

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : ENVIRONNEMENT

Thème:

*Réactivité de la diatomite modifiée par carbonatation de sa surface
Modélisation des cinétiques et des équilibres d'adsorption du bleu de
méthylène*

Présenté par:

➤ DJAHNIT Nora

Soutenu le 23/10/2013 devant le jury suivant :

M ^{elle} N. Ait Ameer	Maître de conférences (ENSSMAL)	Présidente
M ^{me} N. Khelifa	Maître assistante (ENSSMAL)	Examinatrice
Mr B. Hamdi	Professeur (ENSSMAL)	Examineur
M ^{me} S. Hamdi	Maître de conférences (ENSSMAL)	Promotrice

Promotion: 2013

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais témoigner ma plus grande gratitude à ma promotrice Madame Hamdi S, d'avoir proposé ce thème, et d'avoir accepté de diriger ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour son soutien attentif et bienveillant et d'avoir été présente à chaque fois que j'en ai eu besoin

Je tien ç remercier également Melle Ait Ameur N, pour le grand qu'elle ma fait, en présidant ce jury, et ce malgré ces occupations.

Un grand merci également à Monsieur Hamdi B, et Madame Khelifa N, d'avoir accepté d'être présents dans ce jury et d'apporter leur critiques et propositions pour enrichir ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Hamdi B, pour les précieux conseils qu'il ma prodigué, et de m'avoir orienté durant la réalisation de ce travail.

Je voudrais témoigner ma reconnaissance à mes parents, la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif, merci de me comprendre même dans les moments les plus difficiles. Je remercie également toute ma famille en particulier mes tantes d'avoir consacrer leur temps et leur personnes pour mon bien être.

Je remercie enfin, tout mes camarades et amis pour leur agréable compagnie, et aussi de m'avoir aider chacun à sa manière.

Je dédie ce travail à mes parents, pour qui aucune dédicace ne suffirait pour exprimer ma reconnaissance et tout l'amour que je leur porte. Puisse dieu vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

Djahnit Nora

Liste des tableaux

- **Tableau 1:** Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....5
- **Tableau 2 :** Composition chimique de la diatomite naturelle non traitée de Sig.....11
- **Tableau 3 :** Liste des fonctions d'erreurs. Avec $q_{e_{mes}}$: la quantité adsorbée expérimentales, $q_{e_{cal}}$: quantité adsorbées obtenues par les différents modèles, n : le nombre de mesures effectuées, p : nombre de paramètres26
- **Tableau 4 :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, et des différentes valeurs d'erreurs pour le modèle su pseudo second ordre appliqué à la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur DN, DC1, DC2 et CAP.....31
- **Tableau 5 :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, et des différentes valeurs d'erreurs pour le modèle su pseudo premier ordre appliqué à la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur DN, DC1, DC2 et CAP.....31
- **Tableau 6 :** Résultats de calculs des coefficients de corrélations, et des paramètres du modèle de Freundlich ainsi que les calculs d'erreurs pour les différentes matrices (DN, DC1, DC2 et CAP) et à différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C).....36
- **Tableau 7 :** Résultats de calculs des coefficients de corrélations, et des paramètres du modèle de Langmuir ainsi que les calculs d'erreurs pour les différentes matrices (DN, DC1, DC2 et CAP) et à différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C).....35
- **Tableau 8:** Résultats de calculs des coefficients de corrélations, et des paramètres du modèle de Temkin ainsi que les calculs d'erreurs pour les différentes matrices (DN, DC1, DC2 et CAP) et à différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C).....36
- **Tableau 9:** Résultats de calculs des coefficients de corrélations, et des paramètres du modèle de Redlich-Peterson ainsi que les calculs d'erreurs pour les différentes matrices (DN, DC1, DC2 et CAP) et à différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C).....40
- **Tableau 10:** Capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur différents adsorbants. (Bahri, 2012).....42

Liste des figures

- **Figure 1** : Evolution de la production de la diatomite : période 2000-2009.....12
- **Figure 2** :Structure moléculaire du bleu de méthylène.....16
- **Figure 3**: carte représentant la localisation de la région de Sig18
- **Figure 4**: carte paléo écologique de la région de Sig18
- **Figure 5** : la diatomite naturelle (DN) avant et après broyage.....19
- **Figure 6**: Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur DN, DC1, DC2.....29
- **Figure 7** : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur CAP.....29
- **Figure 8** : Cinétiques théoriques d'adsorption de la DN, DC1, DC2 et le CAP selon le modèle de pseudo-second ordre ; les lignes représente les $Q_{t\text{expérimentales}}$ et les points représentent les $Q_{t\text{théoriques}}$
32
- **Figure 9** : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur DN, DC1, DC2 et CAP ($T=20^{\circ}\text{C}$)....33
- **Figure 10**:Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la DN, DC1, DC2 et CAP à 30, 40, et 50°C33
- **Figure 11** :Isothermes théoriques d'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes matrices selon le modèle de Temkin ; les lignes représentent les Q_t théoriques et les points représentent les Q_t expérimentales ; $T = 20^{\circ}\text{C}$ 37
- **Figure 12**: Isothermes théoriques d'adsorption du bleu de méthylène sur les matrices DC1, DC2 et CAP selon le modèle de Freundlich ; les lignes représentent les Q_t théoriques et les points représentent les Q_t expérimentales ; $T = 20^{\circ}\text{C}$ 38
- **Figure 13** : Isothermes théoriques d'adsorption du bleu de méthylène sur la DN selon le modèle de Freundlich et Langmuir ; les lignes représentent les Q_t théoriques et les points représentent les Q_t expérimentales ; $T = 20^{\circ}\text{C}$ 38

Liste des figures

- **Figure 14** : Isothermes théoriques d'adsorption du bleu de méthylène sur les matrices DC1, DC2 et CAP selon le modèle de Redlich-Peterson ; les lignes représentent les Q_t théoriques et les points représentent les Q_t expérimentales ; $T = 20^\circ\text{C}$ 41

Sommaire

Sommaire

Introduction	2
---------------------------	----------

Chapitre I : Généralités

I-1 L'adsorption.....	4
I-1-1-Définition de l'adsorption	4
I-1-2- Types d'adsorption.....	4
I-1-2-1- Adsorption chimique ou chimisorption	4
I-1-2-2- Adsorption physique ou physisorption.....	5
I-1-3- Facteurs influençant l'adsorption.....	5
I-1-4-Mécanisme d'adsorption	6
I-1-5- Cinétique d'adsorption	7
I-1-6- Equilibre d'adsorption.....	7
I-1-7- Classification des isothermes d'adsorption	7
I-2- La diatomite	9
I-2-1- Les diatomées	9
I-2-2- Définition de la diatomite	9
I-2-3- Caractéristiques physico-chimiques de la diatomite	9
I-2-4- Application de la diatomite	10
I-2-5- La diatomite en Algérie	11
I-2-6- La production de la diatomite en Algérie	11
I-3- les colorants	12
I-3-1- Définition.....	12
I-3-2- classification des colorants	12
I-3-2-1- Classification chimique.....	13
I-3-2-2- Classification tinctoriale	13
I-3-3- Impacts des différents rejets textiles sur l'environnement	14
I-3-3-1- Les dangers évidents	14

