

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل
École Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



**MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER EN SCIENCES DE LA MER**

Option: ENVIRONNEMENT

Thème

**Modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption de
l'orange II sur des composites à base de diatomite**

Présenté par :

- **Mlle. BOUKHATA Megdouda**
- **Mlle. HAMOUCHE Fahima**

Soutenu le 30 /10 /2013 devant le jury suivant :

Mme Ghalmi R.	Maitre assistante (ENSSMAL)	Présidente
Mme Hamdi S.	Maitre de conférences (ENSSMAL)	Examinatrice
M^r Hamdi B.	Professeur (ENSSMAL)	Examineur
Mme Khelifa N.	Maître assistante (ENSSMAL)	Promotrice

Promotion 2012-2013

Remerciement

Nous voudrions témoigner notre plus grande gratitude à Madame Khelifa N pour avoir dirigé ce mémoire de master. Nous la prions de trouver ici l'expression de nos sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle elle a guidé notre travail, pour sa très grande disponibilité tout au long de cette étude, pour son investissement permanent et son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'elle nous a prodigués. Nous avons eu beaucoup de plaisir à travailler avec elle. Nous tenons à remercier M^{me} Ghalmi R de nous avoir fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury, qu'elle trouve ici l'expression de notre profond respect.

Nous tenons à témoigner à Monsieur le professeur Hamdi B notre respectueuse reconnaissance pour son aide et nos sincères remerciements pour l'honneur qu'il nous fait de faire partie du jury.

Un grand merci également à Mme Hamdi qui a bien voulu examiner notre travail merci donc à tous les membres du jury d'apporter leurs vives contributions à l'enrichissement de ce travail par leurs commentaires constructifs, leur bon sens et leur expérience.

Nous exprimons notre gratitude à l'ensemble de nos enseignants qui ont si soigneusement partagé leurs connaissances en sciences de la mer, passion qui nous a tous réunis à l'ENSSMAL.

Enfin, nous remercions nos parents, nos frères et sœurs pour leur soutien moral durant toutes ces années d'études et tous nos ami(e)s qui nous ont donné toute leur amitié et leur soutien.

Merci

Liste des abréviations

Symbole	Définition	Dimension
1/n	Exposante de Freundlich	-
ARE	Erreur relative moyenne	-
C ₀	Concentration initiale de l'adsorbat	(mg/l)
C _e	Concentration adsorbée à l'équilibre	(mg/l)
C _m	Concentration de la solution mère	(mg/l)
C _t	Concentration au temps t	(mg/l)
HYBRID	Fonction d'erreur partielle hybride	-
D-R	Dubinin–Radushkevich isotherm constant	(mol ² kJ ⁻²)
DNS-t	Mélange (DNS : diatomite naturelle et D (+) glucose) ayant subi un traitement thermique	-
DNS-tc	Mélange DNS ayant subi deux traitements successifs ; thermique et chimique	-
K	Constante de puissance fractionnel	(mg/g.min ⁻¹)
K ₀	Constante de la cinétique d'ordre zéro	(mg/g.min ⁻¹)
K ₁	Constante de la cinétique de premier ordre	(min ⁻¹)
K _{1 P}	Constante de la cinétique de pseudo premier ordre	(min ⁻¹)
K ₂	Constante de la cinétique de second ordre	(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
K _{2P}	Constante cinétique de pseudo second ordre	(mg/g-1.min ⁻¹)
K _f	Constante de Freundlich	(mg /g. (l/g) ^{1/n})
K _L	Constante de langmuir	(l/mg)
K _P	Constante de la diffusion intraparticulaire	(gm.g ⁻¹ min ^{-0.5})
K _T	Constante de Temkin	(l/mg)
MPSD	Écart type des pour cent de Marquardt	-
MEB	Microscope électronique à balayage	
NSD	Ecart type normal	-
N	Nombre de mesures expérimentales	-
p	Nombre de paramètres de l'isotherme	-
Q _{ads} ; Q _e	Quantité de l'orange II adsorbée à l'équilibre	(mg/g)
Q _m	Capacité de sorption de couche unitaire	(mg/g)
Q _t	Quantité adsorbée au temps t	(mg/g)
R ²	Coefficient de corrélation	-
R	Constante des gaz parfaits	(JK–1mol–1)

Liste des abréviations

T	Température	(C° ou K)
t	Le temps de contact	(min)
V	Volume de la solution	(l)
	Coefficient du modèle cinétique d'Elovich	(mg/g.min ⁻¹)
	Constante du modèle cinétique d'Elovich	(g/mg)
	Constante du modèle cinétique : puissance fractionnaire	-

Figure 01 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	5
Figure 02 : structure en feuillet d'une roche de diatomite.....	13
Figure 03 : Motif structural des silices.....	14
Figure 04 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif Extrait de THERMYA SA.....	17
Figure 05 : Structure chimique de l'orange II.....	24
Figure 06 : Spectrophotomètre.....	26
Figure 07 : Principe d'utilisation du spectrophotomètre.....	27
Figure 08 : image MEB de DN.....	30
Figure 09 : image MEB de la DNS-t.....	30
Figure 10 : image MEB de la DNS-tc	30
Figure 11 : Cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc.....	31
Figure 12 : Isotherme d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc.....	32
Figure 13 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle d'Elovich.....	33
Figure 14 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle Puissance fractionnaire.....	33
Figure 15 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle d'Oordre zéro.....	33
Figure 16 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de 1 ^{er} ordre.....	33
Figure 17 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Pseudo 1er Ordre.....	34
Figure 18 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Second ordre.....	34
Figure 19 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Pseudo second ordre type I.....	34
Figure 20 : Cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Pseudo second ordre type II.....	34

Figure 21 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Pseudo second ordre type III.....	34
Figure 22 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Pseudo second ordre type IV.....	34
Figure 23 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Diffusion interparticulaire	35
Figure24 : Histogramme des calculs de pourcentages de déviation d'erreurs des modèles cinétiques appliqués sur DNS-t et DNS-tc.....	35
Figure25 : Histogramme des coefficients de corrélations des modèles cinétiques appliqués sur DNS-t et DNS-tc.....	36
Figure 26 : les cinétiques d'adsorption de l'orange II sur DNS-t.....	37
Figure 27 : les cinétiques d'adsorption de l'orange II sur DNS-tc.....	37
Figure 28 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc.....	38
Figure 29 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc.....	38
Figure 30 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc.....	39
Figure 31 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc.....	39
Figure 32 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc.....	39
Figure 33 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc.....	39
Figure 34 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc.....	39
Figure35 : Histogramme de calculs des pourcentages de déviation d'erreurs des modèles d'isothermes appliqués sur DNS-t et DNS-tc.....	40
Figure36 : Histogramme des coefficients de corrélations des modèles d'isothermes appliqués sur DNS-t et DNS-tc.....	40
Figure 37 : les isothermes d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t.....	41
Figure 38 : les isothermes d'adsorption de l'orange II sur la DNS-tc.....	42

Liste des tableaux

Tableau 01 : Modèles cinétiques basés sur la composition des milieux.....	7
Tableau 02 : Modèle de Freundlich.....	9
Tableau 03 : Modèle de Langmuir.....	10
Tableau 04 : Modèle de Temkin.....	11
Tableau 05 : Modèle de Dubinin- Redushkevich.....	12
Tableau 06 : la composition physico-chimique du glucose	24
Tableau 07 : les propriétés physico-chimiques de l'orange II.....	25
Tableau 08 : Composition de la diatomite naturelle Algérienne.....	29
Tableau 09 : Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d'erreurs MPSD, HYBRID des quatre types du modèle de Langmuir sur DNS-t	40

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I: Synthèse bibliographique	
I. caractéristiques générales de l'adsorption	3
I.1. Définition de l'adsorption	3
I.2. Principe générale de l'adsorption	4
I.3. Mécanisme d'adsorption	5
I.4. Cinétique d'adsorption	6
I.5. Isotherme d'adsorption	6
I.6. Modélisation de l'adsorption	6
I.6.1. Les modèles cinétiques	6
• Modèle d'Elovich.....	7
• Modèle puissance fractionnaire.....	7
• Modèle zéro ordre.....	7
• Modèle 1 ^{er} ordre	7
• Modèle pseudo 1 ^{er} ordre.....	7
• Modèle 2 nd ordre.....	7
• Modèle pseudo-2 nd ordre type I.....	7
• Modèle pseudo -2 nd ordre type II.....	7
• Modèle pseudo -2 nd ordre type III.....	7
• Modèle pseudo-2 nd ordre type IV.....	7
• Modèle intraparticulaire.....	7
I.6.2. Validation des modèles de la cinétique d'adsorption	8
I.6.3. Modèles d'équilibres d'adsorption	8
I.6.3.1. Modèle de Freundlich	8
I.6.3.2. Modèle de Langmuir	9
I.6.3.3. Modèle de Temkin	10
I.6.3.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich	11
I.6.4. Validation des modèles d'isothermes d'adsorption	12
II. Généralités sur la diatomite	13
II.1. Origine de la diatomite	13
II.2. Structure de la diatomite	13

II.3. Propriétés physico-chimiques de la diatomite.....	14
II.3.1. Propriétés physiques.....	14
II.3.2. Propriétés chimiques.....	15
II.4. Domaine d'application	15
III. Charbon actif	16
III.1. généralités sur le charbon actif.....	16
III.2. Propriétés physico-chimiques de charbon actif.....	16
III.2.1. Propriétés physique.....	17
III.2.2. Propriétés chimiques.....	18
III.2.2.1. Composition globale du charbon actif.....	18
III.2.2.2. Fonctions de surface du charbon actif.....	18
IV. Colorants	19
IV.1. Classification des colorants.....	19
IV.1.1. Colorants basiques ou cationiques.....	19
IV.1.2. Colorants acides ou anioniques.....	20
IV.1.3. Colorants à complexes métalliques.....	20
IV.1.4. Colorants réactifs.....	20
IV.2. Toxicité des colorants.....	20
V. Modélisation	21

Chapitre II : Matériels et méthodes

I. Les supports solides	23
I.1. Diatomite.....	23
II.2. Matériaux composites.....	23
II. La solution colorante	24
II.1. Orange II.....	24
II.2. Propriétés physico-chimiques de l'orange II.....	25
III. Technique d'analyse des concentrations résiduaire	25
III.1. Définition du spectrophotomètre.....	26
III.2. Principe d'utilisation du spectrophotomètre.....	26
IV. Détermination des concentrations à l'équilibre	27
IV.1. Cinétique d'adsorption.....	27

IV.2. Isothermes d'adsorption	28
--	-----------

Chapitre III : Résultats et discussion

I. propriétés physico-chimiques de la diatomite naturelle Algérienne	29
II. Caractérisation morphologiques de DN, DNS-t, DNS-tc	29
III. Résultats expérimentaux.....	30
III.1. Cinétique d'adsorption	30
III.2. Isotherme d'adsorption.....	32
IV. Modélisation des résultats d'adsorption	32
IV.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	33
IV.2. Comparaison des résultats des modèles cinétiques	36
IV. 3. Modélisation d'isothermes d'adsorption	38
IV.4. Comparaison des résultats des modèles d'isotherme.....	41
Conclusion générale.....	43

Bibliographie

Annexes



Introduction

La pollution des eaux est devenue une réalité incontestable, le problème est mondial, dans certains secteurs, il est devenu suffisamment aigu pour que les autorités prennent des mesures contraignantes. Cette situation est une conséquence directe de l'industrialisation du monde moderne, du développement des cultures intensive dans le domaine agricole et du boom démographique du vingtième siècle. En effet, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans des conditions aérobie en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Cependant les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants.

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans de larges domaines (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.). L'adsorption des colorants a fait l'objet de plusieurs recherches qui se sont appuyés sur des modèles mathématiques afin de déterminer le meilleure modèle régissant cette adsorption.

Dans ce cadre notre intervention réside en l'exploitation d'une base de données sur les résultats des expériences effectuées préalablement par Mme Khelifa.

La démarche scientifique de M^{me} Khelifa consistée à élaborer des matériaux composites à base de DN, mener des expériences d'adsorptions en système batch de l'orange II réactif anionique largement utilisé dans l'industrie textile sur deux adsorbants composites à base de diatomite.

Notre mission c'est de vérifier l'applicabilité de 11 modèles cinétiques et 7 modèles isothermes d'une part et valider d'autre part leurs efficacités en utilisant deux fonctions d'erreurs à savoir (NSD) et (ARE) pour les cinétiques d'adsorption et (MPSD) et (HYBRID) pour les isothermes d'adsorption.

Cette étude est subdivisée en trois chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption, la diatomite, le charbon actif, les colorants, et la modélisation.

Le deuxième chapitre a abordé le matériel utilisé et les méthodes appliquées.

Le troisième chapitre est consacré pour la réalisation de la modélisation, la comparaison des modèles et validation des résultats obtenues.

Enfin, sur la base des résultats que nous allons obtenir, nous clôturons ce mémoire avec une conclusion générale.



Chapitre I
Synthèse bibliographique

I. Caractéristiques générales de l'adsorption

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus.

I.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. (Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias *et al.*, 2002).

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

-**La physisorption** est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible. Ce type d'adsorption se caractérise par :

La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, la réduction de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température, ainsi que la réversibilité qui est relativement facile (Chitour, 1981).

- **La chimisorption** est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est

beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique. (Harker et al, 2002).

Elle se caractérise par :

- Une longue durée pour l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- La chaleur dégagée durant l'adsorption, environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique.
- Non réversible (Chitour ,1981).

I.2. Principe générale de l'adsorption

Une solution renfermant le soluté concerné par l'adsorption est mise en contact avec une masse connue d'un solide adsorbant. L'adsorption du soluté se traduit par des variations simultanées de sa concentration en solution et de celle à la surface du solide. Ces dernières sont déterminées expérimentalement. Explicitement, soit une solution de volume V contenant un soluté (i) à la concentration C_{i0} mise en contact avec une masse m_s de solide adsorbant. À un instant donné (t), si la concentration de la solution est C_i , alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide, est donnée par la différence $V(C_{i0} - C_{it})$ (mol). Si cette disparition est due à l'adsorption, la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant (t) est alors:

$$Q_{ads} = \frac{V(C_{i0} - C_{it})}{m_s} \dots\dots\dots(1)$$

Avec :

Q_{ads} : quantité de soluté adsorbée en équilibre (mg/g) ;

V : volume de la solution (l) ;

C_{i0} : concentration initiale de soluté (mol/l);

C_{it} : concentration de soluté au temps t (mol/l);

m_s : masse de l'adsorbant (g) ;

La disparition du soluté de la phase liquide a lieu pendant une certaine durée et, par conséquent, la concentration C_i et la quantité Q_{ads} varient en fonction du temps. Ces variations représentent des cinétiques d'adsorption.

I.3.Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse de molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Sun et Meunier, 2003) : (Figure 01.)

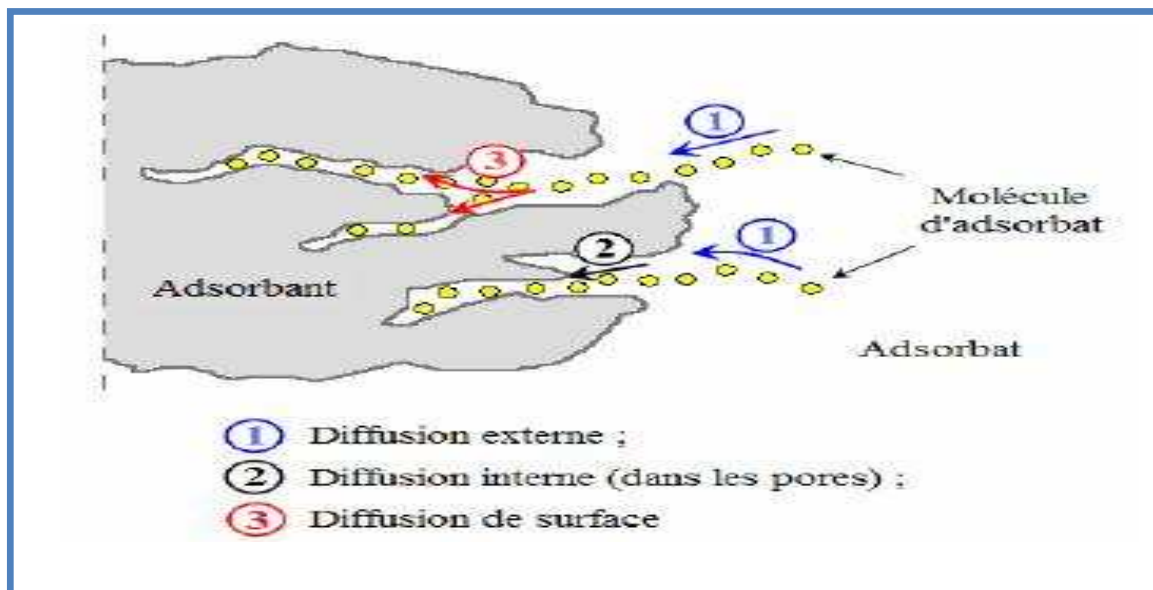


Figure 01 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain
 (d'après Sun et Meunier, 2003)

- ❖ La diffusion externe ou transfert de masse externe qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Ce transfert dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- ❖ La diffusion interne ou transfert interne macroporeux ou les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les macropores formés entre les cristallines ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement dans la phase fluide remplissant des pores.
- ❖ La diffusion de surface ou transfert interne microporeux, pour certains adsorbants, il peut également y avoir une contribution de la diffusion des molécules

adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant, ou les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption). Cette diffusion est aussi additive par rapport aux flux globaux de matière.

I.4. Cinétique d'adsorption

La capacité et la vitesse d'adsorption sont les deux facteurs les plus importants qui déterminent une marche de processus d'adsorption et son résultat.

La cinétique d'adsorption dépend de la vitesse du processus, de la structure des adsorbants, du type de solide et des conditions opératoires.

I.5. Isotherme d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend des interactions adsorbant-adsorbat ainsi que des propriétés de ces dernières. Les données expérimentales obtenues sous les conditions d'équilibres peuvent être utilisées pour déduire les isothermes d'adsorption, représentées par les courbes liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbé par masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre d'adsorption. L'étude de leurs allures est représentative de mode d'adsorption et des mécanismes mis en jeu.

I.6. Modélisation de l'adsorption

I.6.1. Les modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption peut être modélisée à l'instar des équilibres d'adsorption.

Pour rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre phase liquide et solide, de nombreux modèles cinétiques ont été développés et présentés dans le tableau (01).

