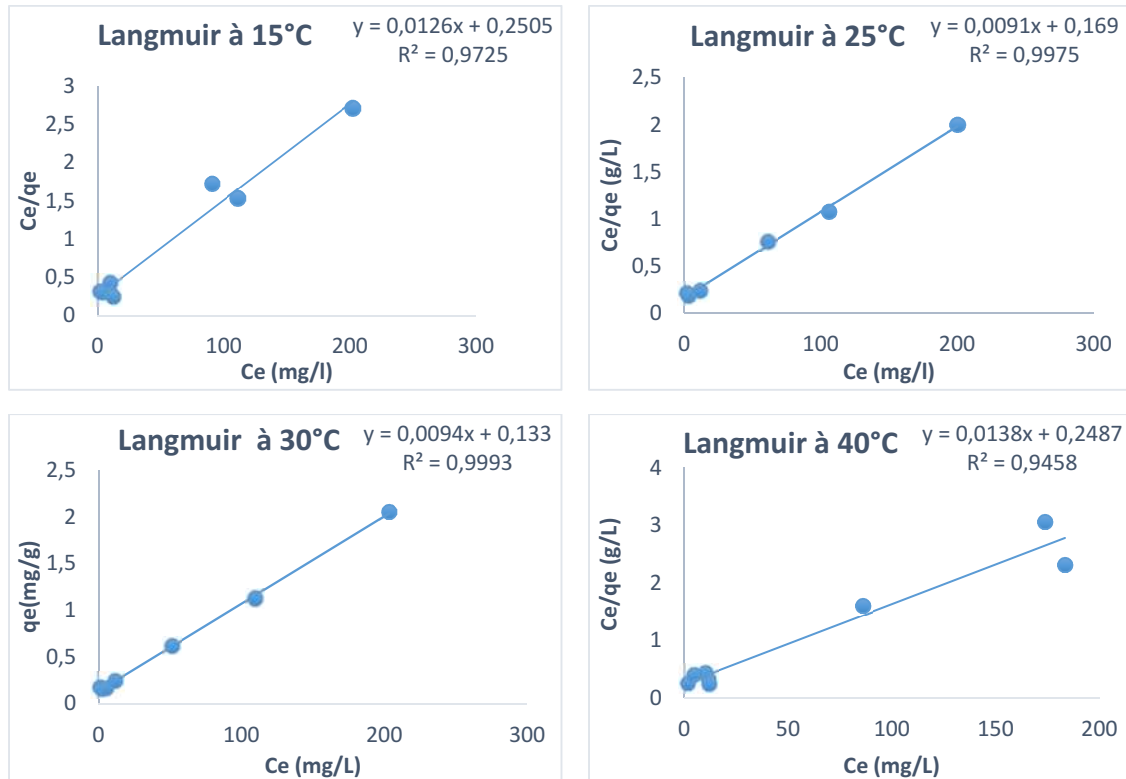


Figure 5 : Application du modèle de Langmuir sur les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) :
 ($C_0 = 25$ à 500mg/l ; $m = 150\text{mg}$; $T = 15, 25, 30, 40^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$; $t = 1\text{h}$).

Tableau 3 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) par l'application du modèle de Freundlich et les fonctions d'erreurs a $m = 100\text{mg}$.

Freundlich									
T	K_f	$1/n$	n	R^2	MPSD	HYBRID	ARE	SE	ERRSQ
15	7,07	0,48	2,07	0,805	40,75	512,25	29,89	15,73	8849,99
25	10.79	0.50	1.99	0.9711	16.96	149.21	11.78	10.98	603.01
30	12.22	0.47	2.11	0.9808	14.12	128.99	10.45	11.45	655.58
40	05.33	0.52	1.88	0.9071	32.05	331.27	22.77	12.49	624.38

Tableau 4 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) par l'application du modèle de Freundlich et les fonctions d'erreurs a $m = 150\text{mg}$.