Sommaire

I-3-3-2- Les dangers à long terme	15
1-3-4- Traitement des colorants	15
1-3-4-1-Méthodes biologiques	15
1-3-4-2-Méthodes physiques	15
1-3-4-3-méthodes chimiques	15
I-3-5- le bleu de méthylène	16

Chapitre II : Matériels et méthodes

II-1- Echantillonnage.....	18
II-2- Traitement des échantillons diatomitiques « Adsorbants ».....	19
II-2-1- La diatomite naturelle	19
II-2-2-Composites minéraux « diatomite- charbon ».....	19
II-2-3- Le charbon actif	20
II-3- Etude de l'adsorption du bleu de Méthylène	20
II-3-1- Adsorption batch	20
II-3-2- Cinétique d'adsorption	20
II-3-3- Isothermes d'adsorption	21
II-4 Modélisation de l'adsorption	21
II-4-1- Modélisation de la cinétique d'adsorption	21
II-4-1-1- Modèle du pseudo premier ordre	21
II-4-1-1- Modèle du pseudo second ordre	22
II-4-2- Modélisation des isothermes d'adsorption	23
II-4-2-1- Les modèles à deux paramètres	23
II-4-2-1-1- Isotherme de Langmuir	23
II-4-2-1-2- Isotherme de Freundlich	23
II-4-2-1-3- Isotherme de Temkin	24
II-4-2-1-4- Isotherme de Dubinin-Radushkevich	24

Sommaire

II-4-2-2- Les modèles à trois paramètres.....	25
II-4-2-2-1- Modèle de REDLICH-PETERSON.....	25
II-5- Calcul d'erreurs	26

Chapitre III : Résultats et discussion

III-1- la cinétique d'adsorption de la DN, DC1, DC2 et CAP	29
III-2- Modélisation de la cinétique d'adsorption	30
III-3- Les isothermes d'adsorption	32
III-4- Modélisation des isothermes d'adsorption	34
III-4-1- Les modèles à deux paramètres	34
III-4-2- Les modèles à trois paramètres.....	39
III-5- Comparaison avec d'autres adsorbants	41

Conclusion	44
-------------------------	-----------

Références bibliographiques

Annexes

Introduction

Introduction

La pollution des eaux considérées jadis comme une source inépuisable, devient aujourd'hui une réalité incontestable à l'échelle nationale et internationale.

Cette pollution est essentiellement générée par l'intensification des activités anthropiques, dont les activités urbaines, agricoles ou industrielles introduisant ainsi, dans l'environnement de manière importante, d'éléments polluants qui représentent des menaces de plus en plus inquiétantes, vis à vis de l'homme et des écosystèmes.

Ces polluants peuvent être de nature métallique, tels que le cadmium, le plomb, le chrome, mais aussi de nature organique, tels que les pesticides, les hydrocarbures, les détergents et les colorants. Ces derniers sont utilisés par plusieurs industries pour la coloration de leurs produits, à titre d'exemple les effluents de textiles, papier, plastique, bois. La présence de ces effluents dans l'eau, même à faibles concentrations est fortement indésirable en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ils peuvent causer de sérieux problèmes de pollution des eaux.

Pour remédier à cela ; de nombreux procédés de dépollution efficaces ont été mis au point, visant à réduire ces polluants. Parmi ces procédés développés, l'adsorption sur charbon actif est reconnue par de nombreux auteurs comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux. (Hamdi et al, 2010)

Néanmoins, le charbon actif présente différents inconvénients liés à son coût relativement élevé. Ainsi, la recherche de sorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux, constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Parmi ces matériaux on trouve la diatomite, qui représente un matériau adéquat possédant de nombreuses applications dans l'industrie en raison de ces propriétés notamment sa porosité élevée et sa résistance thermique.

Dans ce contexte de nombreuses études sur des diatomites d'origine algérienne ont été menées, notamment celle de Hamdi, 1998, sur les caractéristiques physico-chimiques de ces diatomites et ceux de Hamdi et al, 2008 portant sur l'élimination des métaux lourds et les polluants organiques dans l'eau

La présente étude consiste à exploiter une base de données de différentes analyses effectuées préalablement par des étudiants de l'USTHB (Ait Gougam, Belghit 2011). Ces différentes analyses visaient l'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption d'un colorant : « bleu de méthylène » sur différentes matrices, à savoir : la diatomite naturelle, des composites minéraux (charbon-diatomite).

Ce travail se focalise sur l'utilisation de ces différentes données, en appliquant différents modèles de la cinétique et des isothermes d'adsorption, et en testant leur fiabilité par le calcul d'erreur.

Introduction

Le développement de ce manuscrit est articulé autour de trois principaux chapitres:

- Dans le premier chapitre « généralités », différentes notions sur l'adsorption et ces différents types, sur les diatomites et leurs applications, ainsi qu'un aperçu sur les colorants.
- le second chapitre « Matériels et Méthodes », résume les différentes expériences qui ont été menées au laboratoire et sur les différents adsorbants utilisés, ainsi que les différents modèles testés et les différentes équations d'erreurs appliquées.
- En ce qui concerne le troisième chapitre « Résultats et Discussion », les résultats relatifs à la cinétique et aux isothermes d'adsorption, ainsi que leurs modélisations ont été présentés.
- Enfin, ce travail est achevé avec une conclusion générale.

CHAPITRE I

Généralités

I-Généralités :

I-1- l'adsorption :

Du fait du développement de différentes activités humaines, le secteur de l'eau demeure caractérisé par de nombreux problèmes, notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eaux.

Dans ce contexte de nombreux procédés de traitement ont été élaborés, dont l'adsorption qui est bien adaptée pour éliminer une très grande variété de composés toxiques dans notre environnement.

I-1-1-Définition de l'adsorption :

Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. (Errais, 2011)

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs :

Selon Edeline, 1992 : « l'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide. »

Robel en 1989 a défini l'adsorption comme étant un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/solide) on parlera donc du couple (adsorbat/adsorbant)

Le solide est appelé alors adsorbant et la substance qui s'adsorbe l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté, afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

I-1-2- Types d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature chimique ou physique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption. (Barka, 2008)

I-1-2-1- Adsorption chimique ou chimisorption :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques, covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est souvent irréversible, elle génère de fortes énergies d'adsorption, est favorisée par les températures élevées.

I-1-2-2- Adsorption physique ou physisorption :

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est prédominante à basses températures, et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals.

Tableau 1 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique (El Bakouri, 2006)

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant / adsorbât)	Liaisons faibles (Van de Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50 KJ/mol	De 100 à 1000 KJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

I-1-3- Facteurs influençant l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

- **Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant :**

La surface spécifique : l'adsorption lui est proportionnelle. (Edeline, 1998). Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption.

La porosité : la connaissance des dimensions et des volumes des pores présents dans un matériau est essentielle pour la compréhension des propriétés microscopiques de ces matériaux (Raouf, 1998). En effet la porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption des composés organique aromatiques. Le charbon macroporeux a une meilleure capacité d'adsorption que le charbon mésoporeux dans le cas des macromolécules.