Tableau 01: Modèles cinétiques basés sur la composition des milieux

Les modèles		Equations	Equations linéaires	Paramètres	Hypothèses	Références
Elovich		$Q_t = . \ln (. .t)$	$Q_t = \beta . \ln (.) + \beta . \ln(t)$	$(\text{mg}^{-1}) ; (\text{mg} . \text{g}^{-1} . \text{h}^{-1})$.	Adsorption en couches multiples par voie de chimio-sorption	Khambhaty Y. et al., 2009
puissance fractionnaire		$Q_t = K . t$	$\ln(Q_t) = \ln(K) + \ln(t)$	$V ; K (\text{mg} . \text{g}^{-1} . \text{h}^{-V})$.	-	Khambhaty Y. et al., 2009
Ordre zéro		$Q_t = Q_e - K_0 . t$	$Q_t = Q_e - K_0 . t$	$Q_e (\text{mg} . \text{g}^{-1}) ; K_0 (\text{mg} . \text{g}^{-1} . \text{h}^{-1})$.	-	Khambhaty Y. et al., 2009
1^{er} ordre		$Q_e = Q_t . \exp(K_1 . t)$	$\ln(Q_e / Q_t) = (k_1 . t)$	$Q_e (\text{mg} . \text{g}^{-1}) ; K_1 (\text{h}^{-1})$.	-	Khambhaty Y. et al., 2009
Pseudo 1^{er} Equation de Lagergren		$Q_t = Q_e [1 - \exp(K_1 P . t)]$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 P . t$	$Q_e (\text{mg} . \text{g}^{-1}) ; K_1 P (\text{h}^{-1})$.	-Décrit les phénomènes ayant lieu des 1ères minutes du processus d'adsorption. -L'adsorption est réversible (Calvet 2003).	Nandi B.K. et al., 2009 Donia A.M. et al., 2009
Second ordre		$Q_t = Q_e / (1 + Q_e . K_2 . t)$	$Q_t^{-1} = Q_e^{-1} + k_2 . t$	$Q_e (\text{mg} . \text{g}^{-1}) ; K_2 (\text{g} . \text{mg}^{-1} . \text{h}^{-1})$.	-	Khambhaty Y. et al., 2009
Pseudo second ordre Equation de Ho et Mckay	Type I	$Q_t = k_{2p} . Q_e^2 . t / (1 + Q_e . k_{2p} . t)$	$t / Q_t = 1 / K_{2p} . Q_e^2 . + t / Q_e$	$Q_e (\text{mg} . \text{g}^{-1}) ; K_{2p} (\text{g} . \text{mg}^{-1} . \text{h}^{-1})$	-Prend en compte à la fois le cas de fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. -Applicable à un intervalle de temps plus large.	Vasanth K. Kumar, S. Sivanesan, 2006
	Type II		$1 / Q_t = (1 / K_{2p} . Q_e^2) . (1 / t) + 1 / Q_e$			
	Type III		$Q_t = Q_e - (1 / K_{2p} . Q_e) . Q_t / t$			
	Type IV		$Q_t / t = K_{2p} . Q_e^2 - K_{2p} . Q_e . Q_t$			
Diffusion intraparticulaire		$Q_t = K_p . t^{1/2}$	$Q_t = K_p . t^{1/2}$	$K_p (\text{mg} . \text{g}^{-1} . \text{h}^{-0.5})$	la molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénètre dans les pores selon l'axe de ceux-ci.	Olgun A, Atar N, 2009. Tan I.A.W. et al., 2008 .

1.6.2. Validation des modèles de la cinétique d'adsorption

L'applicabilité d'un modèle de cinétique pour décrire le processus d'adsorption a été déterminée selon le coefficient de corrélation R^2 , mais aussi par la NSD (Normalized Standard Deviation) et l'ARE (Average Relative Error). Ces erreurs ont été calculées comme suit :

$$NSD = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{N-1}\right) \sum_{i=1}^N \left[\frac{Q_t^{\text{exp}} - Q_t^{\text{cal}}}{Q_t^{\text{exp}}} \right]^2} \quad \dots\dots\dots(02)$$

$$ARE = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left[\frac{Q_e^{\text{exp}} - Q_e^{\text{cal}}}{Q_e^{\text{exp}}} \right]_i \quad \dots\dots\dots(03)$$

Q_e^{exp} et Q_e^{cal} : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ;

N : nombre de mesures effectuées.

Plus la valeur de ces erreurs est petite, plus l'estimation des quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e) est précise (Kumar *et al.*, 2008 in Behnamfard, 2009).

1.6.3. Modèles d'équilibres d'adsorption

Plusieurs modèles mathématiques à deux paramètres ont été testés pour modéliser les isothermes d'adsorption, on peut citer les modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich.

1.6.3.1. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est souvent un bon modèle particulièrement pour l'adsorption dans le liquide. Ce modèle constitue aussi une distribution exponentielle des sites d'énergies caractéristique des surfaces hétérogènes (Freundlich, 1906).

Les hypothèses du modèle de Freundlich, l'équation et l'équation linéaire et les différents paramètres sont résumés dans le tableau (02).

Tableau 02 : Modèle de Freundlich (Li et al, 2009 in Behnamfard et Salarirad, 2009. Freundlich, 1906).

Hypothèses du modèle de Freundlich	Equation/ équation linéaire
<ul style="list-style-type: none"> ✚ Adsorption en multicouche ; ✚ Site de sorption énergétiquement hétérogène ; ✚ Limitation en milieu dilué ; ✚ Distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption ; ✚ Pas de capacité max d'adsorption ; ✚ Interaction adsorbant- adsorbat prise en compte ; ✚ N'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations (car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations). 	$Q_e = K_f \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}}$ <p>Paramètres</p> <p>K_f et n : constantes caractéristiques.</p> <p>K_f (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.</p> <p>1/n: indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.</p>
<ul style="list-style-type: none"> ✚ Les sites d'absorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites. 	<p>La linéarisation donne :</p> $\ln Q_e = \ln(K_f) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$

I.6.3.2. Modèle de Langmuir

Langmuir définit l'équilibre comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celle quittant la surface. Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression infinie. C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse (Berka, 2008).

Les hypothèses du modèle de Langmuir, l'équation et les équations linéaires et les différents paramètres sont résumés dans le tableau (03).

Tableau 03 : Modèle de Langmuir (Berka, 2008).

Hypothèses du modèle de Langmuir	Equation /équation linéaire
<ul style="list-style-type: none"> ✚ Sites de sorption énergétiquement homogènes ; ✚ Une seule molécule fixée par site ; ✚ Adsorption en monocouche ; Interactions adsorbat-adsorbat négligées ; ✚ Taux de désorption indépendant de l'occupation des sites avoisinants ; ✚ S'applique bien à l'adsorption chimique ainsi qu'à l'adsorption physique lorsque le système est proche de l'équilibre. 	$Q_e = (K_L * Q_m * C_e) / (1 + K_L * C_e)$ <p>Paramètres</p> <p>Q_m (mg/g) : capacité maximal d'adsorption.</p> <p>K_L (L / mol): constante de langmuir.</p> <hr/> <p>La linéarisation donne 04 types :</p> <p>Type 01 : $C_e / Q_e = (1/K_L * Q_m) + (C_e/Q_m).$</p> <p>Type 02 : $1/Q_e = (1/K_L * Q_m) * (1/C_e) + 1/Q_m.$</p> <p>Type 03 : $Q_e = Q_m - (1/K_L) * (Q_e/C_e).$</p> <p>Type 04 : $Q_e/C_e = K_L * Q_m - K_L - Q_e.$</p>

I.6.3.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich).

Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbant (in Trifi, 2012).

Les hypothèses du modèle de Temkin, l'équation et les équations linéaires et les différents paramètres sont résumés dans le tableau (04).

Tableau 04 : Modèle de Temkin (Khambahaty et al., 2009).

Hypothèses du modèle de Temkin	Equation/ équation linéaire
<ul style="list-style-type: none"> ✚ Distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximum de liaison. ✚ L'existence d'interaction indirecte d'adsorbat-adsorbat qui cause une baisse linéaire de chaleur d'adsorption des molécules avec le recouvrement de surface. 	$Q_e = Q_m \cdot \ln(K_T \cdot C_e)$ <p>Paramètres</p> <p>Q_m (mg/g) : la capacité d'adsorption maximale.</p> <p>K_T : la constante de Temkin.</p> <hr/> <p>La linéarisation donne :</p> $Q_e = Q_m \cdot \ln(K_T) + Q_m \cdot \ln(C_e).$

I.6.3.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Redushkevich s'est inspiré du modèle de Dubinin- Polanyi. Ce dernier se base sur l'approche du remplissage de volume avec l'application de la théorie du potentiel de Polanyi. Avec cette approche, on considère que les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant sont déterminées par un champ de potentiel et que le volume d'adsorbat est uniquement une fonction du potentiel de ce champ (in Trifi, 2012).

Les hypothèses du modèle de Dubinin- Redushkevich, l'équation linéaire et les différents paramètres sont résumés dans le tableau (05).

Tableau 05 : Modèle de Dubinin- Redushkevich (Hameed et al, 2008).

Hypothèses du modèle Dubinin-Radushkevich	Equation/ équation linéaire
<p>✚ La quantité adsorbée de n'importe quelle concentration de l'adsorbat est une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi.</p>	<p>$Q_e = Q_m \cdot \exp(D \cdot (R \cdot T \cdot \ln(1 + 1/C_e))^2)$</p> <p>Paramètres</p> <p>Q_m (mg/g) : la capacité d'adsorption maximale.</p> <p>D (mol.k. J-2).</p>
	<p>La linéarisation donne :</p> <p>$\ln Q_e = \ln(Q_m) - D \cdot (R \cdot T \cdot \ln(1 + 1/C_e))^2$.</p>

I.6.4. Validation des modèles d'isothermes d'adsorption

En plus du coefficient de corrélation qui est un très bon indicateur de l'efficacité d'un modèle à représenter le phénomène d'adsorption, la MPSD (Marquardt's percent standard deviation) et l'HYBRID (Hybrid error function) ont été calculées comme suit :

$$MPSD = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{N - P_m}\right) \sum_{i=1}^N \left[\frac{Q_{ei}^{exp} - Q_{ei}^{cal}}{Q_{ei}^{exp}}\right]^2} \dots\dots\dots(04)$$

$$HYBRID = \frac{100}{N - P_m} \cdot \sum_{i=1}^N \left[\frac{(Q_{ei}^{exp} - Q_{ei}^{cal})^2}{Q_{ei}^{exp}}\right]_i \dots\dots\dots(05)$$

Q_e^{exp} et Q_e^{cal} : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ;

N : Le nombre de mesures effectuées ;

P_m : Le nombre de paramètres du modèle de régression.

De la même manière, plus ces erreurs sont petites, plus l'estimation des Q_e est précise (Hameed et Rahman 2008, *in* Behnamfard, 2009)

II. Généralités sur la diatomite

II.1. Origine de la diatomite

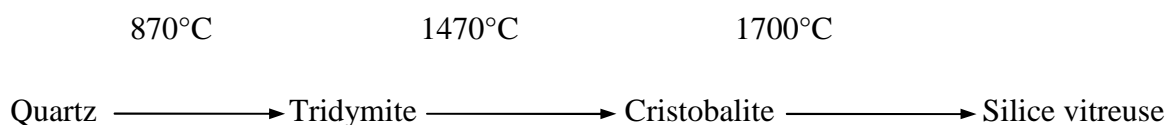
Les diatomites (terres à diatomées, terres siliceuses ou Kieselgührs) sont des carapaces des diatomées fossiles déposées il y a quelques millions d'années (Hamdi, 1998 ; Powers et Idaho, 1948). Les Diatomées sont des plantes aquatiques microscopiques unicellulaires, appartenant à la famille des algues (Ullmann's). Ces algues pullulent dans les lacs et certains fonds marins. Au fur et à mesure que la substance végétale de l'algue se décompose, les carapaces siliceuses s'accumulent au cours des âges et constituent des gisements. La diatomite peut être extraite à ciel ouvert ou en galerie suivant l'importance des réserves. La roche diatomitique se présente souvent sous forme de feuille hétérogène (figure 02).



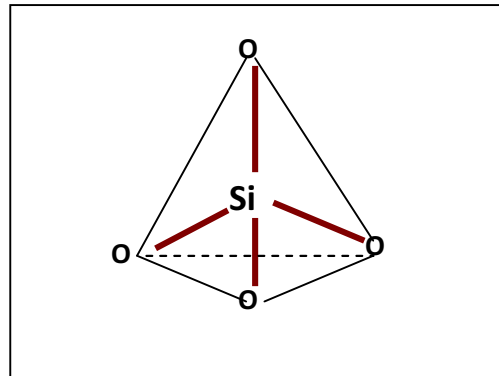
Figure(02) : structure en feuillet d'une roche de diatomite

II.2. Structure de la diatomite

La diatomite appartient à la famille des silices naturelles. Sa surface est formée d'oxyde de silicium, couramment appelé « silice ». , leur structures peuvent être cristalline ou partiellement amorphe hydratée. Les structures cristallines des diatomites sont généralement sous forme de quartz, cristobalite ou tridymite. Ces structures se transforment spontanément en fonction de la température selon le schéma suivant:



La diatomite est donc une silice naturelle, elle forme une matrice constituée d'un assemblage tétraédrique avec l'oxygène (un cation lié à 4 oxygènes) (figure03). Les atomes d'oxygène de cet édifice ont la possibilité de relier d'autres cations. En effet, ils complètent leur valence libre par un atome d'hydrogène, donc la tétravalence du silicium est complétée par des groupes OH formant des groupes silanols (Khelifa, 2006). La présence de ces silanols confère à cette silice (diatomite) une surface polaire et hautement active.



Figure(03) : Motif structural des silices

II.3. Propriétés physico-chimiques de la diatomite

II.3.1. Propriétés physiques

La diatomite naturelle est de couleur blanche ou blanc-jaunâtre, très friable sur le plan mécanique et dotée d'une résistance thermique importante. Elle est souvent associée à des impuretés d'oxydes minéraux, (oxydes alcalins, alcalinoterreux, de fer et d'aluminium) de matières organiques et d'argiles de types bentonite, kaolin (Broech V, 1948). La nature et la quantité des impuretés sont très variables entre les gisements et dépendent des conditions de sédimentation des terres diatomées.

La diatomite pure est blanche, mais quand elle contient des impuretés celles-ci l'assombrissent et la rendent gris clair ou blanc jaunâtre.

Ces matériaux sont des adsorbants macroporeux, leurs surfaces spécifiques varient de 1 à quelques dizaines de m^2/g avec une porosité de l'ordre de 70 %. La dimension des macropores avoisine $1 \mu\text{m}$.

La densité globale de la diatomite en poudre varie de 112 à $320 \text{ Kg}/\text{m}^3$.

La conductivité thermique de la diatomite est faible et elle augmente avec la présence d'un pourcentage élevé d'impuretés et avec une densité élevée.

Le point de fusion dépend de la pureté, pour un matériau pur, sa valeur est 1430°C, valeur proche de celle de la silice pure. L'ajout de certains agents tels que la soude abaisse le point de fusion.

II.3.2. Propriétés chimiques

Chimiquement la diatomite est constituée essentiellement de dioxyde de silicium (SiO_2 , H_2O), c'est donc une silice hydratée. Elle est souvent associée à des impuretés d'oxydes minéraux, de matière organique et des argiles de type bentonite, kaolin..., la nature et la qualité des impuretés sont très variables entre les gisements et dépendent des conditions de sédimentation et du temps de disposition des terres de diatomées.

II.4. Domaine d'application

Avec les milliers de tonnes commercialisées par an, les diatomites sont des matériaux très convoités vu les divers domaines de leur application :

- **Filtration** : leur pouvoir filtrant leur vient de leur grande porosité et leur structure insoluble et non compressibles. Les diatomites sont utilisées dans la filtration des jus, la bière, le raffinage du sucre, etc... (Ryachi et Benchikhi, 1998 ; Wells, 1975).
- **Renforcement** : Ces produits sont souvent utilisés comme charge renforçant des polymères. Dans la fabrication des matériaux composites, la peinture... (Toufik et al, 2000).
- **Purification** : Grâce à leur pouvoir adsorbant, les diatomites sont employées comme adsorbants industriels. Dans la purification de solvants et la clarification de l'eau (Culver, 1975).
- **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 utilisés en chromatographie en phase gazeuse (Cummins, 1936 ; Akyuz, 1987).
- **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 pression (Hamdi et kessaissia, 1996).

- **Isolant thermique** : étude de la possibilité à l'utilisation de la diatomite dans l'isolation thermique (Hamdi, 2010)

III. Charbon actif

III.1. Généralité

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco. Charbon lignite est en général tout composé organique suivi soit d'une oxydation à haute température par le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau, soit par activation chimique sous reflux à température contrôlée. Les charbons actifs commerciaux (CAC) existent sous plusieurs formes. Le classement est en général fait à partir de la taille et de la forme des particules de charbon. La particule peut se présenter sous forme de poudre (CAP), de grains (CAG) ou de granulé extrudé (Bansal R.C et al., 1988). Les CAP ont une granulométrie normalement plus basse que 100 µm, avec un diamètre moyen entre 15 et 25µm ; ils sont mélangés avec l'eau pour constituer une suspension. Les CAG ont une taille de particules entre 0,5 et 4 mm et sont essentiellement utilisés en lits fixes. Chaque type de CA possède ses caractéristiques physico-chimiques et texturales propres, sachant que la surface spécifique et la distribution de la taille des pores dépendent surtout du matériel précurseur et du processus d'activation. La composition élémentaire d'un CAC est typiquement la suivante : 88 % de carbone, 0,5 % d'hydrogène, 0,5 % d'azote, 6-7 % d'oxygène et des cendres (Bansal R.C et al., 1988). Il existe un autre indicateur permettant de donner une information sur la qualité des CA : il s'agit de la capacité d'adsorption (ou de rétention ou d'extraction). Elle représente la quantité maximale de polluant extrait de la solution à épurer : cette valeur doit être évaluée en fonction de chaque type d'application. La capacité d'adsorption dépend de plusieurs facteurs en rapport soit avec le type de charbon (sa surface interne, sa distribution de taille de pores et ses fonctions de surface), soit avec le type de soluté à complexer (sa taille moléculaire et sa polarité).

III.2. Propriétés physico-chimiques de charbon actif

De par ses origines variées, ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses

propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées dont les paragraphes suivants font une revue non exhaustive.

III.2.1. Propriétés physiques

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Les pores sont généralement classés suivant leur taille (Dubinin, 1955) en trois catégories, macropores, mésopores (ou pores de transition) et micropores (Figure 04).

Le rayon moyen des macropores est supérieur à 500 nm et peut atteindre 20 000 nm. Leur volume varie de 0,2 à 0,8 ml.g⁻¹ et leur faible aire massique (0,5 à 2 m².g⁻¹) indique qu'ils ne jouent pas un rôle important sur les capacités d'adsorption.

Les mésopores possèdent un rayon compris entre 20 et 500 nm, un volume mésoporeux de l'ordre de 0,02 à 0,10 ml.g⁻¹ et une aire massique qui représente environ 5 % de l'aire massique totale du charbon (soit 25 à 75 m².g⁻¹). Selon la classification de Dubinin (1955), les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores.

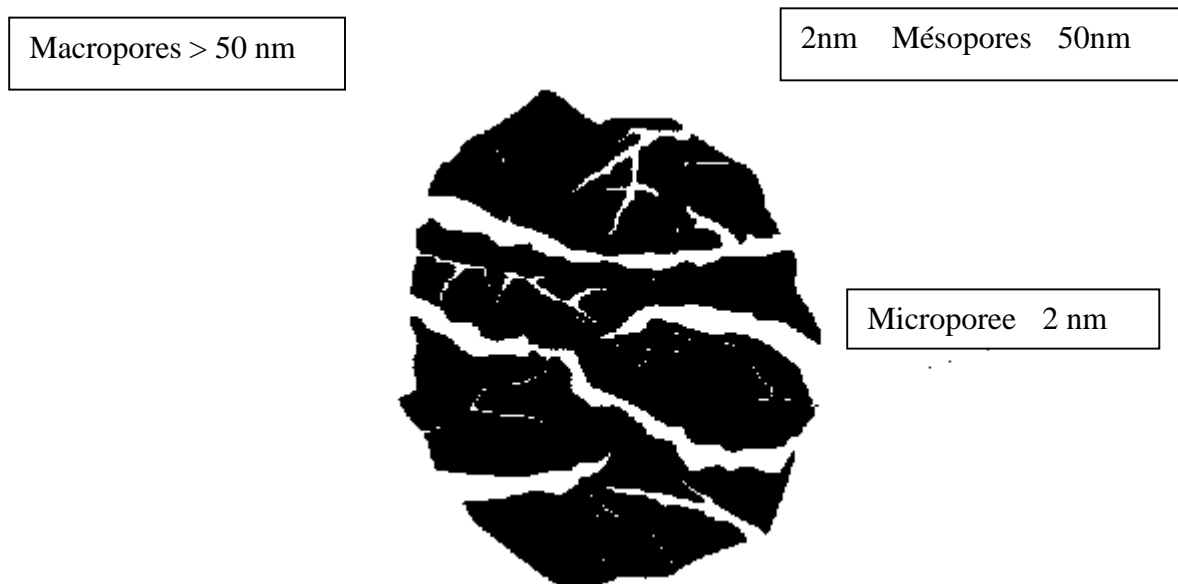


Figure (04) : Représentation de la structure poreuse de charbon actif Extrait de THERMYA SA (Société d'ingénierie bordelaise experte dans la conversion de biomasse en Carbone) Villenave d'Ornon FRANCE

III.2.2. Propriétés chimiques

III.2.2.1. Composition globale du charbon actif

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA.