Freundlich									
T	K_f	$1/n$	n	R^2	MPSD	HYBRID	ARE	SE	ERRSQ
15	7,46	0,47	2,08	0,8184	41,36	459,21	28,40	14,63	8939,60
25	08.46	0.51	1.92	0.9265	32.68	478.10	21.46	18.99	1442.96
30	10.54	0.48	2.08	0.9082	35.03	472.30	23.99	18.68	1744.82
40	07.63	0.45	2.20	0.8043	40.45	486.73	28.93	14.67	7105.07

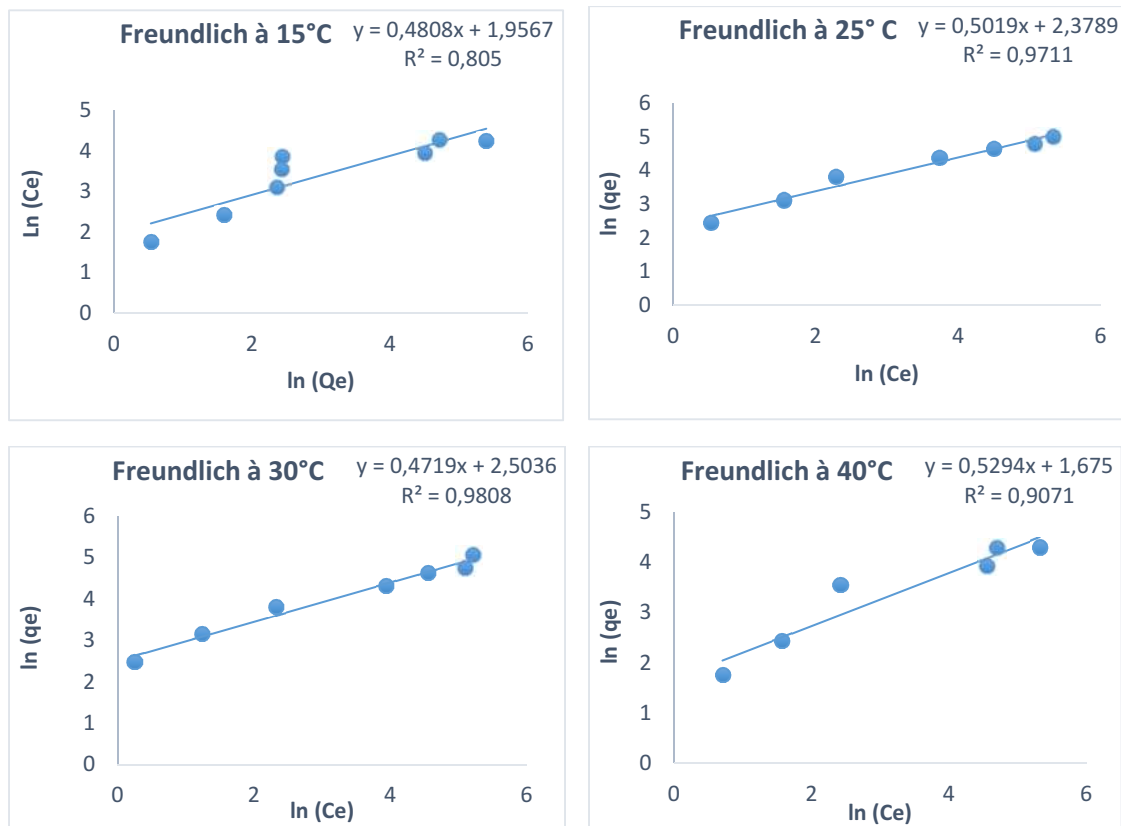


Figure 6 : Application du modèle de Freundlich sur les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) :
 $(C_0 = 25 \text{ à } 500\text{mg/l} ; m = 100\text{mg} ; T = 15, 25, 30, 40^\circ\text{C} ; \text{pH} = 7 \pm 0,2 ; t = 1\text{h})$.