- **Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat :**

La solubilité : d'après la règle de LUNDENIUS, moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. (Tchobanoglous et al, 2002 in Errais, 2011)

La polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine.

- **Les propriétés physico-chimiques du milieu :**

La température : l'adsorption physique s'effectue à de basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer ma température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle de 5-20°C (Cardot, 1999)

L'humidité : l'influence de l'humidité est considérée comme une compétition entre la molécule d'eau et le composé adsorbé.

Le pH : il influe sur la mobilité des métaux, il peut également déterminer la charge de surface des particules solides.

I-1-4-Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption d'une substance donnée qui se déroule selon les étapes suivantes :

- Diffusion des molécules ou ions (adsorbat) à travers un film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
- Transferts de l'adsorbat de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion vers les parois des macro- pores

- Diffusion des macro pores vers les micro- pores. Cette dernière étape étant la plus lente et par conséquent la plus déterminante
- Fixation sur des sites particuliers appelés sites actifs

I-1-5- Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption repose sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps.

Cette étude permet de fournir des informations relatives aux mécanismes et aux modes de transfert de solutés de la phase liquide à la phase solide.

Afin de représenter graphiquement une cinétique d'adsorption, il est nécessaire de calculer la quantité adsorbée Q_e à un temps t .

La quantité adsorbée est déterminée par l'équation suivante :

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

Avec :

Q_e : quantité adsorbée en mg/g ou mol/g ;

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

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre ;

m : masse de l'adsorbat (mg) ;

V : volume de la solution (ml).

I-1-6- Equilibre d'adsorption:

Lorsqu'un fluide s'adsorbe sur un solide, la quantité adsorbée est fonction de l'étendue de la surface solide accessible aux molécules de l'adsorbat.

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase liquide (ou gazeuse). L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la concentration, et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat. Il est atteint quand la concentration de la solution reste constante quand le temps augmente indéfiniment.

I-1-7- Classification des isothermes d'adsorption :

Selon la classification de Giles (Giles et al, 1974), dans le cas de l'adsorption en phase liquide pour les solutions de faibles concentrations, quatre classes regroupant différentes formes d'isothermes peuvent être distinguées (annexe 1). Ces types d'isothermes sont généralement associés aux propriétés physiques de l'adsorbant.

L'isotherme de type S : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est obtenu lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, donc le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide.

L'effet coopératif explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'exemple typique est les composés organiques non polaires qui ont une faible affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées facilement (Limousin, 2007).

L'isotherme de type L : La courbe est concave, on distingue généralement deux sous groupes avec ou sans plateau strict de saturation. Celle de Langmuir est la plus fréquente.

Il est obtenu lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des plages à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas la saturation progressive du solide rend l'adsorption difficile.

L'isotherme de type H : ou l'isotherme à haute affinité. Représente un cas extrême du type L, où la pente d'origine est trop élevée, (car le composé a une si grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie semble thermodynamiquement impossible.) (Hinz, 2001 in Limousin, 2007).

Elle est obtenue dans le cas où :

- Le soluté subit une adsorption chimique.
- Dans certains cas d'échanges d'ions.
- Dans l'adsorption des macromolécules.
- Lorsque les molécules s'agglomèrent en micelles ioniques.

L'isotherme de type C : la courbe est une droite passant par l'origine, caractérisée par un partage linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide.

Cela signifie que le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase solide et subsistant dans la solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution) ou (coefficient de partage) : K_d ou K_p (L. kg⁻¹) (Limousin, 2007).

I-2- La diatomite :

La diatomite, appelée aussi terre à diatomées et Kieselgur (en Allemand, c'est le nom qu'on lui donne généralement en Europe), est une roche sédimentaire siliceuse biogénique, constituée entièrement ou essentiellement de squelettes, ou frustule de diatomées fossilisées.

I-2-1- Les diatomées :

Aussi appelées les Bacillariophycées, les diatomées sont des microorganismes unicellulaires, photosynthétiques, non flagellées, dont les espèces vivent libres, forment des colonies où sont fixées à un substrat par une substance gélatineuse.

Les diatomées ont la propriété de fixer la silice présente dans le milieu pour s'entourer d'un test d'opale (Géologues, 2001). Elles peuvent mesurer quelques micromètres à plus de 500 μm . Les Diatomées peuvent se développer partout où elles trouvent un minimum de lumière et d'humidité.

I-2-2- Définition de la diatomite :

La diatomite est une roche poreuse et légère, d'origine sédimentaire composée par une accumulation, au cours des temps géologiques, de carapaces ou frustules de silice amorphe hydratée, sécrétée par les diatomées. C'est une roche constituée principalement de silice et d'impuretés (composés organiques, sable, carbonate de calcium et magnésium,...).

I-2-3- Caractéristiques physico-chimiques de la diatomite :

Chimiquement, la diatomite est constituée essentiellement de dioxyde de silicium ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$), et est pratiquement inerte (Hamdi, 1998). C'est donc une silice hydratée. Elle est souvent associée à des impuretés d'oxydes minéraux, (oxydes alcalins, alcalinoterreux, de fer et d'aluminium) et d'argile (Bentonite, Kaolin, Celite). La nature et la quantité des impuretés sont très variables entre les gisements et dépendent des conditions de sédimentation des terres diatomées.

Les diatomites sont de couleur blanche, jaunâtre, gris clair, et parfois sombre et gris brunâtre, la couleur brune des diatomites, est due à la présence d'impuretés organiques, y compris des résidus de végétaux. (Ivanov et al, 2008).

Ces matériaux sont de tailles et formes variables ayant des particules avec les diamètres effectifs compris entre 0,75 à 1000 μm , mais la plupart ont un diamètre compris entre 50 et 100 μm .

La conductivité thermique de la diatomite est comprise entre ,05 et 0,1 w/m.k, sa densité est de l'ordre de 300 kg/m³ pour les diatomites pures et atteint 600 kg/m³ pour les diatomites contaminées. (Ivanov et al, 2008)

Les diatomites sont des adsorbants macroporeux, leurs surfaces spécifiques varient de 1 à quelques dizaines de m²/g avec une porosité de l'ordre de 70 %, la dimension des macropores avoisine 1 µm. (Shekov et al, 2007 et Hassan et al, 1999 in Bensalem, 2010)

La structure des diatomites est relativement insoluble et compressible. Elle forme une matrice poreuse de grande porosité permettant le passage du liquide en piégeant les particules en suspension.

1-2-4- Application de la diatomite :

Les principales caractéristiques de la diatomite, notamment sa structure poreuse particulière, son taux élevé en silice et sa blancheur, rendent la diatomite attractive et très convoitée dans différents domaines. Nous citons quelques applications :

La diatomite est très répandue dans le monde entier, comme étant un matériau de filtration et adsorbant pour le traitement des eaux.

Elle est aussi prometteuse pour la préparation de nanocomposites, par exemple pour le remplissage de nanopores avec différentes substances. (Ivanov et al, 2008).