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un CA préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un CA à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation.

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon (in Ayral, 2009).

III.2.2.2. Fonctions de surface du charbon actif

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol, et carbonyle.

Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la

formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions π - π , ...) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants (Cookson, 1978 ; De Laat, 1988).

IV. Les colorants

Un colorant est un composé chimique coloré, naturel ou synthétiques, en général organique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel il est appliqué dans certaines conditions. Il possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg l}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels (Zollinger H., 1991). Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

IV.1. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats.

IV.1.1. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino $-\text{NH}_2$ ou imino $=\text{NH}$, salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau.

En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe.

IV.1.2. Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates NaSO_3^- ou carboxylates NaCOO^- . Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant.

IV.1.3. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique 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 ou d'aluminium. Ces sels sont appelés mordants. Un mordant est donc un produit chimique avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre. Ceci permet de teindre directement le coton et les autres fibres en solution aqueuse à une température d'environ 100°C.

IV.1.4. Colorants réactifs

Les colorants réactifs permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation de liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres.

IV.2. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues (Greene J.C., Baughman G.L., 1996), (Little L.W., Chillingworth M.A., 1974). Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur

3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides (Clarke A.E., Anliker R., 1980). Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. (Specht K., Platzek T., 1995). Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre (Brown M.A., DeVito S.C., 1993). Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Chung K.T., et al., 1981), (Rosenkranz H.S., Klopman G., 1990). Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés (Jung R., et al ., 1992).

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

V. Modélisation

La modélisation est une représentation des phénomènes réels à partir des modèles mathématiques. C'est une opération par laquelle on établie un modèle d'un phénomène a fin d'en proposer une représentation interprétable reproductible et simulable. En claire elle permet d'avoir un aperçu théorique d'un phénomène expérimental concret.

-La Modélisation des cinétiques de sorption est basée sur les représentations que l'on se fait du déterminisme de la sorption selon les trois situations suivantes :

* La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de solutés et les surfaces (modèles basés sur l'énergie des liaisons).

*La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre (modèles basés sur la composition des milieux).

*La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire (modèle de diffusion).

De très nombreuses publications sont parues depuis le début de du 20^{ème} siècle et sont toujours produites. Plusieurs modélisations sont utilisés et développées dans la littérature, la plus part des modèles à deux paramètres sont représentés dans ce travail (Reffas, 2010).



Chapitre II
Matériels & méthodes

I. Les supports solides

I.1. Diatomite

L'échantillon de base utilisé dans cette étude est la diatomite naturelle qui provient du gisement de sig de l'ouest de l'Algérie. Le matériau a été broyé et tamisé, la fraction retenue est de 50 μm .

I.2. Les matériaux composites

Sachant que la diatomite naturelle présente à sa surface des sites négatifs (Khelifa., 2006), elle est donc inapte à l'adsorption d'éléments chargés négativement, pour cela sa modification s'impose.

Dans le but de sa valorisation en un matériau capable d'adsorber ce genre d'élément, un matériau composite est préparé à base de cette diatomite.

Les matériaux composites sont élaborés comme suite

-l'imprégnation à sec dans un mortier du D-(+)- glucose (tableau 06) et de la diatomite naturelle jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène ;

-cette poudre forme une pâte avec de l'eau, qui sera par la suite séchée à 60°C dans une étuve ;

-ce mélange subit alors un traitement physique (DNS-t) et une partie de ce matériau subira un deuxième traitement chimique (DNS-tc):

- **Traitement physique :**

Ce traitement a été effectué dans un four à 850°C avec une vitesse de chauffe de 15°C/min

- **Traitement chimique :**

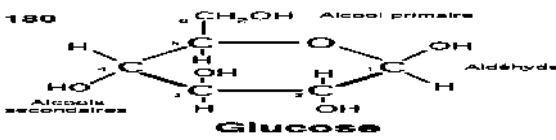
Ce produit a été traité chimiquement par un acide dans un ballon à reflux pendant 6h. Après le lavage de ce produit à l'eau, il est séché à 105°C et stocké dans un dessiccateur pour éviter la contamination de sa surface.

Les échantillons sont classés selon le traitement subi :

-**DNS-t** : mélange ayant subi le traitement thermique.

-**DNS-tc** : mélange ayant subi le traitement thermique suivi du traitement chimique.

Tableau 06: la composition physico-chimique du glucose

Nom chimique	6 - (hydroxyméthyl) oxane-2, 3, 4,5-tétrol
Les variétés de D glucose	- D-glucose; - D-glucose
Formule chimique	$C_6 H_{12} O_6$
Masse moléculaire	$180,16 \text{ g mol}^{-1}$
Point de fusion	-D-glucose: 146°C ; - D-glucose: 150°C
Densité	$1,54 \text{ g cm}^{-3}$
Structure	

II. La solution colorante

II.1.Orange II

L'Orange II (Figure 05), contient deux atomes d'azote sous forme d'un groupement azoïque (N=N).

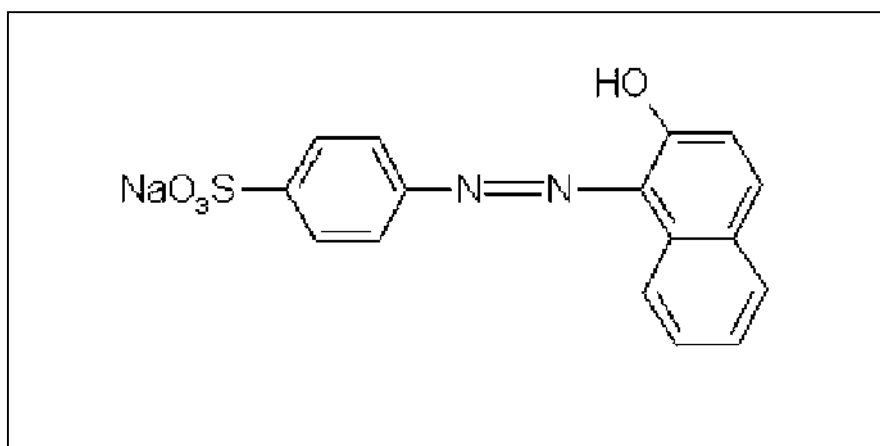


Figure 05 : Structure chimique de l'orange II

II.2. Les propriétés physico-chimiques de l'orange II

Les caractéristiques physico-chimiques de l'orange II sont décrites dans le Tableau (07):

Tableau 07 : Les propriétés physico-chimiques de l'orange II.

Nom	Acide orange II
Famille	Colorant acide
Nom scientifique	p-(2-Hydroxy-1-naphthylazo) benzenesulfonique
Nom technique	Acide Orange 7, Orange II
Formule brute	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Masse molaire (g/mol)	350.32
Solubilité dans l'eau à 30 °C, (g/l)	116
Point de fusion	164
origine	Synthétique
max	484
pureté	99
Aspect	poudre Orange, inodore

III. Technique d'analyse des concentrations résiduelles

Parmi les nombreuses méthodes instrumentales utilisées pour déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution, les méthodes les plus courantes sont celles basées sur la mesure de l'intensité d'absorption ou d'émission (spectrophotométrie figure 06) d'un rayonnement électromagnétique par les espèces à doser. Les rayonnements les plus souvent utilisés sont l'ultraviolet (UV), la lumière visible et l'infrarouge (IR). Le domaine du visible et de l'UV a été abondamment étudié et ce depuis longtemps. Mais s'il est indispensable pour une approche expérimentale de la nature de la liaison chimique, il est pauvre en information structurale. Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert (équation 06).

III.1.Définition du spectrophotomètre

Un spectrophotomètre (figure 06) est un appareil capable de mesurer l'absorbance A d'une substance colorée en solution pour une longueur d'onde donnée λ . Il est constitué d'une source de lumière blanche, d'un système dispersif (réseau ou prisme) muni d'une fente capable de sélectionner une lumière monochromatique incidente tombant sur une cuve porte échantillon pouvant contenir une substance colorée d'étude S ou une solution de référence E , solution incolore obtenue en privant la solution S de l'espèce colorée d'un système optoélectronique permettant de calculer la valeur de A à l'aide de mesures de puissances lumineuses.



Figure 06 : Spectrophotomètre.

III.2.Principe d'utilisation du spectrophotomètre

Le principe de l'utilisation de la spectrophotométrie pour l'analyse quantitative est basé sur le fait que l'intensité d'absorption (ou d'émission) est fonction de la concentration de la particule qui absorbe (ou qui émet) de la lumière.

Lorsque d'une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène (figure 07), l'intensité de la lumière émergente I décroît selon une fonction exponentielle lorsque l'épaisseur l du milieu absorbant augmente. Si on étudie principalement des solutions, la loi de Beer fait intervenir les concentrations et s'exprime sous la forme (06):

$$A = D.O = \text{Ln} (I_0/I) = \epsilon.L.C \dots\dots\dots(06)$$

Avec :

- ✓ I_0 et I : sont respectivement l'intensité lumineuse incidente et émergente du milieu absorbant.
- ✓ A : est l'absorbance du milieu.
- ✓ $D.O$: est la densité optique.
- ✓ ϵ : est le coefficient d'extinction molaire (varie en fonction de la température et de la longueur d'onde).
- ✓ L : est la longueur du milieu traversée exprimée en cm.
- ✓ C : est la concentration de la solution absorbante exprimée en mol/l.

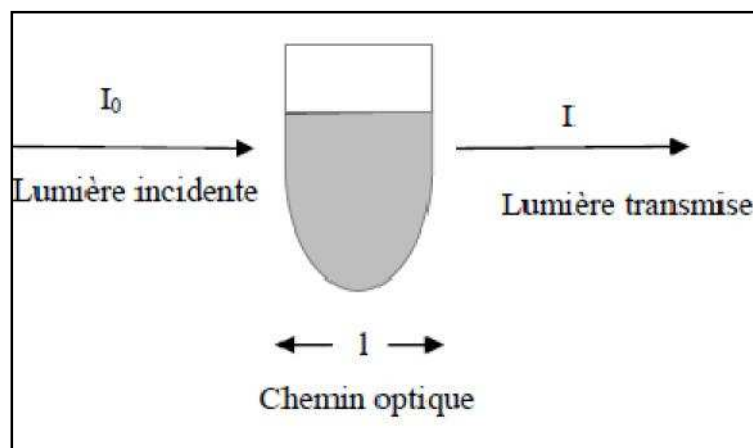


Figure 07 : Principe d'utilisation du spectrophotomètre

IV. Détermination des concentrations à l'équilibre

Des expériences d'adsorption de l'orange II ont été effectuées en régime statique sur les matériaux composites (diatomite + D(+) glucose). La solution contenant l'orange II est agitée en présence de l'adsorbant. Ce mode opératoire est très commode pour déterminer la cinétique et l'isotherme d'adsorption puisqu'il permet d'agiter le flacon placé sur un porte échantillon et de travailler avec un faible volume de solution. La vitesse d'agitation pour l'ensemble des manipulations a été fixée à 160 oscillations /min, et une durée de contact de 24h.

IV.1. Cinétique d'adsorption

L'adsorption est menée en fonction du temps, pour déterminer le temps nécessaire à la saturation (temps d'équilibre). Il a été versé dans une série de flacons une quantité de 0,1g

du matériau adsorbant et 100 ml de la solution polluante. Le tout a été placé à 298 °K dans l'agitateur à PH fixé à 5,6. Au moment voulu la solution surnageante est séparée de l'adsorbant par filtration sous vide pour être analysée.

IV.2.Isothermes d'adsorption

Une solution de concentration définie est introduite dans une série de flacons contenant des masses différentes à savoir (0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 g). Cette série de flacons est laissée sous agitation pendant le temps d'équilibre (déterminé à partir des courbes cinétiques) le filtrat a été aussitôt récupéré pour être ensuite analysé pour avoir la concentration à l'équilibre.

Chapitre III

Résultats & Discussions

Ce dernier chapitre traite dans un premier temps la caractérisation de la diatomite naturelle (DN) et des matériaux préparés à base de la diatomite (DNS-t et DNS-tc), l'étude de l'efficacité des matériaux pour épurer des solutions aqueuses contenant le colorant Orange II. Ensuite, nous avons appliqué différents modèles :

-cinétiques :Elovich, puissance fractionnaire, premier ordre, pseudo premier-ordre, second ordre, pseudo second-ordre type I, pseudo second-ordre type II, pseudo second-ordre type III, pseudo second-ordre type IV et le modèle de diffusion intraparticulaire,
-Isothermes : modèle de Freundlich, Modèle de Langmuir, modèle de Temkin, modèle de Dubinin-Radushkevich. Pour simuler les données expérimentales d'adsorption de l'orange II. Et enfin pour plus de précision des fonctions d'erreurs ont été calculées.

I. Propriétés physico-chimiques de la diatomite naturelle Algérienne

Les propriétés physico-chimiques types de DN sont résumées dans le tableau (08)

Tableau 08 : Composition de la diatomite naturelle (Khelifa.N, 2006)

Caractéristiques types	diatomite naturelle (DN)
Couleur	Blanc-jaunâtre
pH	9
Surface spécifique : S (m ² /g), BET	22
Volume poreux : Vp (cm ³ /g)	1.168
Porosité (%)	71.48

II. Caractérisation morphologiques de DN, DNS-t, DNS-tc

L'image MEB montre que la diatomite (DN) est caractérisée par une macroporosité (figure08). Après le traitement thermique, (figure09) nous remarquons que la diatomite a subi des modifications superficielles spectaculaires. En effet Les macropores de la diatomite ont été colmatés par un dépôt d'une couche en carbone (DNS-t). Nous constatons sur la (figure10) (DNS-tc) que l'effet de l'attaque acide du DNS-t a servi à l'activation de la surface comme le montre l'image (10).

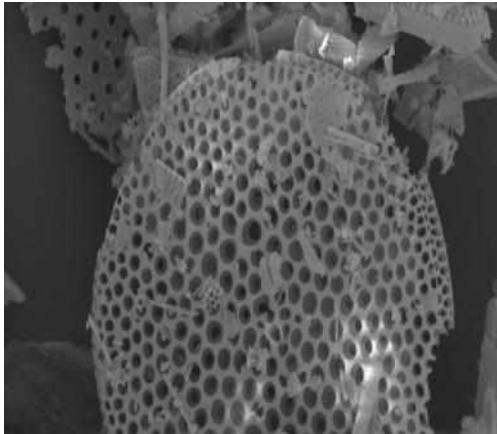


Figure 08 : image MEB de DN

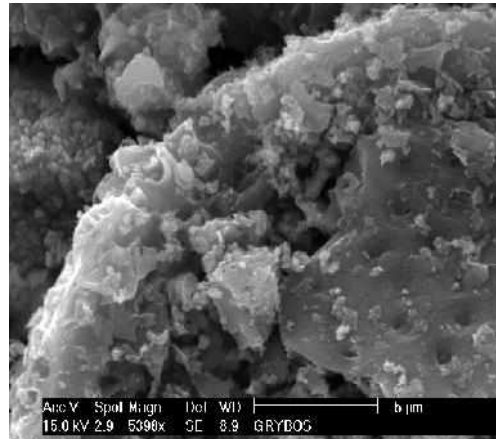


Figure 09 : image MEB de la DNS-t

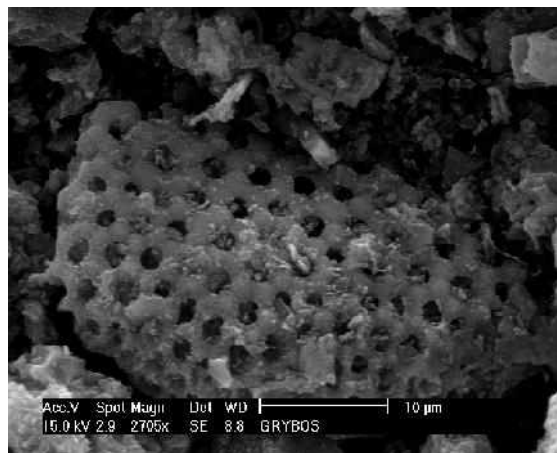


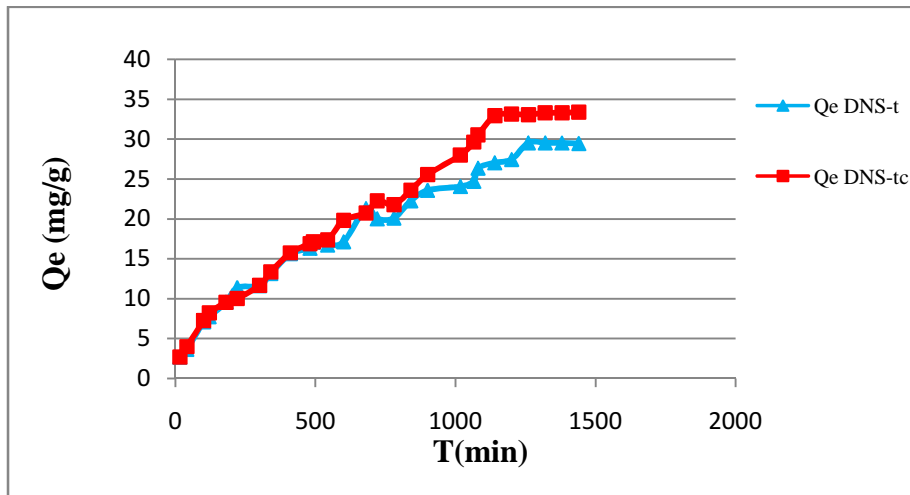
Figure 10 : image MEB de la DNS-tc

III. Résultats expérimentaux

III.1. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption de l'orange II a permis de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre ou un état de saturation du support par le substrat, qui permet de déterminer les isothermes à l'équilibre, essentiels pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption, pour l'identification du type d'adsorption devant ce produit en mono ou en multicouche (Baghriche, 2008).

Les résultats obtenus de la cinétique d'adsorption sont représentés dans la figure(11)



Figure(11) : Cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc.

D'après cette figure, les courbes obtenues montrent une même allure mais à des quantités d'adsorption différentes, nous pouvons donc distinguer deux branches :

-Une première branche où les quantités de l'orange II adsorbées augmentent lentement, ceci présente la phase lente de l'adsorption, puis nous remarquons qu'il s'établit un palier horizontal, ou les quantités adsorbées tendent à s'équilibrer. La lenteur dans les processus d'adsorption est expliquée par quelques auteurs par la complexité de la composition chimique et minéralogique des matériaux utilisés, le comportement individuel (différent temps de contact résultant de différents processus d'adsorption) et les phases qui composent les différents adsorbants (matières organiques, argile, oxydes de fer, carbonates) (Lahmer, 2010).