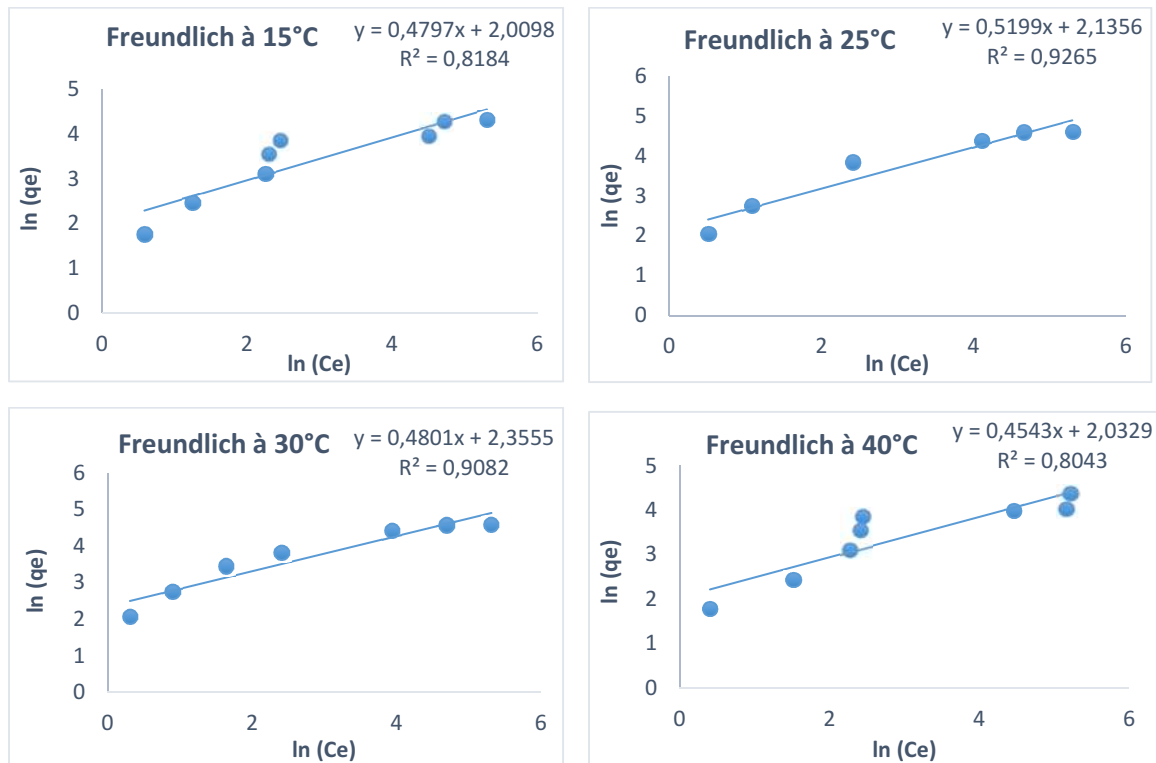


Figure 7 : Application du modèle de Freundlich sur les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) :
($C_0 = 25$ à 500mg/l ; $m = 150\text{mg}$; $T = 15, 25, 30, 40^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$; $t = 1\text{h}$).

Tableau 5 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) par l'application du modèle de Temkin et les fonctions d'erreurs à $m = 100$ et 150mg .

Temkin										
	T	bt	RT/bt	A_T	R^2	MPSD	HYBRID	ARE	SE	ERRSQ
m (100mg)	15	177,26	13,98	0,84	0,8775	38,71	293,75	25,18	9,54	5113,11
	25	91.12	27.20	0.60	0.9657	43.79	298.77	22.34	10.42	543.36
	30	96.59	25.66	0.76	0.9009	49.41	532.45	26.79	18.40	1693.38
	40	164.49	15.06	0.63	0.9427	32.75	183.33	21.70	07.89	249.34
m (150mg)	15	171,94	14,41	0,87	0,9077	26,77	194,30	19,40	8,53	5236,02
	25	120.83	20.51	0.82	0.9915	11.84	31.00	7.53	4.20	70.73
	30	125.59	19.73	1.01	0.9900	11.47	29.88	7.87	4.20	88.51
	40	189.57	13.07	0.98	0.8557	37.19	295.82	25.07	10.22	4446.49