La fabrication de briques de diatomées de qualité, tirée sans additifs consommables, est de plus en plus utilisée dans la construction. De telles briques sont deux fois plus légères que les briques ordinaires, ce qui les rend plus pratiques à poser et à traiter. (Ivanov et al, 2008)

Les résultats des mesures de porosité et de conductivité de la diatomite obtenues par les études de Hamdi, 2010, ont montré que ce matériau peut être utilisé comme isolant thermique dans l'industrie de la construction.

Grace à ses propriétés physico-chimiques, les diatomites ont été utilisées, comme support de chromatographie en phase gazeuse

Elles sont également employées comme support de catalyseurs dans des réactions qui se déroulent dans des conditions extrêmes en température et en pression (Hamdi et al, 1996).

1-2-5- La diatomite en Algérie :

Les diatomites constituent l'une des composantes sédimentaires majeurs du Mésiniens. Cette formation également connue sous le nom de Tripoli, représente l'un des événements sédimentaires les plus marquants par son extension géographique à l'échelle de la Méditerranée en général et en Algérie en particulier (Mansour et al, 2008) .

Ceci a donné lieu à de nombreuses études en Algérie, notamment à la périphérie de la plate forme carbonaté messinienne des environ d'Oran (Mansour B et Saint Martin J P, 1998), ainsi qu'au niveau du bassin du Chélif (Mansour et al, 2008)

Il existe aussi, une réserve à diatomite estimée à plusieurs millions de tonnes, dans la région de SIG (Mostaganem). La série à diatomites repose sur des calcaires argileux beiges d'âge messinien. Cette série est composée de bas en haut de trois membres. Le premier membre comprend environ 20 m de marnes grises à gris-bleu, parfois laminées, dans lesquelles apparaissent au sommet les premiers bancs de diatomites (Hamdi, 2010).

La diatomite d'origine Algérienne contient un taux élevé en Carbonates de Calcium qui peut dépasser les 10%, ce qui donne un mauvais gout aux produits alimentaires filtrés par des filtres à diatomées, ainsi qu'un pH basique en raison de la dissolution de CaCO_3 .

Le tableau ci dessus montre la composition chimique d'une diatomite naturelle non traitée de la région de SIG.

Tableau 2 : Composition chimique de la diatomite naturelle non traitée de Sig (Hadjar et al, 2007)

	SiO_2	CaCO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	H_2O
Composition chimique %	67,32	19,11	1,91	1,63	1,32	0,75	1,12	0,17	5,63

A partir du tableau montrant la composition chimique de la diatomite non traitée de la région de Sig, il est à noter que le taux de CaCO_3 est très élevé (19%), ce qui contamine surement la surface du matériau. (Hadjar et al, 2007)

I-2-6- La production de la diatomite en Algérie :

La diatomite est produite par le groupe public ENOF, qui exploite un gisement de diatomée localisé à Sig dans la Wilaya de Mascara.

Selon le bilan des activités minières de l'année 2009, la production de la diatomite pour l'année 2009, s'est élevée à 1 847 tonnes en augmentation de +10.1%, par rapport à l'année 2008.

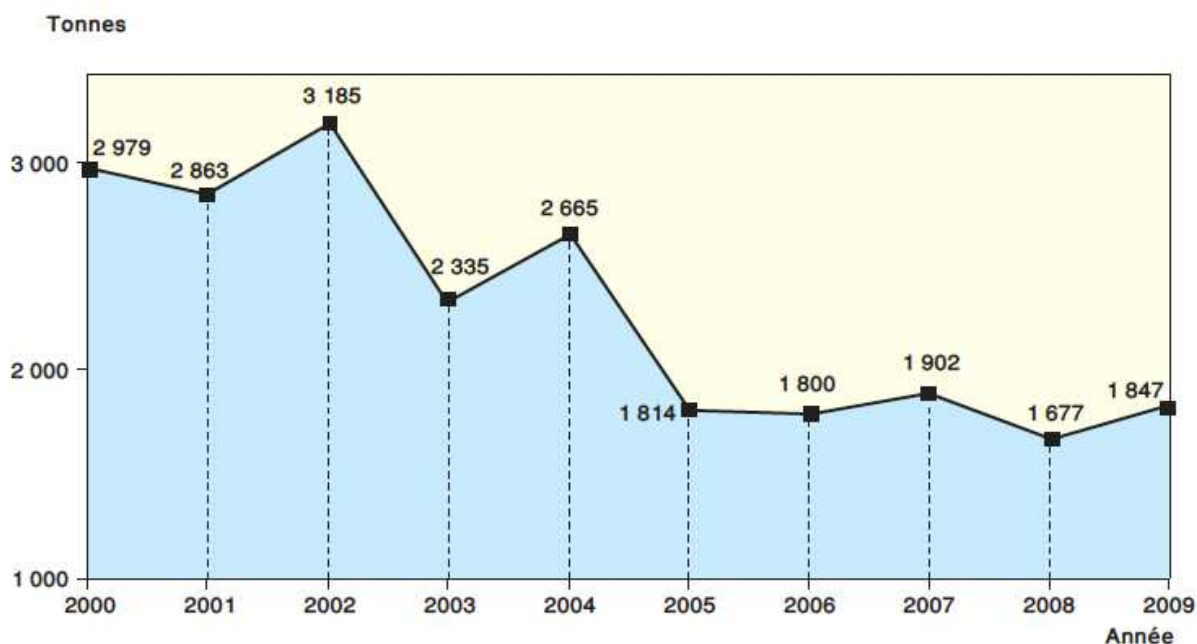


Figure 1 : Evolution de la production de la diatomite : période 2000-2009 (Source : Bilan des Activités minières de l'année 2009)

I-3- les colorants :

1-3-1- Définition:

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

Les colorants sont des composés organiques utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaire ...etc

Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes.

I-3-2- classification des colorants :

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries, sont basés sur les structures chimiques des colorants, ainsi que sur les méthodes d'applications aux différents substrats. on différencie deux types de classification :

I-3-2-1- Classification chimique : le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophores, on distingue :

- **Colorants azoïques :** caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azo (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques, cette catégorie est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes.
- **Colorants triphénylméthanes :** ce sont des colorants qui dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Ils sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton.
- **Colorants indigoïdes :** tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent, ils sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales.
- **Colorants xanthènes :** ils constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée, utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textiles et impression.
- **Colorants anthraquinoniques :** du point de vue commercial, ils sont les plus importants après les colorants azoïques. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.
- **Les phthalocyanines :** possèdent un atome métallique central, ils sont employés dans l'industrie des pigments pour la peinture, les encres, et la teinture des fibres textiles
- **Les colorants nitrés et nitrosés :** ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire, caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂).