-Une deuxième branche qui est plus rapide que la première. Elle correspond à l'établissement d'un équilibre physico-chimique entre la phase liquide et la phase solide (Gourdon, 1991).

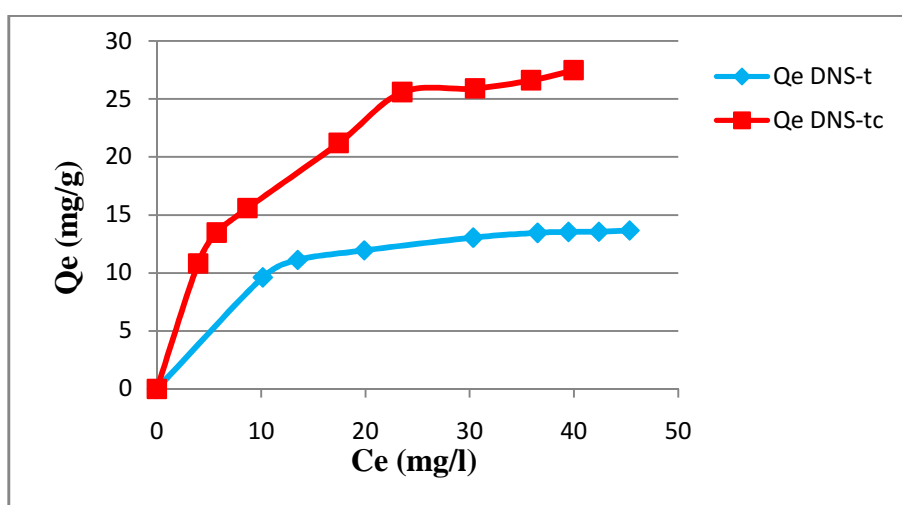
Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, est d'environ 21 heures pour la DNS-t et de 20 heures pour DNS-tc, donc si nous comparons la capacité d'adsorption du DNS-t par rapport à celle du DNS-tc, nous trouvons que la capacité d'adsorption de

DNS-tc > DNS-t.

III.2. Isotherme d'adsorption

Dans le but d'évaluer la capacité d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée. Elle présente la variation de la quantité de colorant adsorbée Q_e en fonction de la concentration de colorant à l'équilibre C_e ($Q_e = f(C_e)$) (Baghriche, 2008).

La figure (12) représente les isothermes d'adsorption de l'orange II sur le DNS-t et le DNS-tc à 25°C, elle montre que la capacité d'adsorption du DNS-tc est supérieure à celle du DNS-t, comme il a été déjà démontré dans l'étude cinétique.



Figure(12) : isotherme d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc.

IV. Modélisation des résultats d'adsorption

Pour la modélisation des données expérimentales de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption, les modèles décrits dans le chapitre Synthèse bibliographique (Tableaux 1,2,3,4,5) ont été testés afin de déterminer le modèle le plus représentatif qui décrit le mieux l'adsorption de l'orange II sur les matériaux (DNS-t et DNS-tc).

L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de corrélations R^2 et d'autre part sur les pourcentages de déviation de l'erreur NSD (Normalisation Standard Déviation), ARE (Average Relative Error) pour les cinétiques, MPSD (Marquardt's Persvent Standart Deviation) et l'HYBRID (Hybrid Error Function) pour les isothermes, qui sont calculées respectivement par les équations (2, 3, 4, 5).

Les résultats sont considérés convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des R^2 le plus proches de 1 et pour des NSD, ARE, MPSD, HYBRID les plus faibles possibles, comme nous pouvons aussi comparer la quantité adsorbée Q_e (expérimentale) à Q_{cal} (quantité adsorbée calculée par le modèle).

IV.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de l'orange II, onze modèles cinétiques décrits dans le chapitre Synthèse bibliographique (tableau01) ont été testés.

Les figures de 13 à 23 représentent les cinétiques d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc.

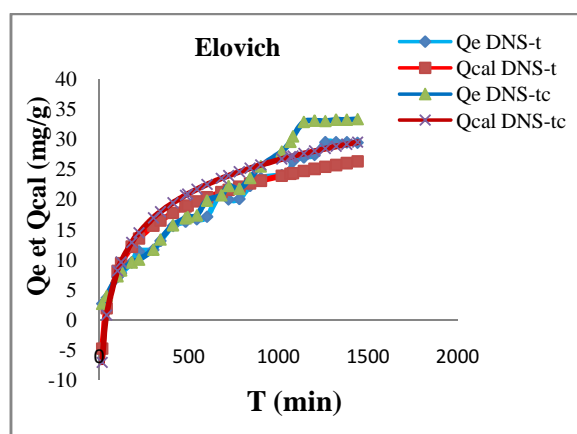


Figure 13 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle d'Elovich

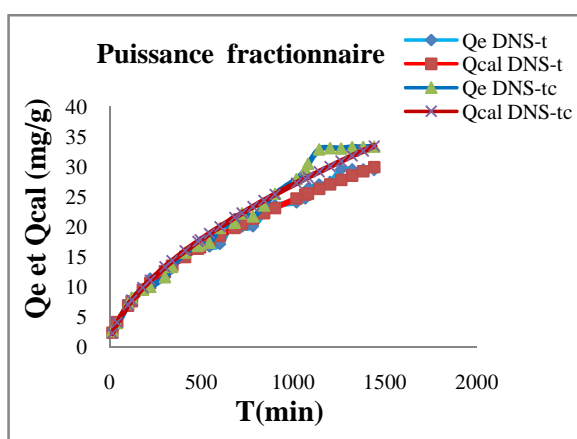


Figure 14 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle Puissance fractionnaire

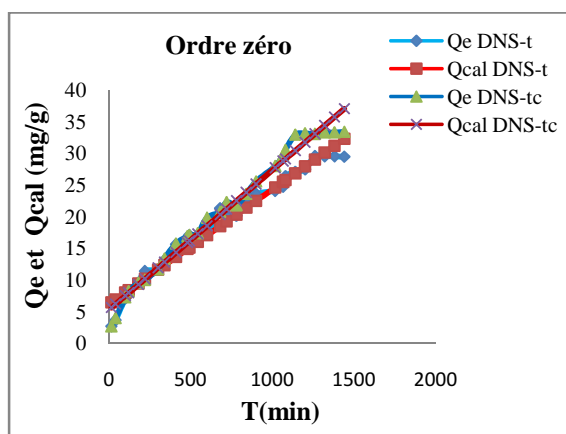


Figure 15 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle d'Ordre zéro

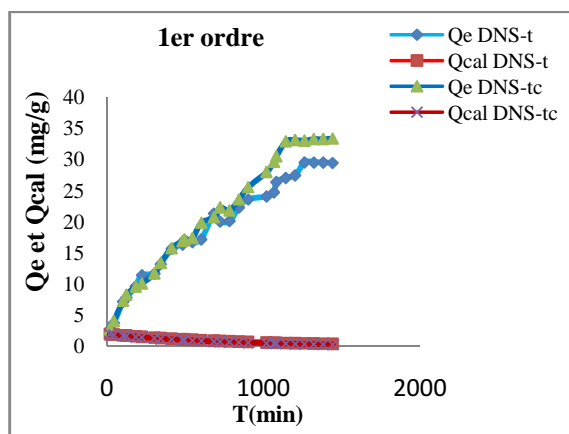


Figure 16 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de 1^{er} ordre

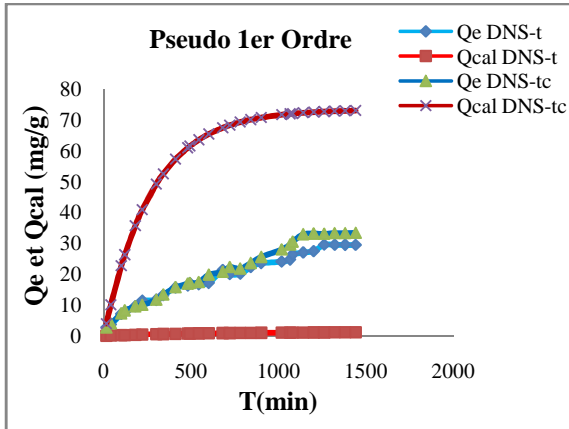


Figure 17 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Pseudo 1er Ordre

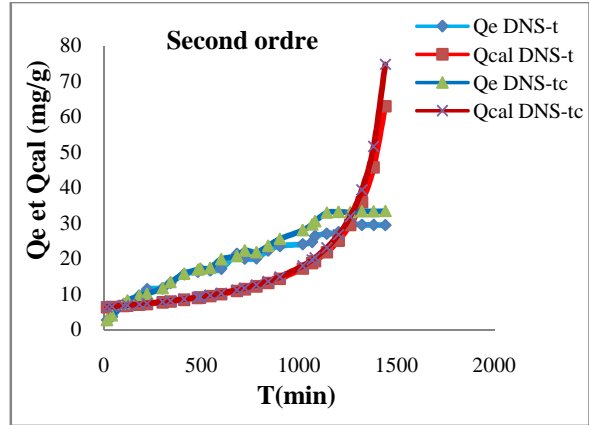


Figure 18 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Second ordre

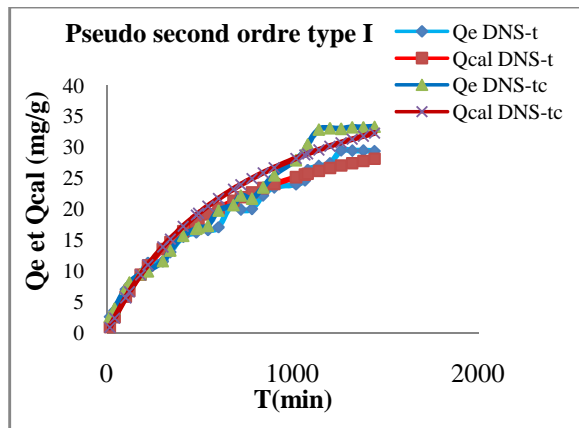


Figure 19 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Pseudo second ordre type I

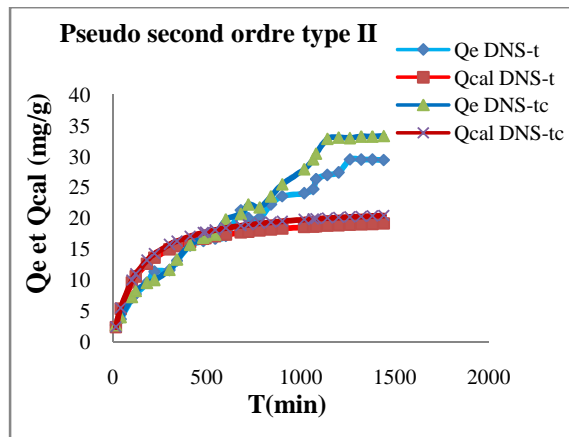


Figure 20 : Cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Pseudo second ordre type II

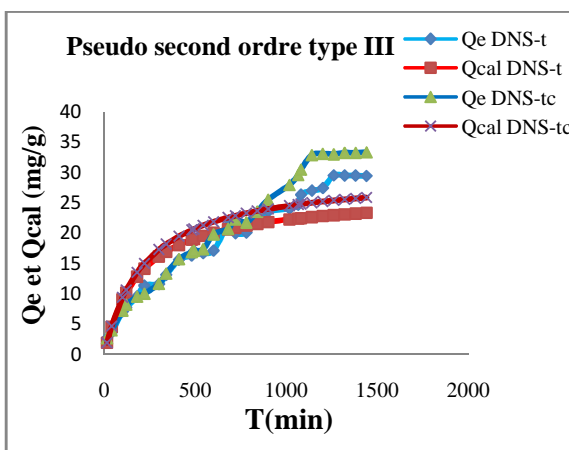


Figure 21 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Pseudo second ordre type III

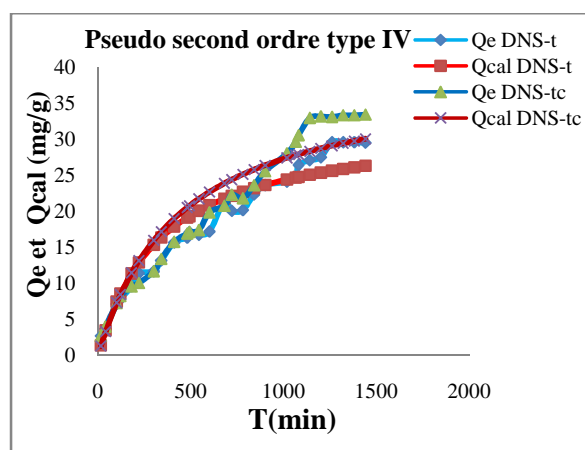


Figure 22 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Pseudo second ordre type IV

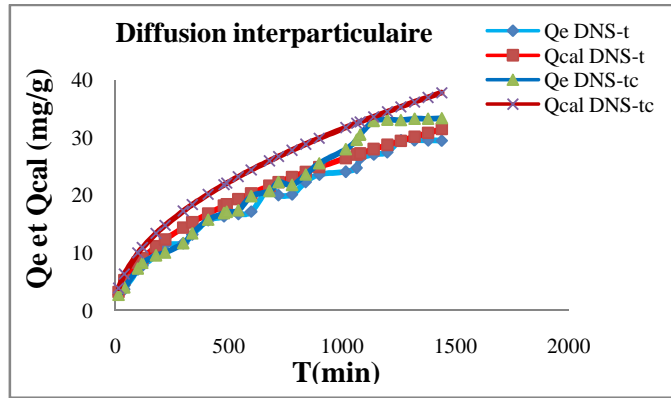


Figure 23 : cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t et DNS-tc selon le modèle de Diffusion interparticulaire

A partir de ces figures nous déduisons que le modèle de puissance fractionnaire (figure14) reproduit bien les valeurs expérimentales.

Après linéarisation de tous les modèles (figures de 1 à 11,annexe I) pour DNS-t et(figures de 12 à 22, annexe I) pour DNS-tc nous avons rassemblé leurs paramètres dans les tableaux (1,2 annexe II), nous constatons que pour ce modèle le coefficient de corrélation est le plus proche de l'unité (0,9933 pour DNS-t, et 0,9894 pour DNS-tc) (figure 24) et les pourcentages de déviation d'erreurs NSD et ARE sont les plus faibles (figure 25). Ce modèle remplit toutes les conditions précédentes donc il est le plus représentatif des cinétiques d'adsorptions de l'orange II sur les deux types de matériaux composites (DNS-t, DNS-tc).

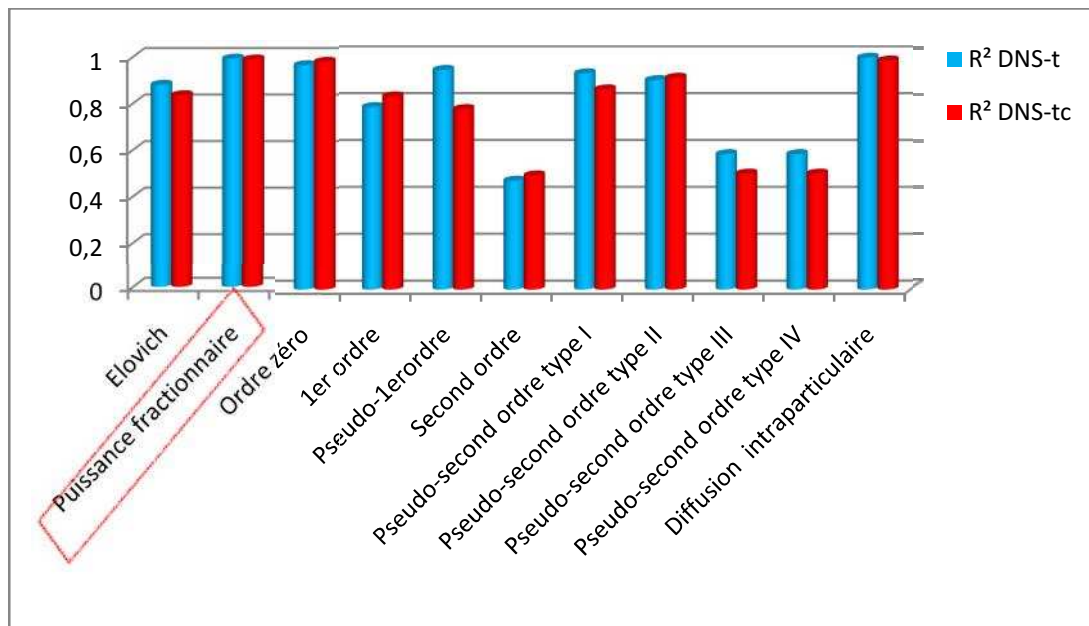


Figure24 : Histogramme des coefficients de corrélations des modèles cinétiques appliqués sur DNS-t et DNS-tc

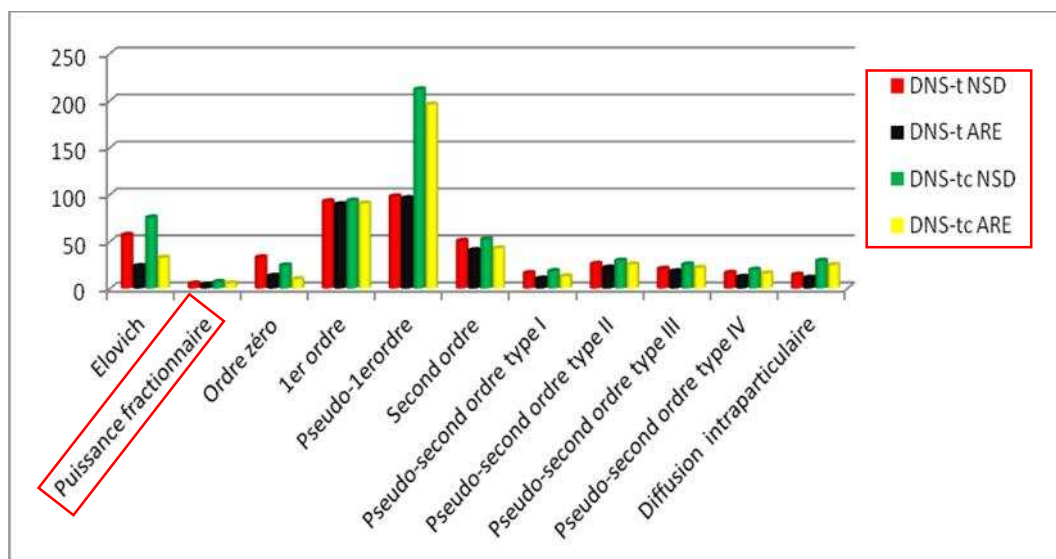


Figure 25 : Histogramme des calculs de pourcentages de déviation d'erreurs des modèles cinétiques appliqués sur DNS-t et DNS-tc

En revanche, nous remarquons que les données de Qcal des autres modèles (Elovich, Ordre zéro, 1er ordre, Pseudo 1er Ordre, second ordre, pseudo second ordre type I, pseudo second ordre type II, Pseudo second ordre type III, Pseudo second ordre type IV, Diffusion interparticulaire) s'éloignent des données expérimentales (voir figures 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23), avec des valeurs d'erreurs très élevées (figure 25), indiquant une mauvaise description de la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les matériaux de DNS-t et DNS-tc et ce malgré des coefficients de corrélation acceptables (figure 24).

IV.2. Comparaison des résultats des modèles cinétiques

La superposition des courbes cinétiques (Figure 26) DNS-t et (Figure 27) DNS-tc révèlent la meilleure similitude entre la courbe expérimentale et celle du modèle puissance fractionnaire.