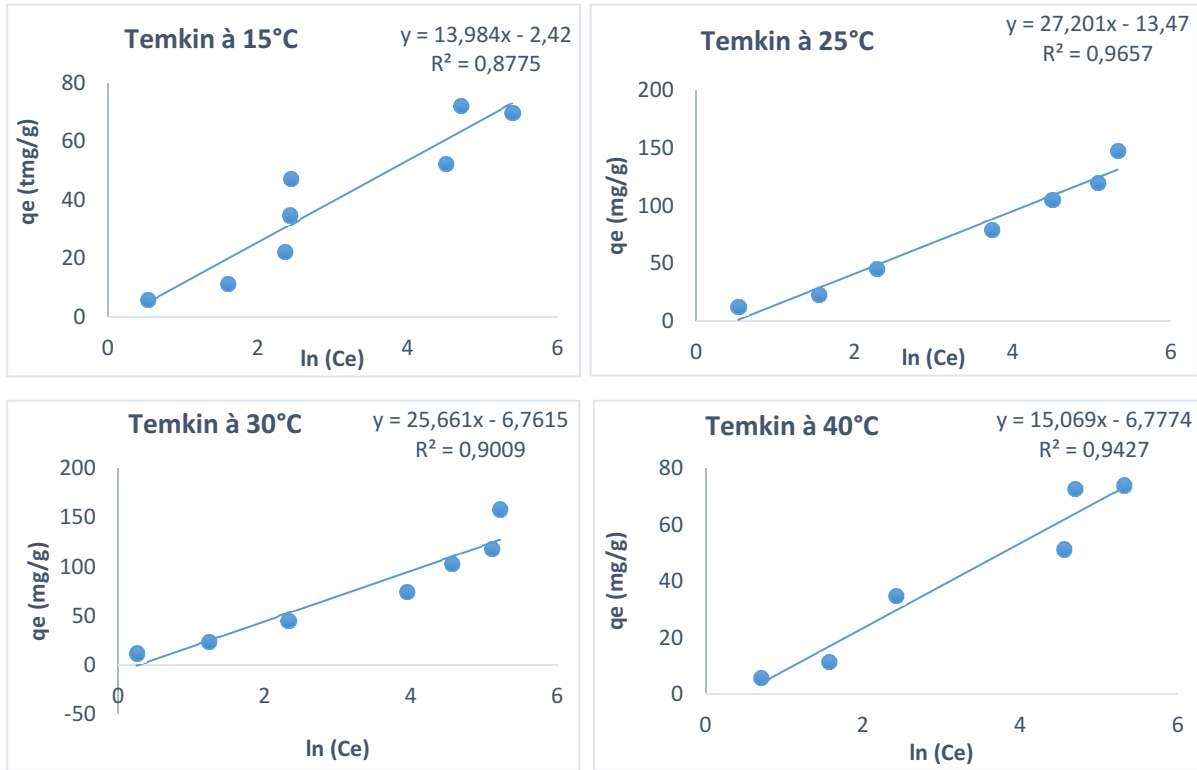


Figure 8 : Application du modèle de Temkin sur les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) : ($C_0 = 25$ à 500mg/l ; $m = 100\text{mg}$; $T = 15, 25, 30, 40^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$; $t = 1\text{h}$).