I-3-2-2- Classification tinctoriale : On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

- **Les colorants acides ou anioniques :** Ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. (Shore, 2002)
- **Les colorants basiques ou cationiques :** sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. (Shore, 2002)

- **Les colorants développés ou azoïques insolubles** : ils sont formés directement sur la fibre.
- **Les colorants de cuve** : ils sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.
- **Les colorants réactifs** : Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. (Shore, 2002)
- **Les colorants directs** : Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.
- **Les colorants à mordants** : Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. (Shore, 2002)
- **Les colorants dispersés** : Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. (Shore, 2002)

I-3-3- Impacts des différents rejets textiles sur l'environnement :

L'industrie textile pose un important problème environnemental, qui se traduit par l'importance des quantités d'eaux rejetées et leur charge chimique, ainsi que les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements. Ainsi les rejets textiles peuvent présenter des dangers évidents et des dangers à long terme.

I-3-3-1- Les dangers évidents :

- **L'eutrophisation** : la libération de quantités importantes des ions minéraux (nitrates et phosphates) par les colorants, dans le milieu naturel, peut devenir toxique pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.
- **Sous-oxygénation** : les rejets apportent des charges importantes en matière organique, la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par les micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeurs** : l'accumulation de matière organique dans les cours d'eau, induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales.

I-3-3-2- Les dangers à long terme :

- **La persistance** : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique.
- **Bio-accumulation** : si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour éliminer une fois qu'elle est adsorbée, alors cette substance s'accumule.
- **Sous produits de chloration** : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/l. les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

1-3-4- Traitement des colorants :

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Les techniques de dépollution se subdivisent généralement en trois types :

1-3-4-1-Méthodes biologiques :

- Traitement aérobie ;
- Traitement anaérobie.

1-3-4-2-Méthodes physiques :

- Méthodes de précipitation (Coagulation, floculation, sédimentation) ;
- Adsorption (sur charbon actif) ;
- Osmose inverse, filtration ;
- Incinération.

1-3-4-3-méthodes chimiques :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCL, H₂O₂) ;
- Réduction (Na₂S₂O₄) ;
- Méthode complexométrique ;
- Résine échangeuse d'ions.

I-3-5- le bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est un colorant, c'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines (Barka, 2008).

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux.

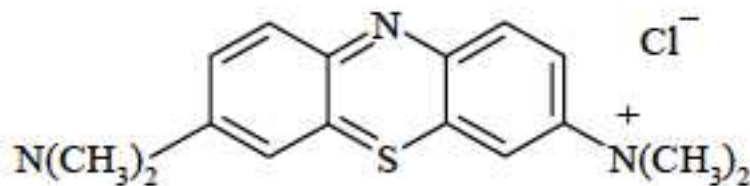


Figure 2 : Structure moléculaire du bleu de méthylène

CHAPITRE II

Matériels

&

Méthodes

II-Matériels et méthodes :

II-1- Echantillonnage :

Les échantillons diatomitiques utilisés pour cette étude proviennent de Sig, à l'ouest Algérien (figure 3).

La coupe de Sig est située sur la retombée nord-occidentale des Beni Chougrane, 1,5 km au sud de la ville de Sig, sur la rive droite de l'oued Sig en amont du barrage. Elle est localisée en bordure de bassin, dans la zone de transition avec les séries de type marginal.

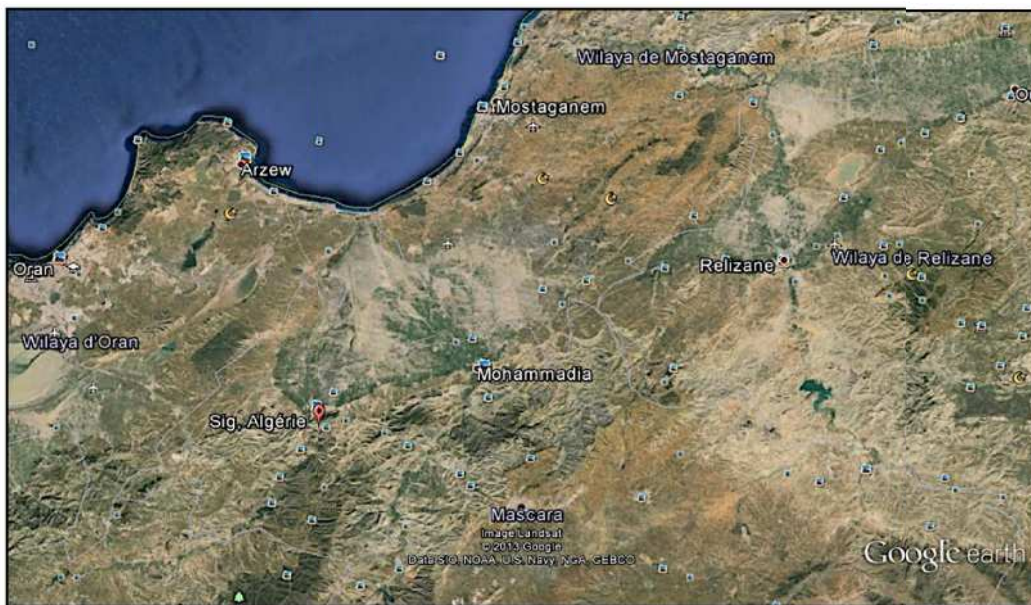


Figure 3 : carte représentant la localisation de la région de Sig. (Google earth)

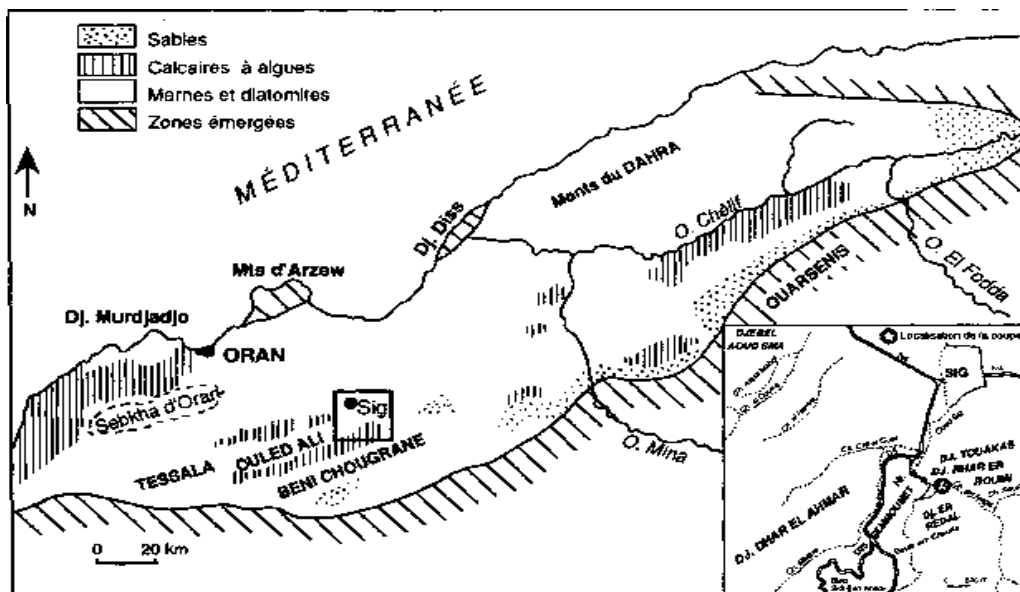


Figure 4 : carte paléo écologique de la région de Sig (Mansour et al, 1999)

II-2- Traitement des échantillons diatomitiques « Adsorbants »:

Cette partie, résume les différents traitements des échantillons, ainsi que les analyses qui ont été menées au laboratoire.