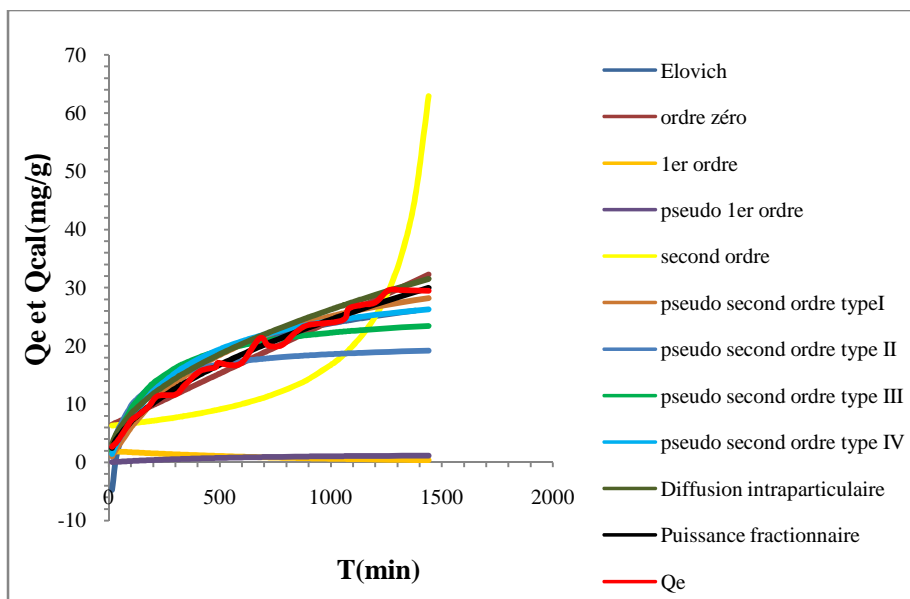


Figure 26 : les cinétiques d'adsorption de l'orange II sur DNS-t

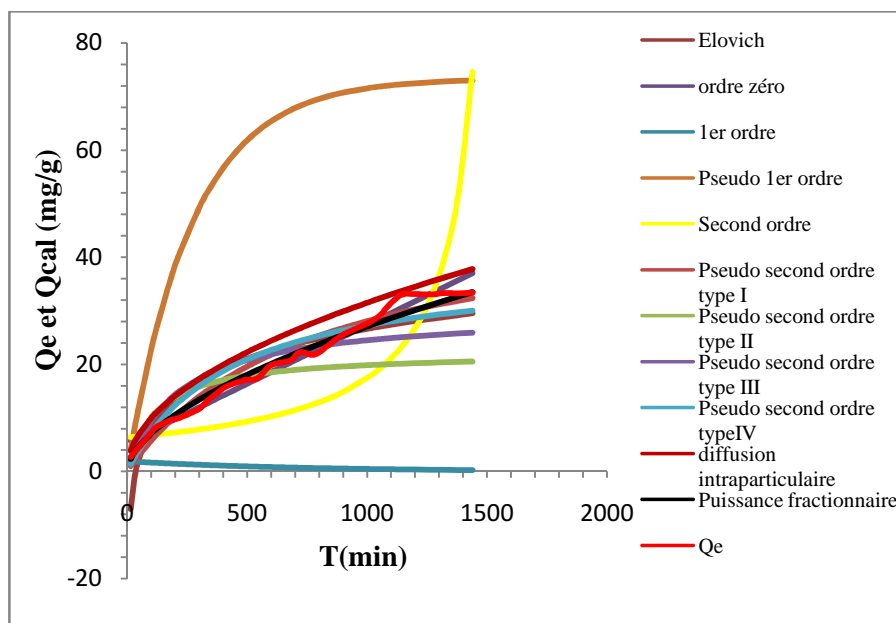


Figure 27 : les cinétiques d'adsorption de l'orange II sur DNS-tc

IV. 3. Modélisation d'isothermes d'adsorption

Dans la perspective d'évaluer la capacité d'adsorption de l'orange II sur chaque matériau, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée. Pour traiter les données expérimentales, et pour bien expliquer les isothermes des équilibres obtenus, nous avons utilisé sept modèles d'isothermes d'adsorption (tableaux 2, 3, 4,5). Les constantes caractérisant chacune des expressions linéaires de ces modèles ont été déterminées et données aux tableaux 3 et 4 annexe II.

A partir des valeurs des coefficients de corrélation R^2 (figure35) et de calculs d'erreurs (figure36), nous pouvons conclure que pour DNS-t les valeurs calculées par le modèle de Langmuir (les quatre types confondus tableau 09) sont les plus proches des résultats expérimentaux. Les valeurs des coefficients de corrélation du type I et II sont les plus élevés, et ces les valeurs d'erreurs (MPSD et HYBRID) de type II qui sont les plus faibles. Ce qui nous mène à dire que Langmuir type II est le meilleur modèle pour la prédiction de la quantité de l'orange II adsorbée par ce matériau (voir figures 29, 30, 31, 32). En se conformant aux hypothèses de ce modèle, l'adsorption de l'orange II se fait en monocouche et la surface de DNS-t est caractérisée par des sites d'adsorption énergétiquement homogènes.

Les résultats obtenus par les modèles de Freundlich, de Temkin et de Dubinin – Radushkevich, (figures 28, 33, 34), présentent des coefficients de corrélations se rapprochant de l'unité (figure35) ainsi que des valeurs d'erreurs faibles (figure36) néanmoins les résultats du modèle de Langmuir type II (figure 31) s'avèrent meilleurs.

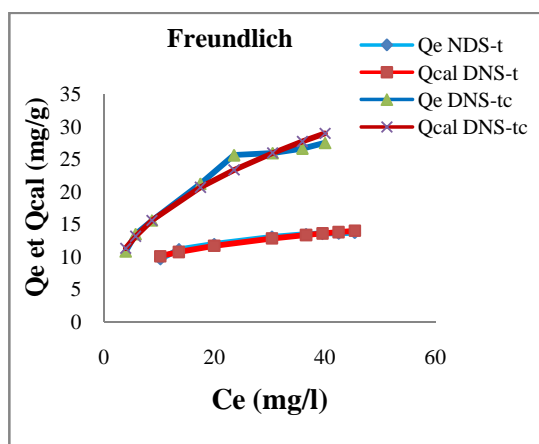


Figure 28 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc

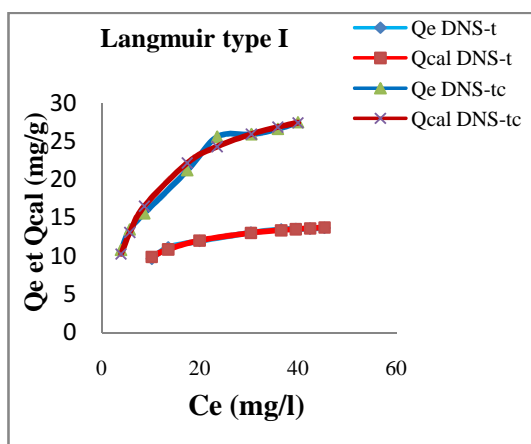


Figure 29: isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc

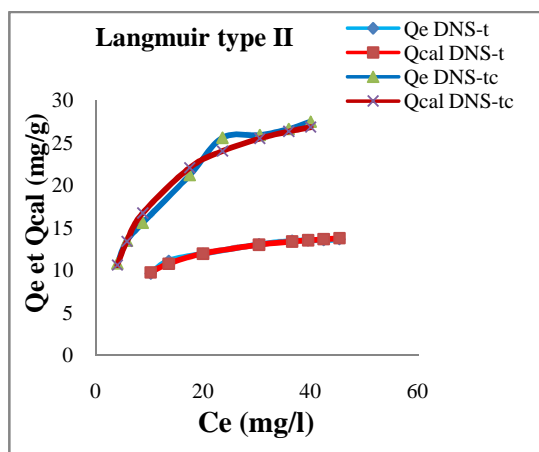


Figure 30: isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc

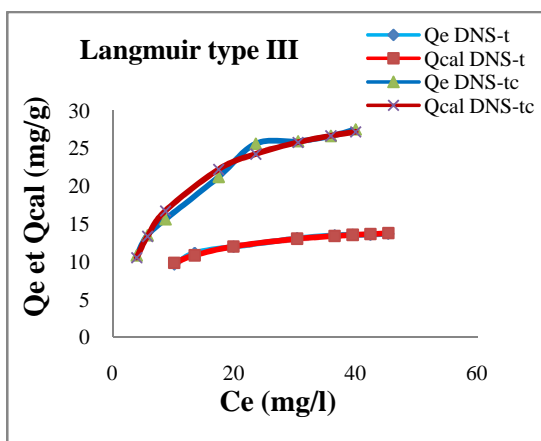


Figure 31 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc

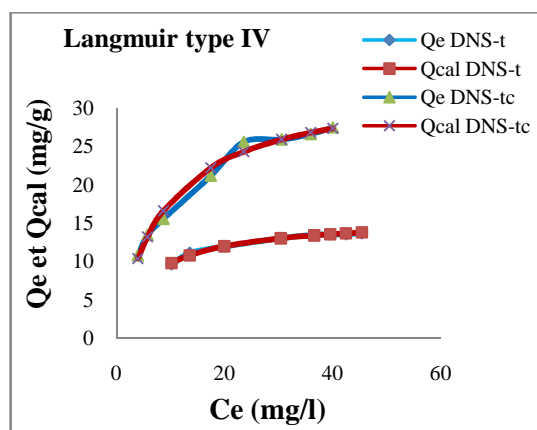


Figure 32 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc

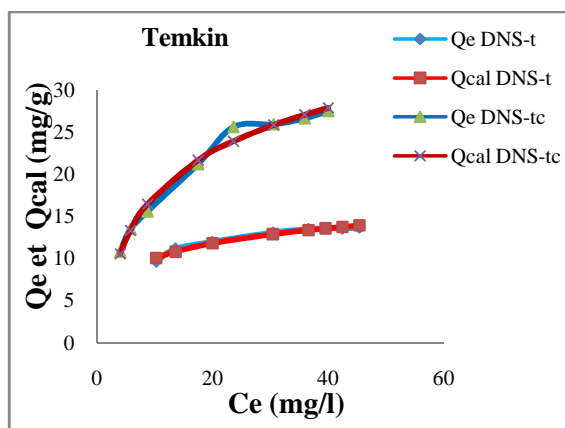


Figure 33 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc

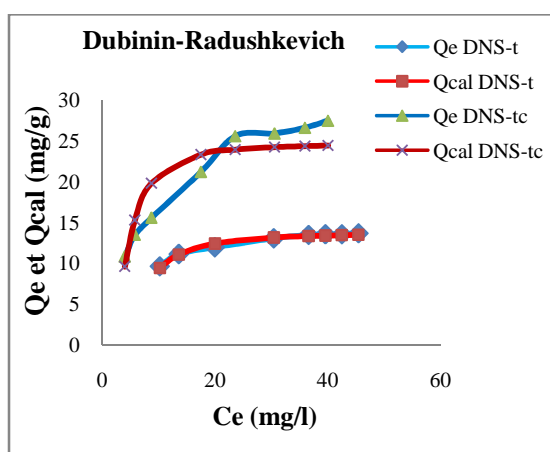


Figure 34 : isotherme d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t et DNS-tc

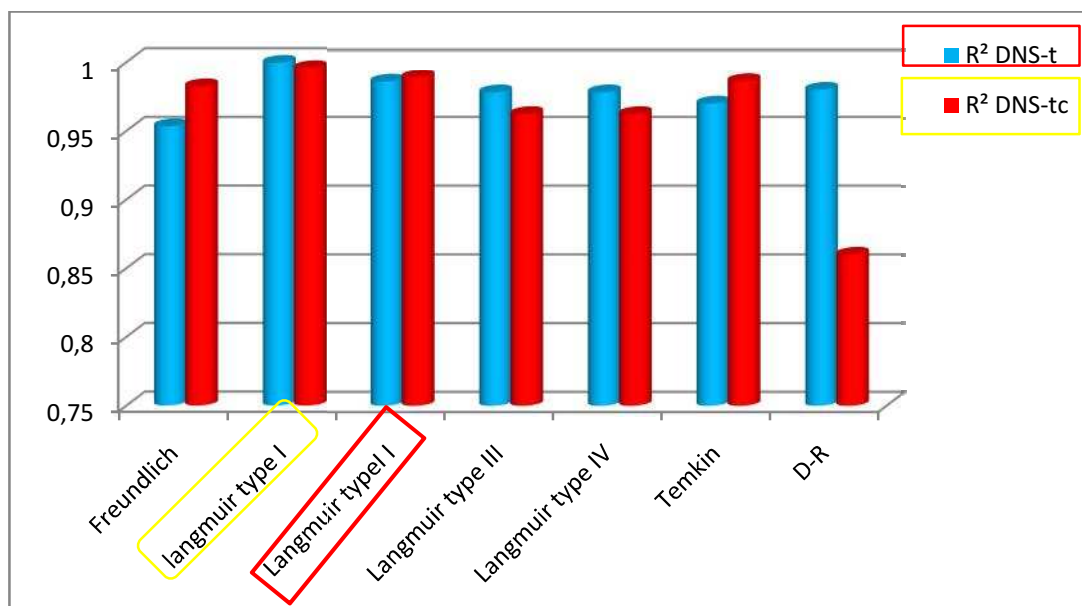


Figure35 : Histogramme des coefficients de corrélations des modèles d’isothermes appliqués sur DNS-t et DNS-tc

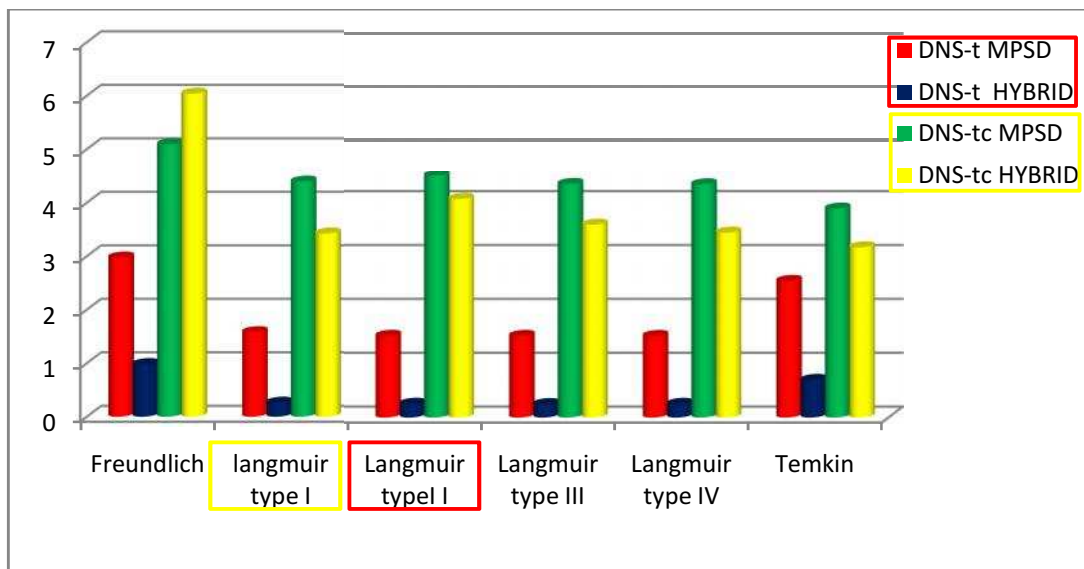


Figure36: Histogramme de calculs des pourcentages de déviation d’erreurs des modèles d’isothermes appliqués sur DNS-t et DNS-tc

Tableau 09 : Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d’erreurs MPSD, HYBRID des quatre types du modèle de Langmuir sur DNS-t.

DNS-t			
	R²	MPSD	HIBRYD
Langmuir type I	0,9995	1,577980587	0,261259473
Langmuir type II	0,9859	1,514861565	0,254262231
Langmuir type III	0,978	1,513693022	0,247892075
Langmuir type IV	0,978	1,512410419	0,252742135

Les histogrammes 35 et 36 respectivement représentent les coefficients de corrélations et les calculs d'erreurs de tous les modèles appliqués à l'adsorption de l'orange II sur le DNS-tc. Les histogrammes révèlent que le meilleur R^2 est donné par le modèle Langmuir type I, nous constatons que les valeurs d'erreurs les plus faibles sont celle du modèle Temkin. Néanmoins la valeur de Q^{\max}_{cal} (33,55mg/g) se rapprochant le plus de Q^{\max}_{exp} (27,48 mg/g) c'est celle calculée par Langmuir type I. En se conformant aux hypothèses de ce modèle, l'adsorption de l'orange II se fait en monocouche et la surface de DNS-tc est caractérisée par des sites d'adsorption énergétiquement homogènes.

Tandis que le modèle de Dubinin-Radushkevich (figure34) présente les plus fortes valeurs d'erreurs et le coefficient de corrélation le plus faible (figure 37, annexe II) donc ce modèle ne décrit pas le phénomène d'adsorption de l'orange II sur DNS-tc. Les autres modèles présentent des coefficients de corrélation supérieure à 0.96 avec des valeurs de calculs d'erreurs plus ou moins élevés (figure28, 29, 30, 32, 34).

IV.4.Comparaison des résultats des modèles d'isotherme

La comparaison entre les courbes d'isothermes montrées sur les figures 37 t et 38 indique que presque toutes ces courbes se superposent sur celle de Q_e expérimentale, mais Les courbes de Langmuir type II pour DNS-t et Langmuir type I DNS-tc se révèlent la meilleure similitude.

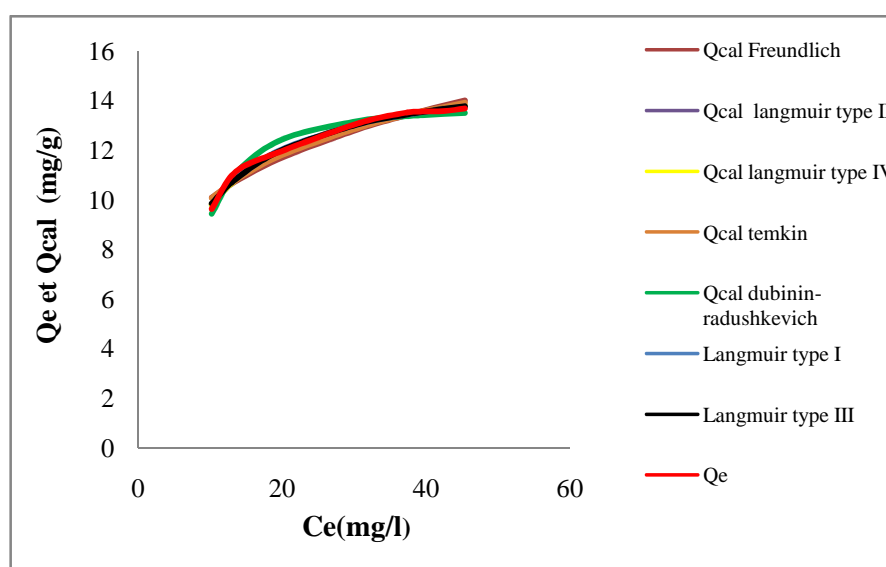


Figure 37 : les isothermes d'adsorption de l'orange II sur la DNS-t

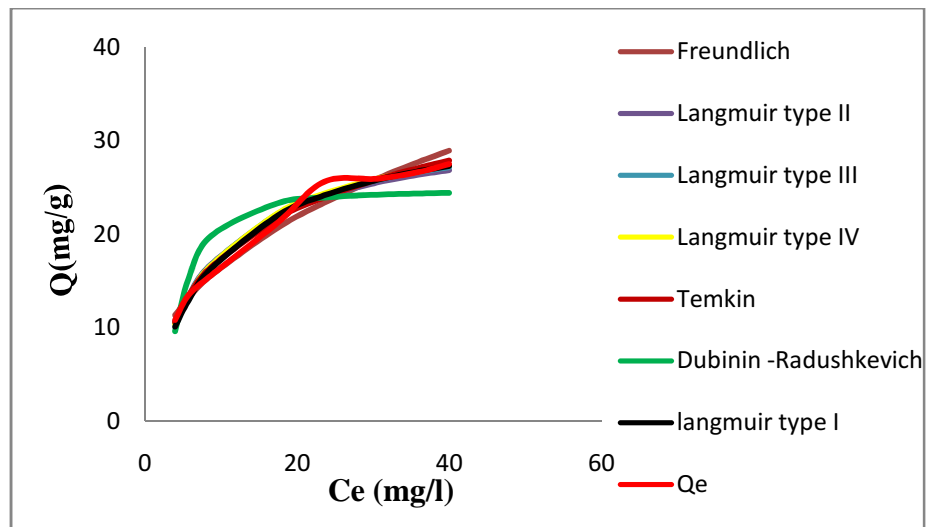


Figure 38 : les isothermes d'adsorption de l'orange II sur la DNS-tc

Après l'interprétation des résultats obtenus, nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption de l'orange II sur DNS-t, DNS-tc est représentée par le modèle de puissance fractionnaire, alors que pour les isothermes d'adsorption, c'est le modèle de Langmuir type II qui est le plus adéquat à la modélisation de l'adsorption de l'orange II sur DNS-t et le modèle de Langmuir type I pour DNS-tc.