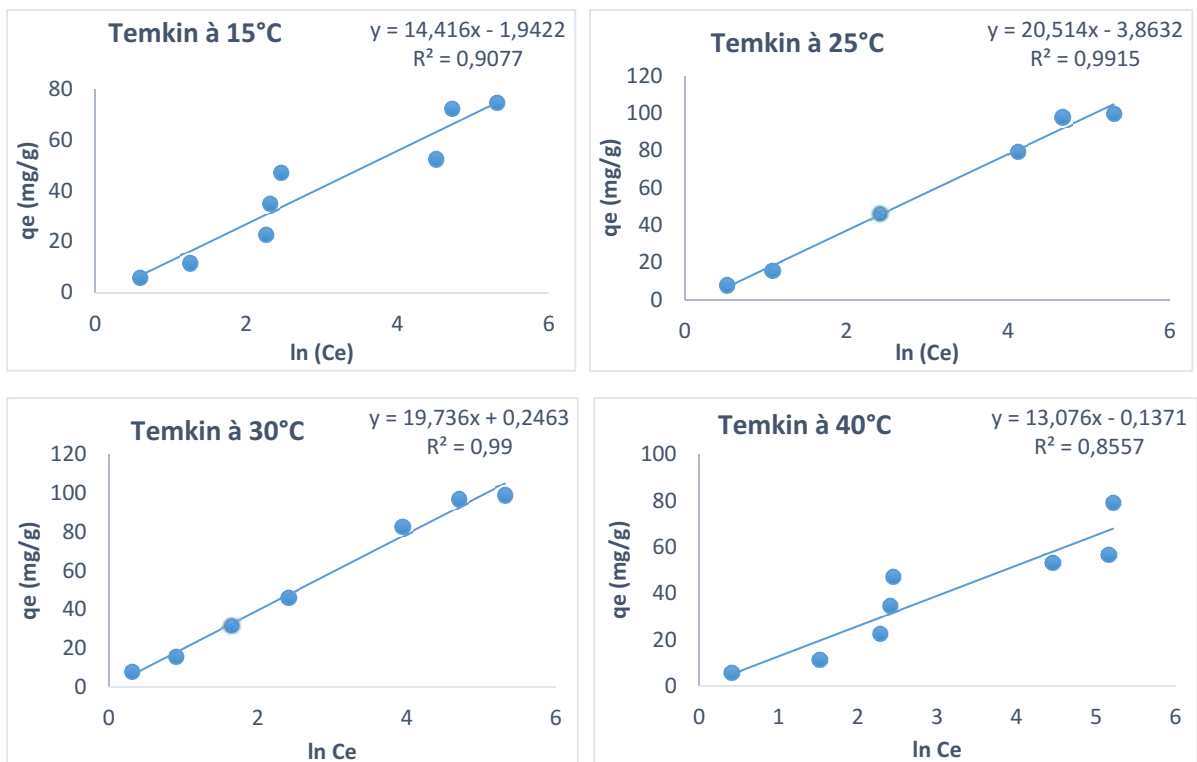


Figure 9 : Application du modèle de Temkin sur les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) : ($C_0 = 25$ à 500mg/l ; $m = 150\text{mg}$; $T = 15, 25, 30, 40^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$; $t = 1\text{h}$).

Tableau 6 : Résultats de calcul des paramètres d'adsorption du Bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) par l'application du modèle de D-R et les fonctions d'erreurs à $m = 100$ et 150 mg.

Dubinin-Radushkevich										
	T	KD-R	$q_{m_{D-R}}$	E	R^2	MPSD	HYBRID	ARE	SE	ERRSQ
m (100mg)	15	2,00E-06	41,95	5,00E-01	0,6647	73,49	1065,24	49,20	20,06	8645,37
	25	1.00E-06	71.22	7.07E-01	0.7084	82.92	2750.25	56.69	47.13	11106.71
	30	9.00E-07	60.46	7.45E-01	0.7459	56.57	2554.45	42.68	55.41	15352.30
	40	2.00E-06	47.83	5.00E-01	0.7643	55.313	596.23	32.07	18.41	1356.42
m (150mg)	15	2,00E-06	46,22	5,00E-01	0,779	53,69	758,25	37,96	18,29	11951,04
	25	2.00E-06	72.79	5.00E-01	0.8732	46.49	761.66	34.22	22.03	1942.08
	30	1.00E-06	65.79	7.07E-01	0.8224	63.77	1282.71	46.57	26.18	3427.87
	40	1.00E-06	41.09	7.07E-01	0.6619	86.34	1307.06	53.12	20.94	20983.66