II-2-1- La diatomite naturelle :

Après les prélèvements, les échantillons ont été broyés et tamisés, la fraction prédominante est comprise entre 40 et 60 μm . Cet échantillon représente la diatomite naturelle non modifiée, et est nommé tout au long de cette étude par « DN » (Diatomite Naturelle) (Ait Gougam, Belghit 2011)

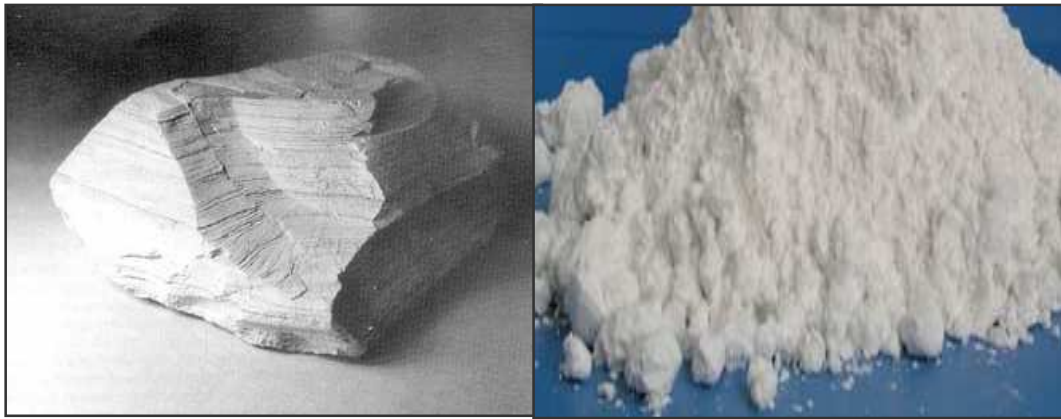


Figure 5 : la diatomite naturelle (DN) avant et après broyage (Bensalem, 2010)

II-2-2-Composites minéraux « diatomite- charbon »

Ces matériaux sont obtenus en mélangeant de la diatomite naturelle, avec du charbon en bois préalablement carbonisé à 400 °C, dans différents rapports en masse. (90/10 pour le premier mélange et 70/30 pour le deuxième mélange).(Ait Gougam, Belghit 2011)

Après imprégnation à sec dans un mortier, le mélange est porté dans un tube tubulaire à 850°C avec une vitesse de chauffe contrôlée (5°C/min).Une fois refroidi, le mélange a subi une attaque chimique par un acide chlorhydrique de 0,5 N dans un ballon à reflux pendant 6 heures.(Ait Gougam, Belghit 2011)

Les matériaux obtenus, sont lavés abondamment avec de l'eau bi distillée pour éliminer les chlorures en excès. Après séchage à l'étuve à 105°C, les échantillons sont stockés dans un dessiccateur pour éviter toute contamination de leur surface. (Hamdi et al. 2001; Hadjar et al, 2007)

Ces échantillons sont nommés tout au long de cette étude par DC1 (pour le premier mélange) et DC2 (pour le deuxième mélange).

II-2-3- Le charbon actif :

Le charbon utilisé dans cette étude est un charbon actif commercial, microporeux, en poudre de granulométrie très fine et d'une surface spécifique très élevée, préparé par activation physique par de la vapeur d'eau d'un précurseur ligno-cellulosique. (Ait Gougam, Belghit 2011)

Durant cette étude, cet échantillon est nommé CAP (Charbon Actif en Poudre).

II-3- Etude de l'adsorption du bleu de Méthylène :

II-3-1- Adsorption batch :

Les expériences en batch sont fréquemment utilisées pour étudier le comportement de polluants à l'interface liquide-solide par l'étude de l'évolution naturelle du système "substrat solide - solution polluante" dans le temps, tant du point de vue de la cinétique de la rétention des polluants, et de l'effet du pH, de la température.

Le principe des essais en batch, réalisés au laboratoire, consiste en la mise en contact d'une phase solide avec une phase liquide dans un dispositif qui permet de disperser toutes les particules solides dans la solution, ceci sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre.

Durant ces expériences, les principaux paramètres à fixer sont : la température du système qui est suivie est considérée comme étant constante ; le temps de contact et les conditions d'agitation afin d'assurer une agitation correcte des particules dans la solution tout en évitant le relargage des polluants adsorbés ; le ratio liquide/solide ; la composition du liquide et la séparation liquide/solide.(Ait Gougam, Belghit 2011) (Annexe 2)

II-3-2- Cinétique d'adsorption :

Les cinétiques d'adsorption sur les différents adsorbants, sont réalisées en mettant en contact, par une agitation continue dans un bain thermostaté, pendant des temps variables, dans différents erlenmeyers, des masses identiques des adsorbants avec un volume constant d'une solution du bleu de méthylène de concentration connue. Le surnageant est récupéré après une filtration pour séparer la phase liquide de la phase solide, ensuite analysé le résiduel par la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible. La cinétique exprime alors la concentration éliminée par le matériau ou la concentration résiduelle de l'élément ou encore le pourcentage de l'élément éliminé en fonction du temps.(Ait Gougam, Belghit 2011)

Les cinétiques d'adsorption sur les différents adsorbants testés ont été réalisées dans bain thermostaté à une température (20°C) en mettant les solutions dans des erlenmeyers fermés par

du papier aluminium et contenant 50ml de solution du bleu de méthylène d'une concentration initiale de 100 mg/l. La masse de l'adsorbant utilisé pour les échantillons diatomitiques à 200 mg et 100g pour le charbon actif, avec une agitation modérée de 120 tr/min.(Ait Gougam, Belghit 2011)

II-3-3- Isothermes d'adsorption :

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

Dans notre étude, les équilibres d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers contenant 50 ml de la solution avec des concentrations qui sont respectivement de 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300, 350, 400 et 450mg/l, avec une masse de 200mg pour les adsorbants diatomitiques et 100g pour le charbon actif.

Les expériences d'adsorption du bleu de méthylène ont été effectuées en régime statique. La solution contenant le colorant est agitée en présence de l'adsorbant dans un bain thermostaté avec une vitesse d'agitation de 120 tr/min.

II-4 Modélisation de l'adsorption :

II-4-1- Modélisation de la cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique des processus d'adsorption, fournit des informations relatives aux mécanismes d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendant de la nature et de la complexité du matériau adsorbant.

II-4-1-1- Modèle du pseudo premier ordre :

Dans ce modèle, il a été supposé que, la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible. (Calvet, 2003)

L'équation de Lagergren communément appelée équation du modèle cinétique pseudo premier (Lagergren, 1898) est la suivante :

$$Q_t = Q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (\text{éq 2})$$

La linéarisation par changement d'échelle de cette équation conduit à l'équation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (\text{éq 3})$$

Avec k_1 la constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo premier ordre en ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ; q_e et q_t représentent respectivement les quantités à l'équilibre et à l'instant t en (mg/g).