Conclusion générale

Les effluents industriels issus des activités de textile de la tannerie ou de l'imprimerie présentent souvent une charge polluante colorante importante difficilement biodégradable. Leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficace. Dans ce travail, nous avons étudié le procédé de l'élimination d'un colorant synthétique anionique appelé Orange II par adsorption sur deux matériaux préparés à base de la diatomite naturelle (DN), sachant que cette dernière est un matériau macroporeux caractérisé par une surface chargée négativement, et dans le but de sa valorisation en matériau adsorbant des colorants anioniques, des traitements s'avéraient nécessaires ; physiques (DNS-t) et physique et chimiques (DNS-tc).

Ainsi, pour étudier la réactivité de ces matériaux. Un colorant anionique (orange II) a été choisi

Les mécanismes d'adsorption peuvent être élucidés en testant des modèles mathématiques. Dans ce contexte, plusieurs modèles à deux paramètres ont été testés afin de déterminer le modèle le plus représentatif qui décrit le mieux le phénomène étudié.

L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de corrélations R^2 et d'autre part sur les pourcentages de déviation de l'erreur NSD (Normalisation Standard Déviation) et ARE (Average Relative Error) pour les cinétiques et MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation) et l'HYBRID (Hybrid Error Function) pour les isothermes. Les résultats sont considérés convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des R^2 le plus proches de 1 et pour des NSD, ARE, MPSD, HYBRID les plus faibles possibles.

Les principales conclusions tirées de cette étude peuvent être résumées comme suit :

Nous avons constaté en particulier, qu'il était possible de modifier spectaculairement la surface de la diatomite naturelle par un dépôt d'une couche de charbon.

Le modèle de la puissance fractionnaire représente mieux la cinétique pour les deux matériaux DNS-t et DNS-tc. En vu du coefficient de corrélation très proche de 1 ($R^2 = 0,9933$) et ($R^2 = 0,9894$) respectivement, et de faible valeurs d'erreurs.

Concernant l'étude de la modélisation des isothermes les résultats ont montrés que ; l'adsorption de l'orange II est régie par le modèle de Langmuir type II pour DNS-t et Langmuir type I pour DNS-tc, ce modèle suggère que l'adsorption de l'orange II se fait

en monocouche et la surface de DNS-tc est caractérisée par des sites d'adsorption énergétiquement homogènes.

Cette étude nous a permis de rendre compte de la possibilité d'élimination de colorants anioniques sur la diatomite après modification.

A la lumière de nos résultats nous concluons que l'utilisation de nouveaux matériaux composites minéraux préparés à base de la diatomite, semble prometteuse.



Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

A

- Akyuz S et Akyuz T, 1987.** Inclusion phenom, 5(2) ,259.
- Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., J. 2002.** Chemosphere. 48, 1081–1088.
- Ayral C., 2009.** Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. France.

B

- Baghriche, O., Djebbar, K., Sehili, T. (2008).** Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. Sciences & Technologie. A–N°27 Volume-B : 57-62.
- Bansal, R.C, Donnet, J.B., Stoeckli, F, 1988,** *Active carbon*, New York, Marcel Decker.
- Behnamfard, A. Salariad, M.M., 2009.** Equilibrium and kinetic Studies on free cyanid adsorption from aqueous solution by actived carbon. Journal of Hazardous Materials.pub:10.1016/.04.124.
- Berka, N. , 2008.** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat. Université IBN ZOHR. Agadir. Maroc.
- Broeck V .,1948.**La daitomite (kieselguhr),les diatomite et leurs emplois dans l'industrie , Société fossile de France ,paris ,pp.40-7374.
- Brown M.A., DeVito S.C., 1993.**Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 23 , 249-324.

C

- Chitour.C.E,1981.** physico-chimique des surfaces et interfaces gaz solides,O.P.U,Alger,1981.
- Chung K.T., Fluk G.E., Andrews A.E., 1981.** Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Appl. Environ. Microbio. 42 ,641-648.
- Cookson J.T., 1978** Adsorption Mechanismes: the chemitry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption Haudbook . Edited by chrimisinoff P. N. and Ellerbush F ; Ann Arbor science, USA.
- Clarke A.E., Anliker R., 1980.** Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor.Springer-Verlag: Berlin.
- Culver R H, 1975.** Chem. Eng. Prog, 71(12),51.

BIBLIOGRAPHIE

Cummins B, 1936. Modern plastics, 13, 57.

D

De Laat J, 1988. Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation., Université de Poitiers , Thèse de doctorat de 3ème cycle

Desjardins R., 1990. Le traitement des eaux 2ème édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal .

Donia A.M., Atia A.A., Moussa E.M.M., El-Sherif A.M., 2009 .Removal of uranium(VI) from aqueous solutions using glycidyl methacrylate chelating resins, Hydrometallurgy 95, 183–189.

Dubin M. M, 1955. *Uspekhi Khim.*, 24, 3, (1955).

E

El Azzouzi M., 1999. Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état.

F

Freundlich H, 1906. Uber die adsorption in losungen, zeitschrift fur physikalische chemie (Leipzig) 57A/385-470

G

Gourdon, R., Sofer, S. 1991. Etude d'un procédé biologique intégré pour l'élimination et la récupération des métaux en solution aqueuse. Rapport de recherche. Coopération francoaméricaine RE.CO.R.D. (INSA de Lyon)/ HSMRC (NJIT). Etude n° 90-0402/1A.

Greene J.C., Baughman G.L., 1996. Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. 28 , 23-30.

H

Hamdi B.2010. EFEEA'10 International Symposium on Environment Friendly Energies in Electrical Applications 2-4 November 2010, Ghardaïa, Algeria

Hamdi B. 1998. Thèse Doctorat d'Etat es Sciences “ Etude physico-chimique des diatomites algériennes”, USTHB,

Hamdi B et Kessaissia Z, 1996. Préparation des supports de catalyseurs à partir d'un Kieselguhr algérien, IV^{ème} colloque Franco-maghrébin sur la catalyse, Lille, juin.

Hameed B.H., Tan I.A.W., Ahmad A.L. 2008. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 235–244.

Harker. J. H., Richardson. J. F., Backhurst., 2002. Chemical engineering vol 2: Particule technology and separation processes, 5^{ème} édition, Edition Butter worth Heinemann.

J

Jung R., Steinle D., Anliker R., 1992. A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.* 30 ,635-660.

K

Khambhaty Y., Mody K., Basha S., Jha B., 2009. Kinetics equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*, *Chem. Eng. J.* 145- 489–495.

Khelifa.N.,2006. Adsorption de composés organiques et minéraux sur des matrices adsorbantes à base de diatomite-carbone ,thèse de magister.

L

Lahmer, N., 2010 . Etude du comportement des métaux lourds Pb, Zn, Cu, et Cd en surface d'une matrice de type sédiment, Thèse Magister. ENSSMAL. Algérie.

Little L.W., Chillingworth M.A., 1974. in Reports on selected dyes and their effect, Editor :, American Dye Manufacturers Institute, New York,.

N

Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K., 2009 . Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard. Mater.* 161, 387–395.

O

Olgun. A., N. Atar., N. 2009. Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste, *J. Hazard. Mater.* 161,148–156.

P

Powers H.A, Idaho. 1948. Mineral Resources Rept. 4, 1.

R

Reffas A, 2010. Etude de l'adsorption de colorant organique (rouge nylosant et de bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse doctorat.166p.

Ryachi K, Benchikhi A, 1998. Characterization of some materials applied to depollution of waste liquid, Ann. Chin. Sci. Mat, pp.393-396.

Rosenkranz H.S., Klopman G., 1990.Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, Mutagenesis 5, (2) 137-146.

S

Specht K., Platzek T., 1995.Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch. 91, 352-359.

Sun,L.M et Meunier,F.,2003 : Adsorption .Aspects théoriques, les techniques de l'Ingénieur-Opérations Unitaire- Génie de la réaction chimique, traité génie des procédés 2 730 :16P .

T

Tan I.A.W., A.L. Ahmad, B.H. Hameed., 2008. Adsorption of basic dye on high-surfacearea?activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, J. Hazard. Mater. 154 , 337–346.

Trifi I M., 2012. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat en cotutelle (Faculté des sciences de Tunis, université de Tunis El Manar, UR traitement et dessalement des eaux, Université Paris-Est Créteil ICMPE).

Toufik H, Mohsine A, Elmorabit M, ElbaroukiH, Rizki R, 2000. Elaboration de nouvelles formulations d'émaux céramiques sans plomb, Ann. Chim. Sci. Techn,37(17), 3733-3738.

U

Ullmann's, Encyclopedia of Chemistry, 5th, Completely Revised Edition Vol. A23, p.607

Urano, K. et Tachikawa, H. (1991). Process development for removal and discovery of

BIBLIOGRAPHIE

Phosphorus from waste water by a new adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 62:1723-1732.

V

Vasanth Kumar K., Sivanesan S. 2006. Selection of optimum sorption kinetics: comparison of linear and non-linear method, *J. Hazard. Mater.* B134 , 277–279.

W

Wells A F, 1975. *Structural inorganic chemistry*, 4th ed., Clarendon press, Oxford, p.78.

Z

Zollinger H., 1991. *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Ed, VCH,



Annexes

Annexe I

I. La représentation linéaire de la cinétique d'adsorption de DNS-t

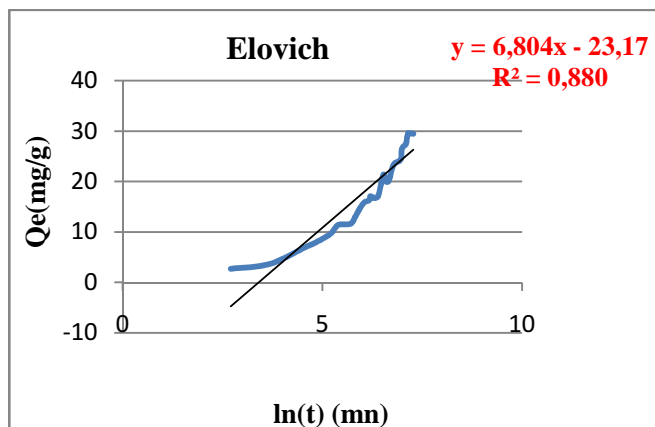


Figure 1 : graphique d'une représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

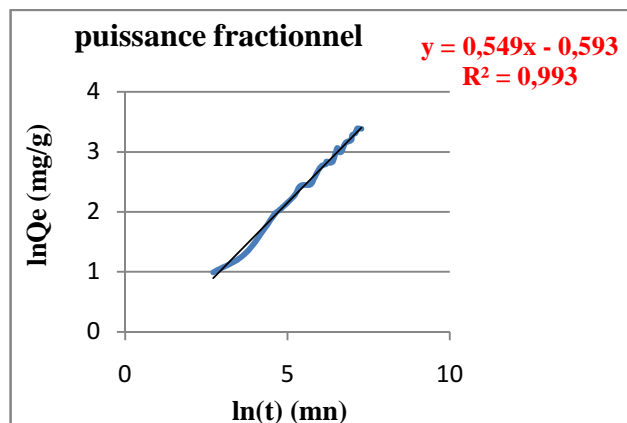


Figure 2 : graphique d'une représentation linéaire de l'équation puissance fractionnaire pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

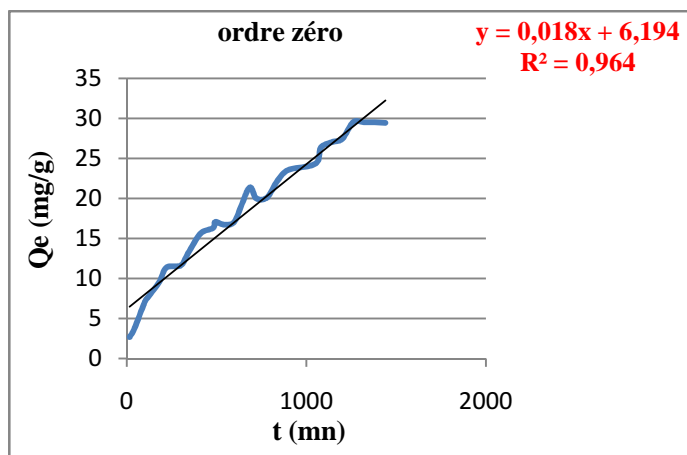


Figure 3 : graphique d'une représentation linéaire de l'équation d'ordre zéro pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

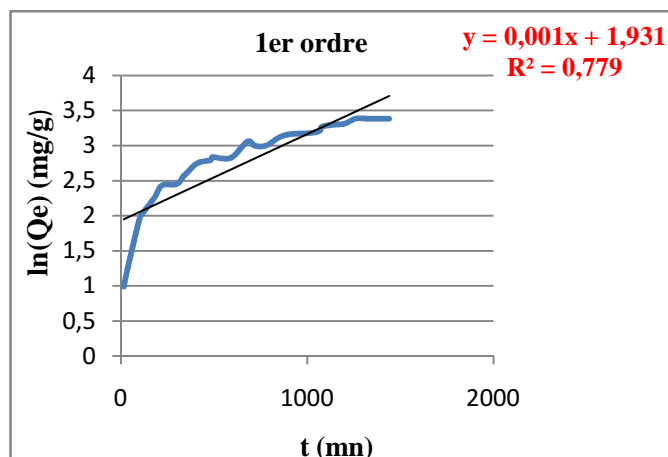


Figure 4 : graphique d'une représentation linéaire de l'équation de 1^{er} ordre pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

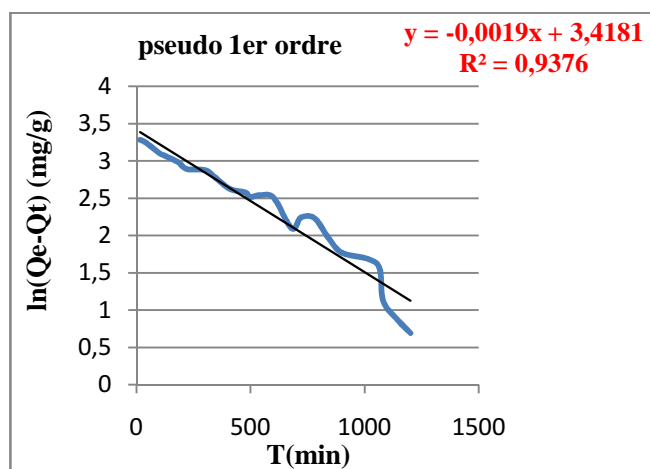


Figure 5 : graphique d'une représentation linéaire de l'équation de pseudo 1^{er} ordre pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

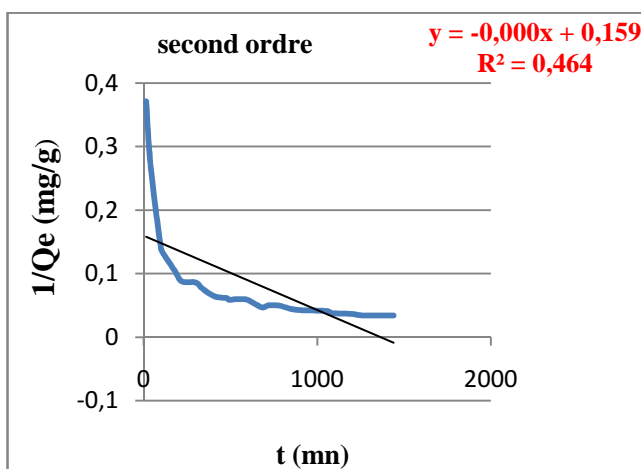


Figure 6 : graphique d'une représentation linéaire de l'équation de second ordre pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

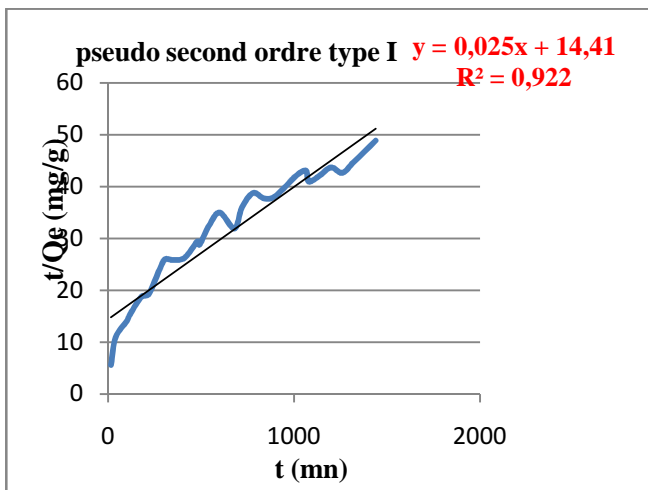


Figure 7 : graphique d'une représentation linéaire de l'équation de pseudo second ordre type I pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

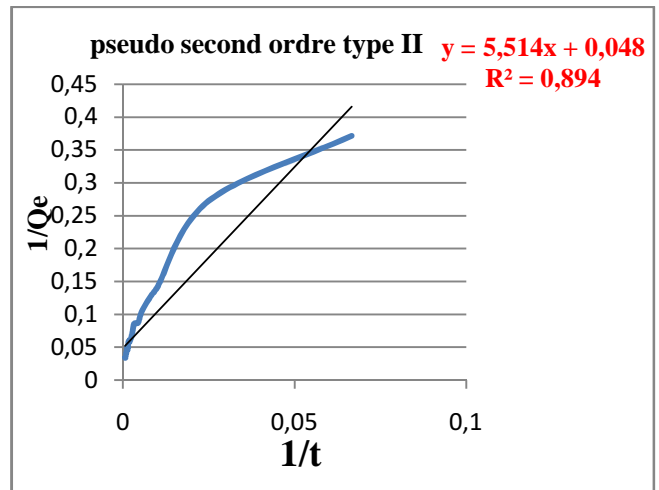


Figure 8 : graphique d'une représentation linéaire de l'équation de pseudo second ordre type II pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