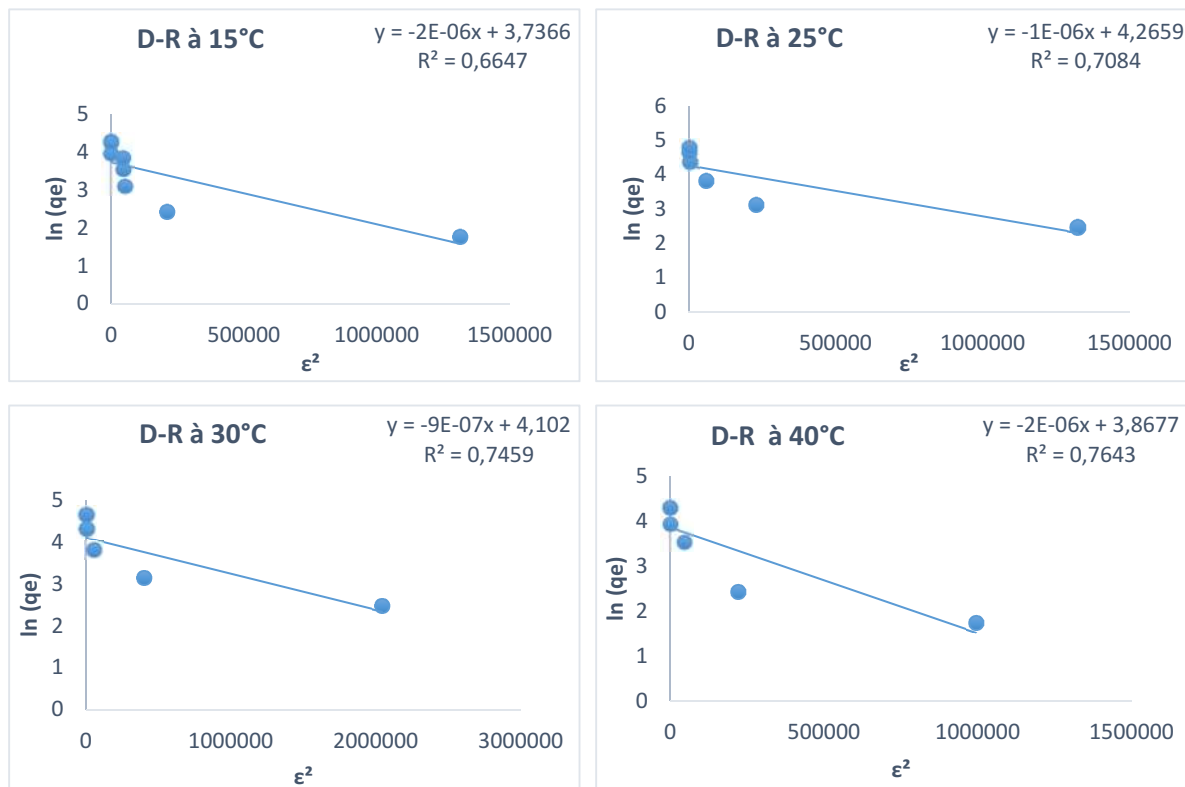


Figure 10 : Application du modèle de D-R sur les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) :

($C_0 = 25$ à 500 mg/l ; $m = 100$ mg ; $T = 15, 25, 30, 40^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$; $t = 1$ h).

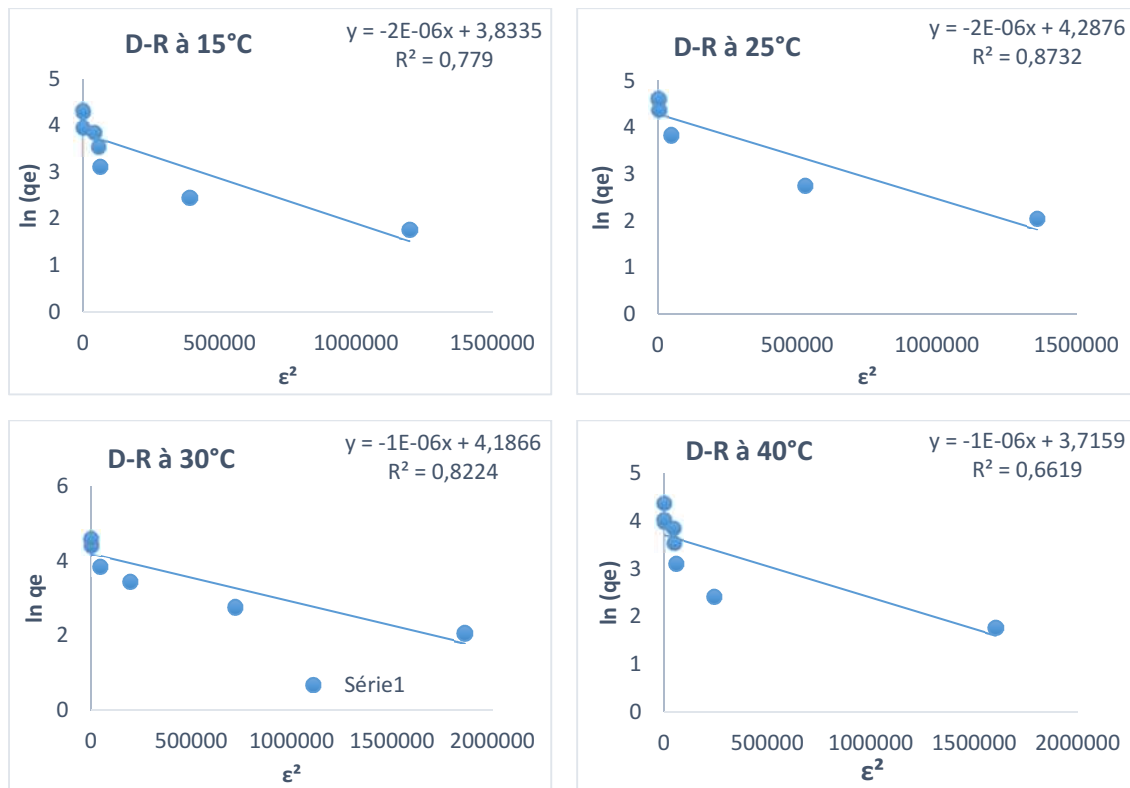


Figure 11 : Application du modèle de D-R sur les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif (CAG) :

($C_0 = 25$ à 500mg/l ; $m = 150\text{mg}$; $T = 15, 25, 30, 40^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$; $t = 1\text{h}$)