II-4-1-1- Modèle du pseudo second ordre :

L'équation du pseudo second ordre a été proposée en premier lieu par Blanchard, 1984 et employée par la suite pour analyser des données d'adsorption de plusieurs expériences utilisant différents adsorbats et adsorbants. Elle est souvent utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (Ho et McKay, 2000).

Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses (Mohan et al, 2007) :

- L'adsorption se produit uniquement sur des sites localisés
- L'énergie d'adsorption ne dépend pas de la couverture de surface ;
- L'adsorption maximale, correspond à une monocouche saturée en ions adsorbés sur la surface de l'adsorbant ;
- Le taux de désorption est négligeable en comparaison du taux d'adsorption.

Les cinétiques peuvent être modélisées par l'équation suivante (Ho et McKay, 2000 in Joseph, 2009) :

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (\text{éq 4})$$

La linéarisation par changement d'échelle de l'équation du pseudo second ordre nous mène à l'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{éq 5})$$

Avec k_2 la constante de vitesse du modèle cinétique de pseudo second ordre en ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ; q_e et q_t représentent respectivement les quantités à l'équilibre et à l'instant t en (mg/g)

II-4-2- Modélisation des isothermes d'adsorption :

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant /adsorbat, et pour mieux représenter les isothermes, de nombreux modèles mathématiques et empiriques ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles à deux paramètres comme ceux de Langmuir et de Freundlich, mais aussi ceux à trois paramètres.

II-4-2-1- Les modèles à deux paramètres :

II-4-2-1-1- Isotherme de Langmuir :

Ce modèle est le plus souvent utilisé et sa théorie est basée sur les hypothèses suivantes (Langmuir, 1918):

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant;
- Tous les sites sont identiques;
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire;
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_0} \quad (\text{éq 6})$$

Après linéarisation on obtient:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{k_L Q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (\text{éq 7})$$

Q_e : quantité de soluté adsorbée en (mg/g) ;

Q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;

K_L : constante relative à l'énergie d'adsorption.

II-4-2-1-2- Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich est souvent un bon modèle particulièrement pour l'adsorption dans le liquide. Il est fondé sur les hypothèses suivantes :

- Distribution exponentielle des sites d'énergies caractéristique des surfaces hétérogènes(Freundlich, 1926).
- Pas de capacité maximale d'adsorption ;

- N'est utilisable que dans le domaine des faibles concentrations, car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ;
- Les sites d'adsorption les plus forts vont être occupés les premiers et la force de liaison diminue avec l'augmentation du degré d'occupation de sites

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (\text{éq 8})$$

Après linéarisation on obtient :

$$\log Q_e = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (\text{éq 9})$$

k_f (mg/g) et n sont des constantes caractéristiques, la valeur de k_f peut cependant être prise comme capacité relative d'adsorption et $1/n$ indique l'intensité de la réaction.

II-4-2-1-3- Isotherme de Temkin :

L'isotherme de Temkin, tient compte du fait que, la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement, diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. (Foo et Hameed, 2010).

L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface (Deo Mall et al, 2005).

L'isotherme de Temkin peut être exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_t C_e) \quad (\text{éq 10})$$

Après linéarisation on obtient :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_t) + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (\text{éq 11})$$

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

RT / b_T : Constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption.

II-4-2-1-4- Isotherme de Dubinin-Radushkevich :

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution gaussienne de l'énergie, sur des surfaces hétérogène (hameed, foo, 2010)

Cette isotherme est aussi utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption (Dubinin, 1960, 1965; Radushkevich, 1949). Le modèle de Dubinin-Radushkevich peut être exprimé par l'équation suivante :

$$Q_e = (Q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2) \quad (\text{éq } 12)$$

Après linéarisation on obtient :

$$\ln(Q_e) = \ln(Q_s) - k_{ad} \varepsilon^2 \quad (\text{éq } 13)$$

Avec :

Q_s : capacité maximum théorique d'adsorption,

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

k_{ad} : Constante de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich

II-4-2-2- Les modèles à trois paramètres :

La plupart des modèles à trois paramètres sont dérivés des modèles simples de Langmuir et Freundlich.

II-4-2-2-1- Modèle de REDLICH-PETERSON :

Du fait de son application sur une large gamme de concentrations, le modèle de Redlich-Peterson, est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature.

C'est un modèle empirique, combinant les paramètres des équations de Langmuir et Freundlich.

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{A C_e}{[1 + K_{R-P} (C_e)^n]} \quad (\text{éq } 14)$$

Avec A et K_{R-P} , constantes de Redlich-Peterson

D'après HINZ (2001) et LIMOUSIN *et al.* (2007), ce modèle peut s'écrire encore :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^n} \quad (\text{éq } 15)$$

K_L , constante de Langmuir (en $L \cdot mg^{-1}$) correspondant à A/q_m du modèle précédent

n, coefficient (de type "n" de FREUNDLICH) compris entre 0 et 1 ;

$$K_{R-P} = K_L^n$$

Si $n=1$ l'équation est similaire à l'équation de Langmuir avec ($K_{RP} = K_L \cdot q_m$) et ($a_{RP} = K_L$).

Et si $n = 0$, similaire à l'équation de Henry.

Après linéarisation, on obtient :

$$\ln\left(\frac{Q_m * K_L}{Q_e} C_e - 1\right) = n * \ln(C_e) + \ln K_L \quad (\text{éq 16})$$

II-5- Calcul d’erreurs :

En plus du coefficient de linéarisation ou le coefficient de corrélation R², plusieurs fonctions d’erreurs sont utilisées dans la littérature pour évaluer la validité des modèles mathématiques d’adsorption avec les résultats expérimentaux.

Tableau 3 : Liste des fonctions d’erreurs ; avec qe_{mes} : la quantité adsorbée expérimentales, qe_{cal} : quantité adsorbées obtenues par les différentes modèles, n : le nombre de mesures effectuées, p : nombre de paramètres

Fonction d’erreur	Abréviation	Expression
Hybridfractionnalerror fonction	HYBRID	$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left \frac{(qe_{mes} - qe_{cal})^2}{qe_{mes}} \right $
Average Relative Error	ARE	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{qe_{cal} - qe_{mes}}{qe_{mes}} \right $
Sum of AbsoluteError	EABS	$\sum_{i=1}^n qe_{cal} - qe_{mes} $
Marquardt’s percent standard deviation	MPSD	$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{qe_{mes} - qe_{cal}}{qe_{mes}} \right]^2}$
Coefficient and Standard deviation of relative errors	S _{RE}	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(qe_{mes} - qe_{cal}) - ARE]^2}{n-1}}$
Non linear chi-square test	X ²	$\sum_{i=1}^n \left \frac{(qe_{cal} - qe_{mes})^2}{qe_{mes}} \right $
Normalized Standard Deviation	NSD	$100 \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left[\frac{qe_{mes} - qe_{cal}}{qe_{mes}} \right]^2}$
Residual root Mean Square Erroe	RMSE	$\sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (qe_{mes} - qe_{cal})^2}$

Hybridfractionalerrorfunction (HYBRID) :Exprimée par l'équation suivante :

Cette fonction d'erreur a été développée par (Ng et al in Rengaraj et al, 2007), pour améliorer l'ajustement de la somme des carrés, en la divisant par la quantité adsorbée mesurée (expérimentale). N représente le nombre de mesures effectuées, et le p le nombre de paramètre du modèle de régression.