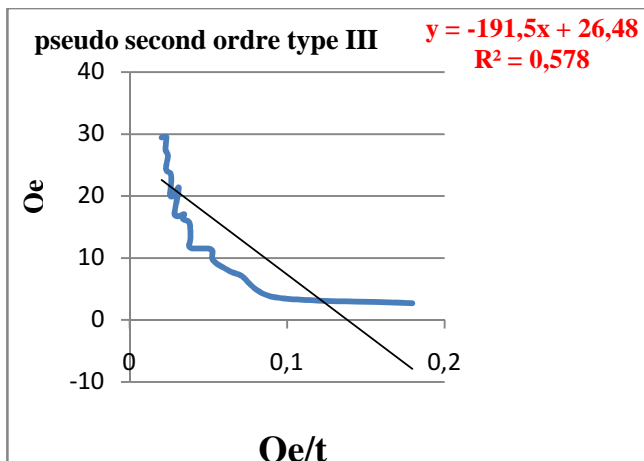


Figure 9 : graphique d'une représentation linéaire de l'équation de pseudo second ordre type III pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

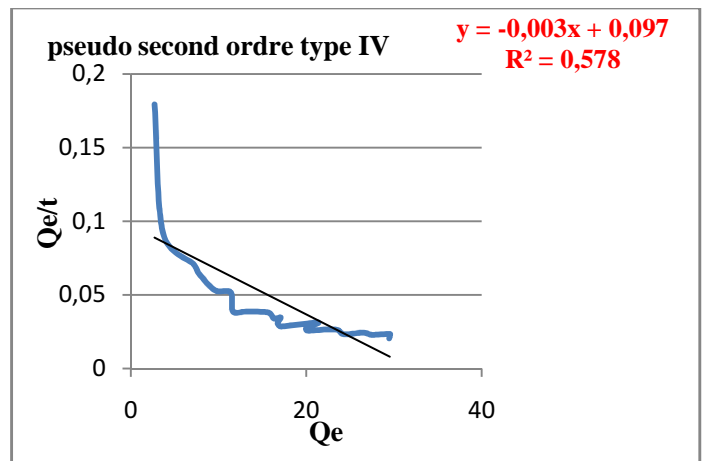


Figure 10 : graphique d'une représentation linéaire de l'équation de pseudo second ordre type IV pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

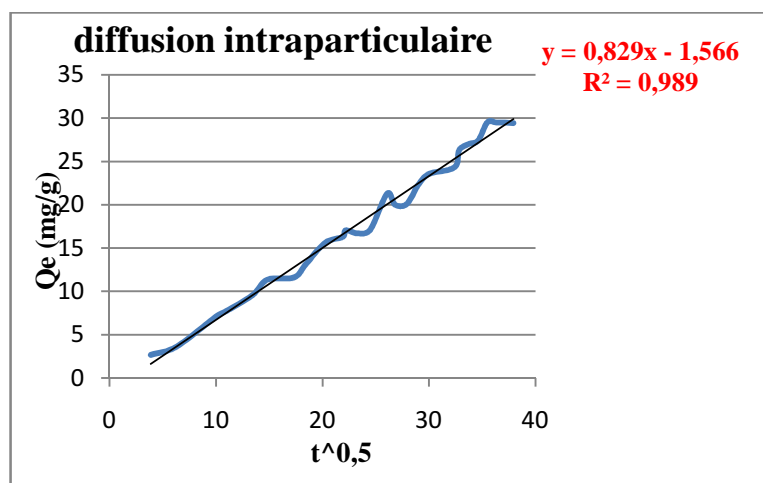


Figure 11 : graphique d'une représentation linéaire de l'équation de diffusion intraparticulaire pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

II. La représentation linéaire de la cinétique d'adsorption de DNS-tc

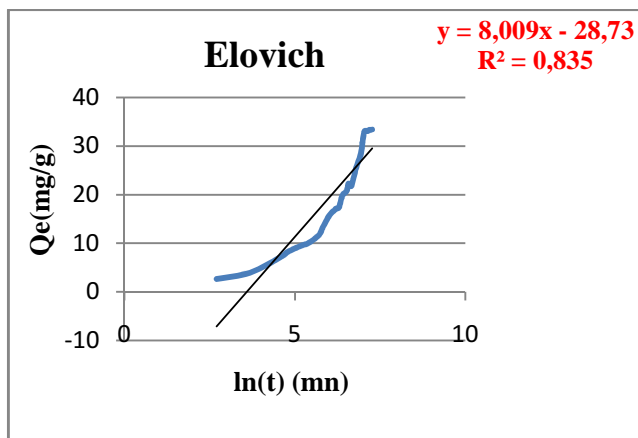


Figure 12: graphique d'une représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

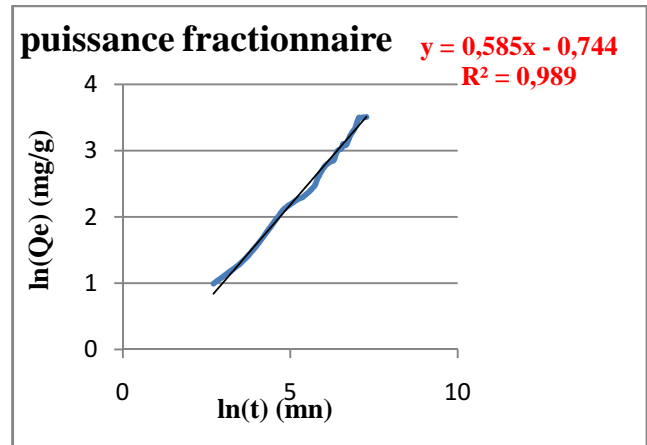


Figure 13: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de puissance fractionnaire pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc



Figure 14: graphique d'une représentation linéaire de l'équation d'ordre zéro pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

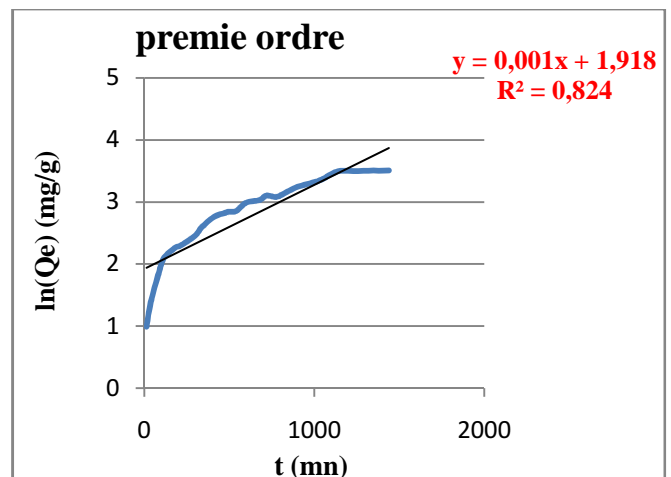


Figure 15: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de 1^{er} ordre pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

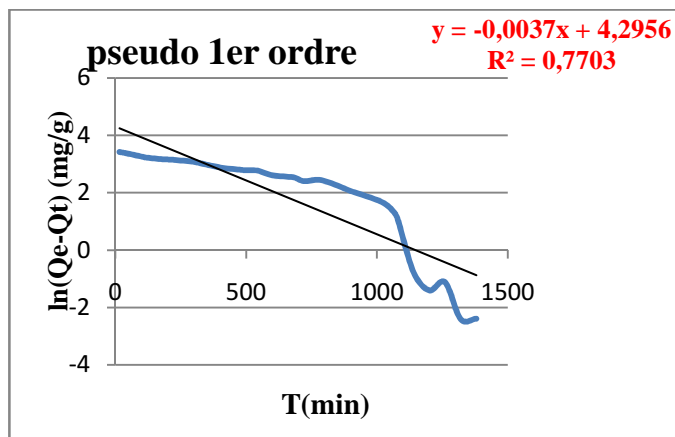


Figure 16: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de pseudo premier ordre pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

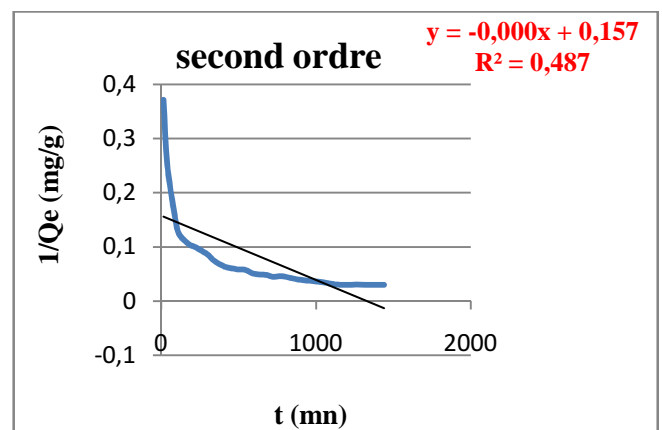


Figure 17: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de second ordre pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

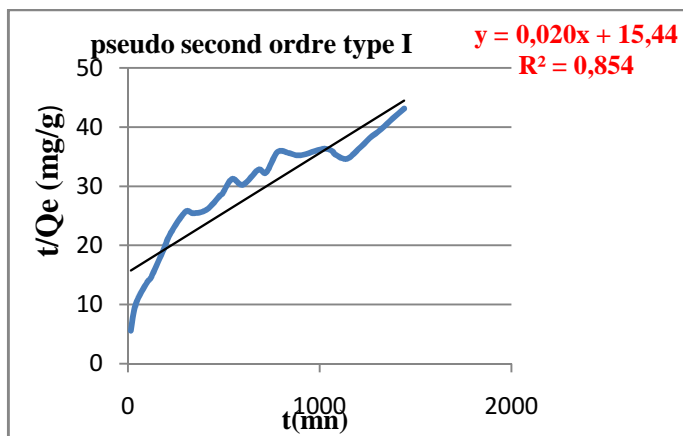


Figure 18: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de pseudo second ordre type I pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

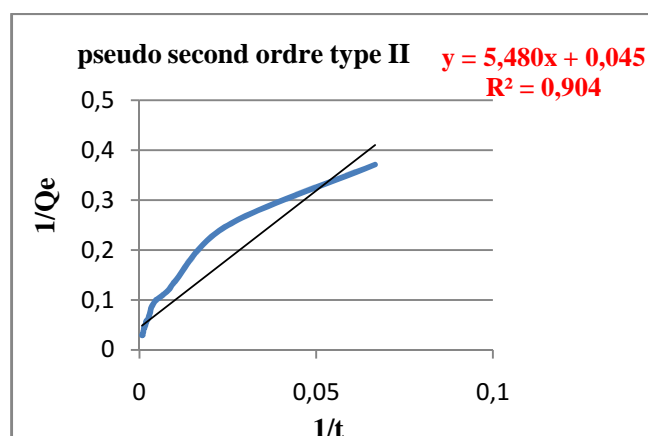


Figure 19: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de pseudo second ordre type II pour la cinétique d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

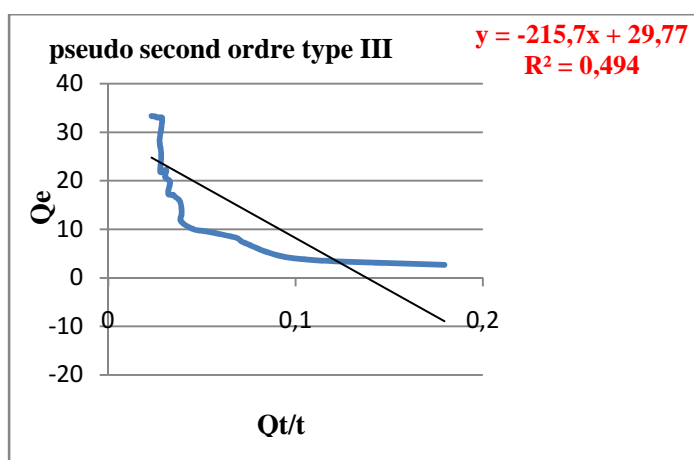


Figure 20: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de pseudo second ordre type III pour la cinétique

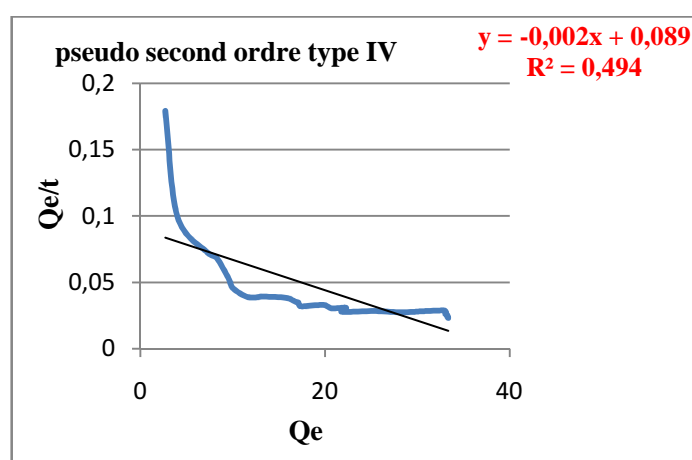


Figure 21: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de pseudo second ordre type IV pour la cinétique

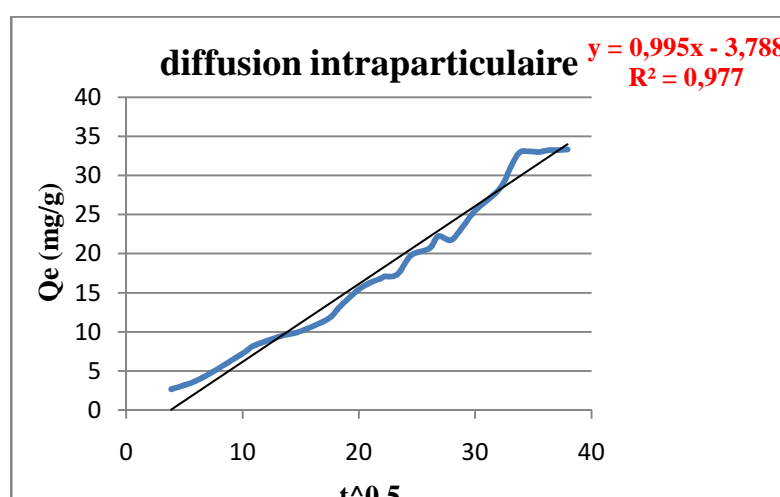


Figure 22: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de pseudo second ordre type IV pour la cinétique

III.la représentation linéaire des isothermes d'adsorption de DNS-t

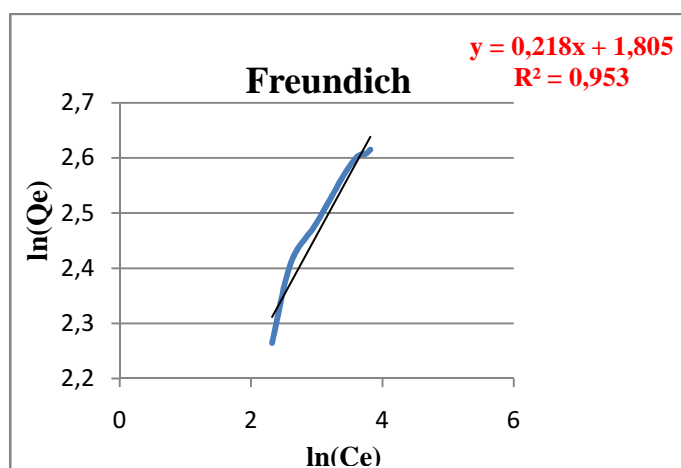


Figure 23: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

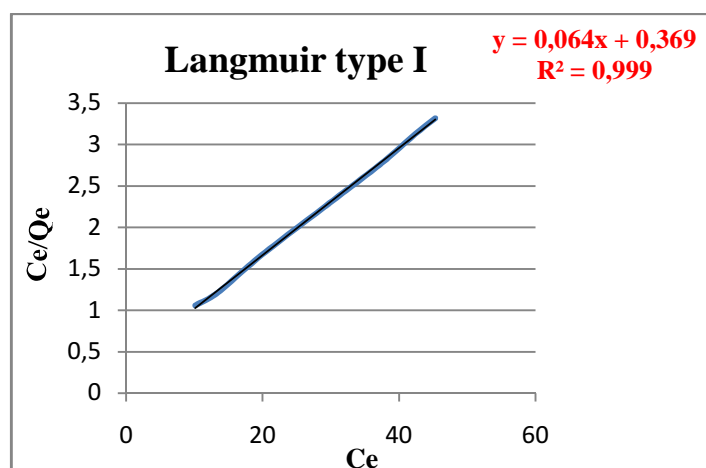


Figure 24: graphique d'une représentation linéaire de l'équation Langmuir type I de pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

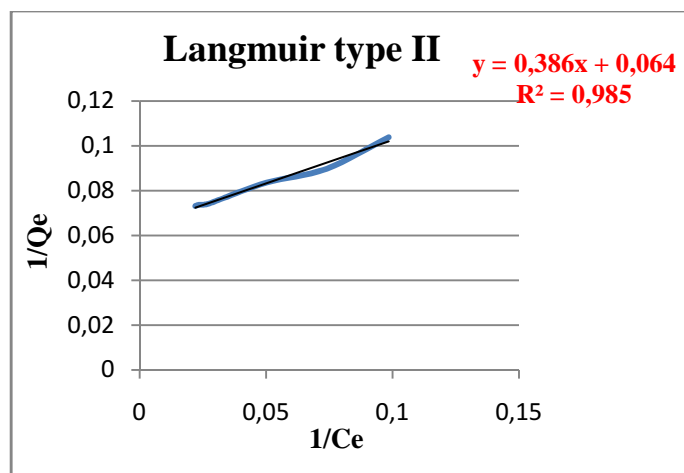


Figure 25: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de Langmuir type II pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

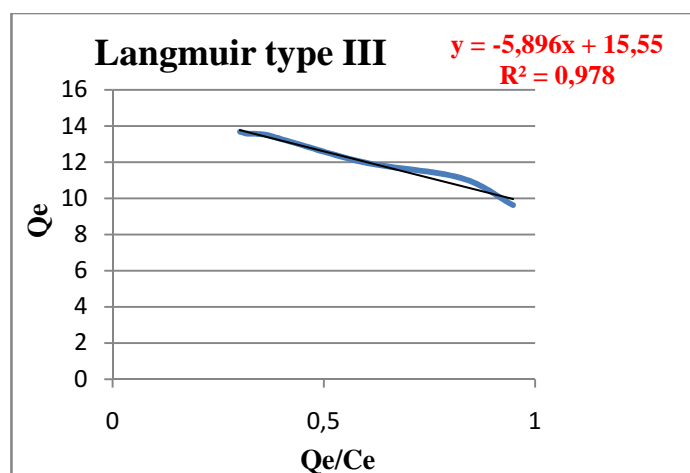


Figure 26: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de Langmuir type III pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

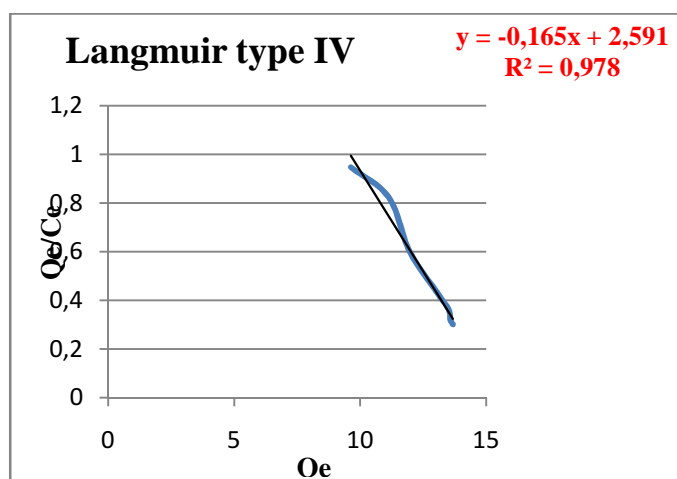


Figure 27: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de Langmuir type IV pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

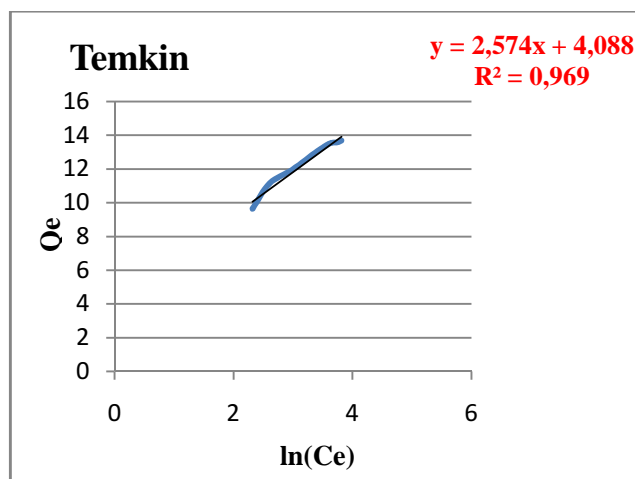


Figure 28: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de Temkin pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

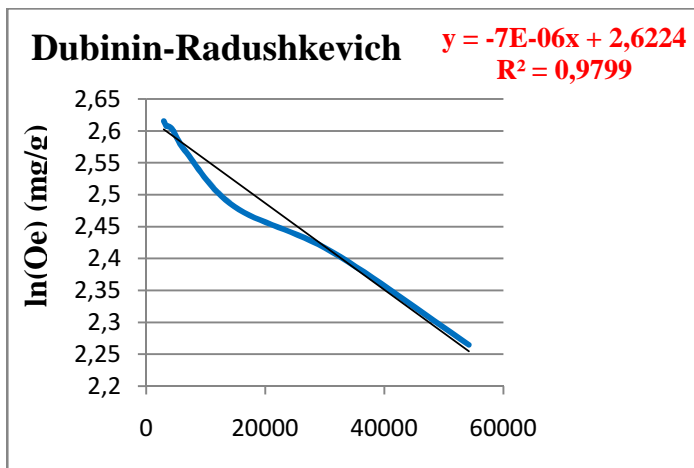


Figure 29: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de Dubinin-Radushkevich pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-t

IV. les représentations linéaires des isothermes d'adsorption de DNS-tc

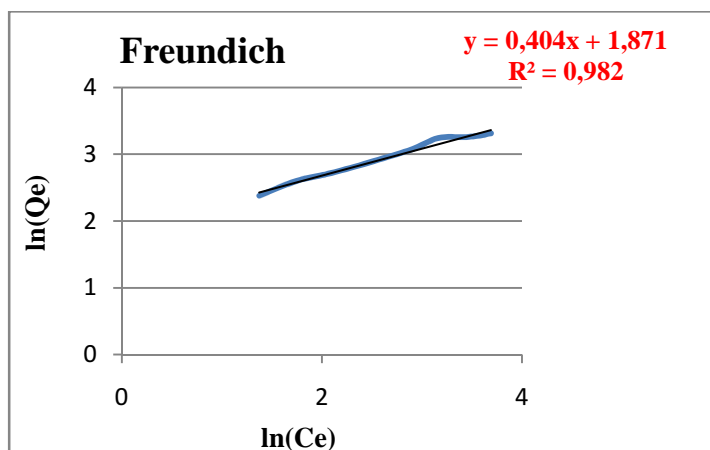


Figure 30: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

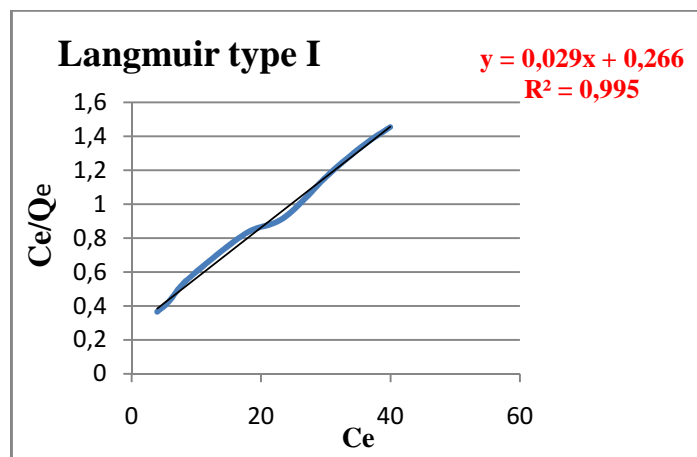


Figure 31: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de langmuir type I pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

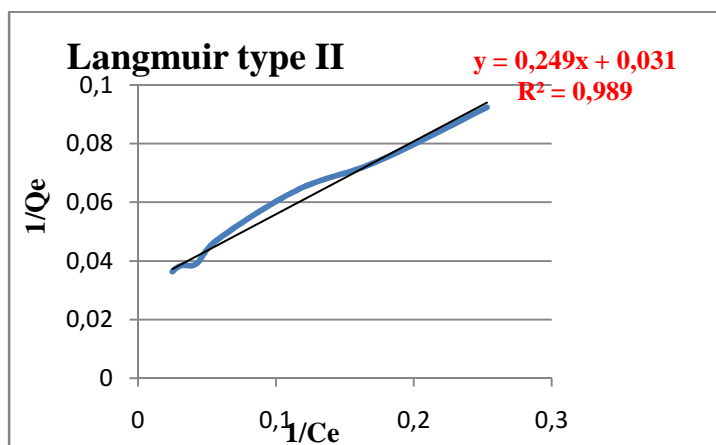


Figure 32: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de Langmuir type II pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

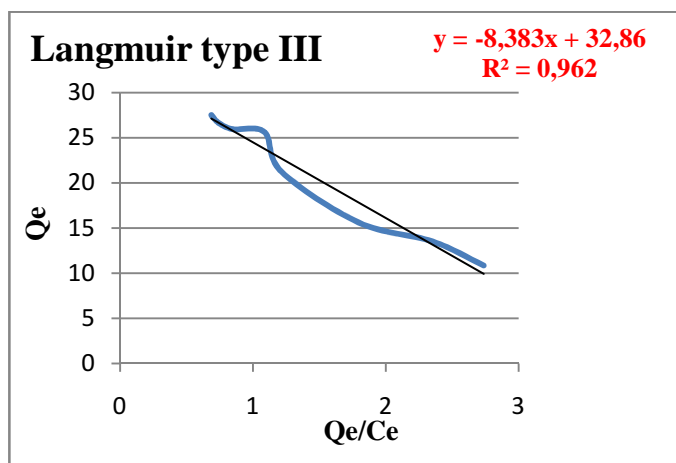


Figure 33: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de Langmuir type III pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

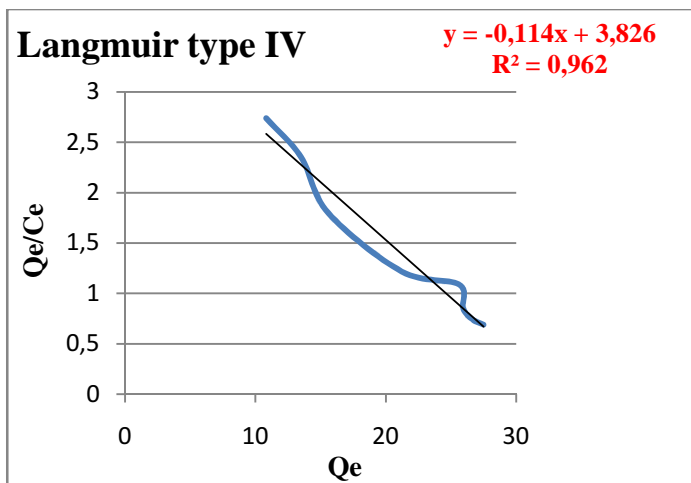


Figure 34: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de langmuir type IV pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

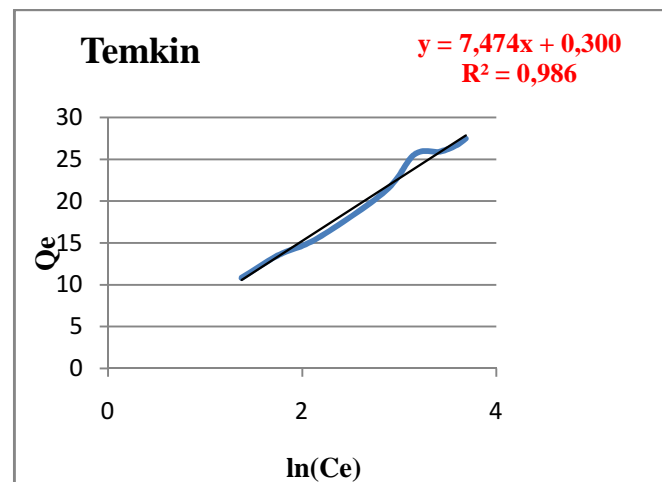


Figure 35: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de Temkin pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

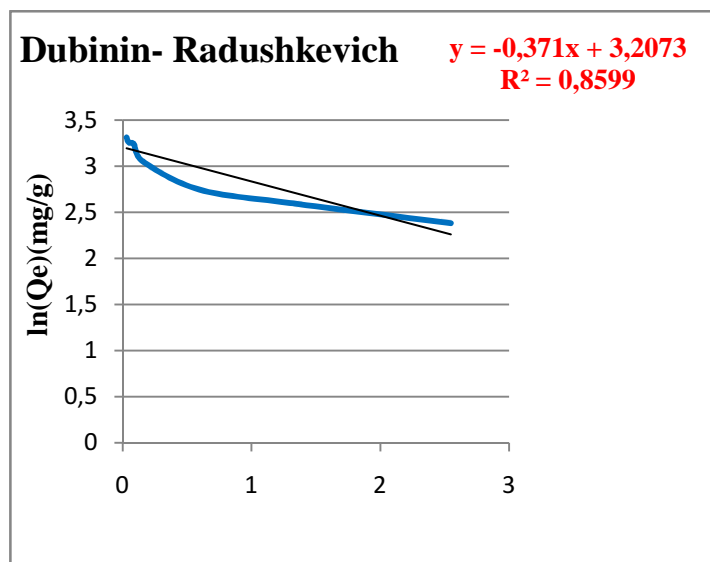


Figure 36: graphique d'une représentation linéaire de l'équation de Dubinin- Radushkevich pour l'isotherme d'adsorption de l'orange II sur les DNS-tc

Annexe II

Tableau 1 : Résultats de coefficient de corrélation (R^2), les pourcentages de déviation d'erreurs (NSD), (ARE), et les paramètres de tous les modèles cinétiques étudiés de DNS -tc.

Méthodes cinétique DNS-t	R ²	NSD	ARE	Paramètres
Elovich	0,8807	56,96004565	23,739555	$\beta = 6,8044 \text{ g mg}^{-1}$; $\gamma = 0,004879468 \text{ mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$
puissance fractionnel	0,9933	5,2060069	3,8913708	$K = 0,552556273 \text{ mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$; $v = 0,549$
Ordre zéro	0,9649	33,18892323	13,36427101	$q_e = 6,1945 \text{ mg g}^{-1}$; $k_0 = -0,0181 \text{ mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$
1 ^{er} ordre	0,7791	92,63361283	89,558616	$q_e = 1,9313 \text{ mg g}^{-1}$; $K_1 = -0,0012 \text{ min}^{-1}$
Pseudo-1 ^{er} ordre	0,9376	97,852039	96,019909	$q_e = 1,2290484841 \text{ mg g}^{-1}$; $K_1 = 0,0019 \text{ min}^{-1}$
Second ordre	0,4648	50,60325195	40,631837	$q_e = 6,253908693 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$; $K_2 = -0,0001 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
Pseudo-second ordre type I	0,9229	16,25138712	10,44	$q_e = 39,21568627 \text{ mg g}^{-1}$; $k_2p = 4,51187.10^{-5} \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
Pseudo-second ordre type II	0,8941	26,071228	22,103577	$q_e = 20,70393375 \text{ mg g}^{-1}$; $k_2p = 0,000423016 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
Pseudo-second ordre type III	0,578	20,91190622	18,135126	$q_e = 26,489 \text{ mg g}^{-1}$; $k_2p = 0,000197074 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
Pseudo-second ordre type IV	0,578	16,5909572	12,309629	$q_e = 32,36666667 \text{ mg g}^{-1}$; $k_2p = 9,2688.10^{-5} \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
Diffusion intraparticulaire	0,9899	14,5403237	11,33184782	$K_p = 0,8291 \text{ mg g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$

Tableau 2 : Résultats de coefficient de corrélation (R^2), les pourcentages de déviation d'erreurs (NSD), (ARE), et les paramètres de tous les modèles cinétiques étudiés de DNS-tc.

Méthodes cinétique DNS-tc	R ²	NSD	ARE	Paramètres
Elovich	0,8359	75,51578651	32,733728	$\beta = 8,0092 \text{ g mg}^{-1}$; $\gamma = 0,003452731 \text{ mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$
Pouvoir fractionnel	0,9894	6,8331149	5,4382726	$K = 0,475209272 \text{ mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$; $v = 0,585$
Ordre zéro	0,9793	24,62507858	9,815854744	$q_e = 5,3266 \text{ mg g}^{-1}$; $k_0 = -0,022 \text{ mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$
1 ^{er} ordre	0,8245	93,39859205	90,39103	$q_e = 1,9183 \text{ mg g}^{-1}$; $K_1 = -0,0014 \text{ hmin}^{-1}$
Pseudo-1 ^{er} ordre	0,7703	211,80379	195,6792	$q_e = 73,37622698 \text{ mg g}^{-1}$; $K_1 = 0,0037 \text{ min}^{-1}$
Second ordre	0,4872	52,28500315	42,591909	$q_e = 6,353240152 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$; $K_2 = -0,0001 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
Pseudo-second ordre type I	0,8545	18,47322315	12,922612	$q_e = 49,5049505 \text{ mg g}^{-1}$; $k_2p = 2,64138.10^{-5} \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
Pseudo-second ordre type II	0,9041	29,603187	25,661305	$q_e = 22,22222222 \text{ mg g}^{-1}$; $k_2p = 0,000369465 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
Pseudo-second ordre type III	0,4949	25,55041124	21,904069	$q_e = 29,773 \text{ mg g}^{-1}$; $k_2p = 0,000155678 \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
Pseudo-second ordre type IV	0,4949	19,88720707	16,000519	$q_e = 39,08695652 \text{ mg g}^{-1}$; $k_2p = 5,88432.10^{-5} \text{ g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$
Diffusion intraparticulaire	0,9778	29,5054847	24,99532971	$K_p = 0,9956 \text{ mg g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$

Tableau 3 : Résultats de coefficient de corrélation (R^2), les pourcentages de déviation d'erreurs (MPSD), (HYBRID), et les paramètres de tous les modèles des isothermes étudiés de DNS-t.

Méthodes isothermique DNS-t	R^2	MPSD	HYBRID	Paramètres
Freundlich	0,9533	2,974627567	0,98180234	$K_f = 6,081187564 \text{ mg g}^{-1}$; $n = 4,578754579$
Langmuir type I	0,9995	1,577980587	0,261259473	$q_m = 15,47987616 \text{ mg g}^{-1}$; $k_l = 0,174830853 \text{ L mg}^{-1}$
Langmuir type II	0,9859	1,514861565	0,254262231	$q_m = 15,625 \text{ mg g}^{-1}$; $k_l = 0,165417421 \text{ L mg}^{-1}$
Langmuir type III	0,978	1,513693022	0,247892075	$q_m = 15,555 \text{ mg g}^{-1}$; $k_l = 0,169583503 \text{ L mg}^{-1}$
Langmuir type IV	0,978	1,512410419	0,252742135	$q_m = 15,61904762 \text{ mg g}^{-1}$; $k_l = 0,1659 \text{ L mg}^{-1}$
Temkin	0,9699	2,53553805	0,696604363	$q_m = 2,574 \text{ mg g}^{-1}$; $k_t = 4,896210499 \text{ L mg}^{-1}$
Dubinin-Radushkevich	0,9799	2,0384523	0,4931734	$q_m = 13,76872891 \text{ mg g}^{-1}$; $D = 0,000007 \text{ mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$

Tableau 4 : Résultats de coefficient de corrélation (R^2), les pourcentages de déviation d'erreurs (MPSD), (HYBRID), et les paramètres de tous les modèles des isothermes étudiés de DNS-tc.

Méthodes isothermique DNS-tc	R^2	MPSD	HYBRID	Paramètres
Freundlich	0,9824	5,09139634	6,03782464	$K_f = 6,500635881 \text{ mg g}^{-1}$; $n = 2,469745616$
Langmuir type I	0,9956	4,39482129	3,42332856	$q_m = 33,55704698 \text{ mg g}^{-1}$; $k_l = 0,04494721 \text{ L mg}^{-1}$
Langmuir type II	0,989	4,496219303	4,05854067	$q_m = 32,25806452 \text{ mg g}^{-1}$; $k_l = 0,124497992 \text{ L mg}^{-1}$
Langmuir type III	0,9622	4,336392089	3,580042321	$q_m = 32,862 \text{ mg g}^{-1}$; $k_l = 0,119287614 \text{ L mg}^{-1}$
Langmuir type IV	0,9622	4,330004002	3,432475524	$q_m = 33,32839721 \text{ mg g}^{-1}$; $k_l = 0,1148 \text{ L mg}^{-1}$
Temkin	0,9862	3,8779926541	3,159054457	$q_m = 7,4747 \text{ mg g}^{-1}$; $k_t = 1,041063116 \text{ L mg}^{-1}$
Dubinin-Radushkevich	0,8599	15,376892	41,36802	$q_m = 24,71227293 \text{ mg g}^{-1}$; $D = 0,371 \text{ mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$

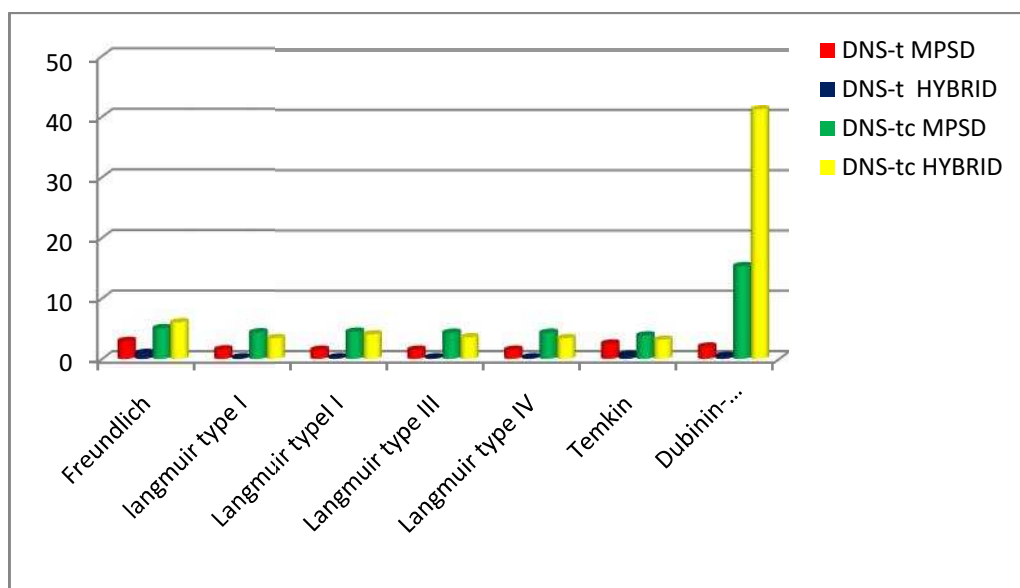


Figure37 : Histogramme des coefficients de corrélations et les valeurs de calculs d'erreurs des modèles d'isothermes appliqués sur DNS-t et DNS-tc