Average relative error (ARE) :

Ce modèle tente de minimiser la distribution de la fraction d'erreur sur l'ensemble de la gamme de concentrations étudiées

Sum of absolute errors (EABS):

Les paramètres des isothermes déterminées par cette fonction d'erreur, serait de fournir un meilleur ajustement de l'amplitude de l'erreur, augmentant l'ajustement des données à hautes concentration (Foo et al, 2010)

Marquardt's percent standard deviation (MPSD) :cette fonction a été utilisée par un bon nombre de chercheurs dans le domaine. Elle est semblable à certains égards à une distribution d'erreur géométrique modifiée selon le nombre de degré du système. (Rengaraj et al, 2007)

Coefficient and standard deviation of relative errors (S_{RE}):

C'est une fonction d'erreur utilisée pour évaluer la corrélation globale et la dispersion de son erreur relative

Nonlinear chi-square test X^2 : le test non linéaire de Chi-Square, est un outil statistiques nécessaire pour l'ajustement d'un système d'adsorption

CHAPITRE III

Résultats

&

Discussion

III-Résultats et discussion :

III-1- la cinétique d'adsorption de la DN, DC1, DC2 et CAP :

L'importance de l'étude de la cinétique d'adsorption est la détermination du temps de contact, qui correspond à l'équilibre d'adsorption.

Les résultats issus des différentes expériences sont représentés dans les figures ci-dessous (Figure 6 et 7).

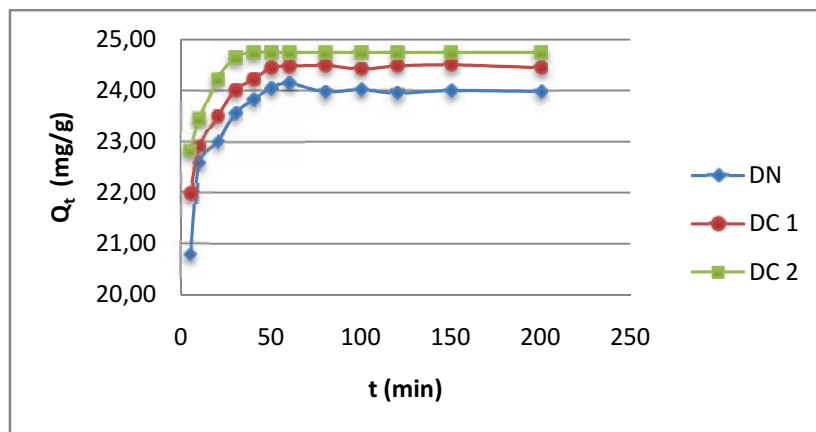


Figure 6: Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur DN, DC1, DC2.

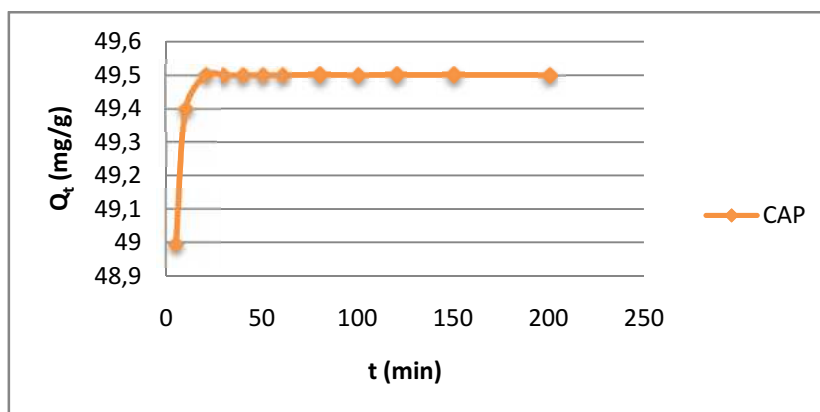


Figure 7 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur CAP

Les courbes obtenues, présentent une même allure. En effet on peut distinguer deux phases dans le processus d'adsorption.

Au cours des premières minutes (10 à 60 minutes), les quantités adsorbées du bleu de méthylène augmentent rapidement, ceci représente la phase rapide d'adsorption, puis on remarque qu'il s'établit un palier horizontal, où les quantités adsorbées tendent à s'équilibrer. Cette deuxième phase qui est plus lente que la première, représente l'équilibre physico-chimique entre phase liquide et solide. Cet équilibre est atteint au bout d'une heure pour la DN, 50 minutes pour DC1, 40 minutes pour DC2 et 20 minutes pour le CAP.

Si on compare la capacité d'adsorption de la DN, par rapport à DC1 et DC2, on trouve que la capacité d'adsorption de $DC2 > DC1 > DN$, vu les différentes teneurs en charbon que contient les matériaux composites (10% pour DC1, et 30% pour DC2)

En revanche pour le charbon actif CAP, on remarque que sa capacité d'adsorption est élevée par rapport aux autres matériaux, et l'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement.

Ainsi au bout de 20 minutes, 49,5 mg/g ont été adsorbé par le charbon actif ce qui équivaut à 99% de polluants adsorbés. (Annexe 3).

Cependant, la cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps (Dinçer et al. 2007; Yaneva et al. 2006; Belkacem et al.2009 in Bensalem, 2010).

III-2- Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène, deux modèles ont été testés à savoir, pseudo premier ordre (Lagergren, 1898) et pseudo second ordre (Ho et Mckay, 2000).

En effets l'évaluation de l'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux, ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficient de corrélation (R^2), et d'autre part, sur le calcul des erreurs en utilisant différentes fonctions : MPSD (Marquardt's Percent Standard Deviation), EABS (Sum of Absolute Error) , RMSE, NSD (Normalized, Standard Deviation), ARE (Average Relative Error) et X^2 (Nonlinear chi-square test).

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

Selon les résultats obtenus, les cinétiques d'adsorption des différents matériaux, sont correctement décrites par le modèle cinétique du pseudo second ordre, vu que ce modèle remplit les deux conditions précédentes, c'est à dire des valeurs de coefficient de corrélation toutes proche de 1 (0,999), mais aussi de faibles valeurs d'erreur (Tableau 4)

Les représentations graphiques de la linéarisation des deux modèles (pseudo premier et second ordre) sont représentées en annexe 3

Tableau 4: Résultats de calcul des coefficients de corrélation, et des différentes valeurs d'erreurs pour le modèle pseudo second ordre appliqué à la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur DN, DC1, DC2 et CAP.

Modèle pseudo second ordre								
	R²	K₂	MPSD	EABS	RMSE	NSD	X²	ARE
DN	0,999	0,08	1,95	2,72	0,41	1,86	0,081	1,03
DC1	0,999	0,075	0,89	1,90	0,20	0,85	0,018	0,57
DC2	0,998	0,1388	1,29	2,30	0,30	1,23	0,039	0,67
CAP	0,999	1,36	0,23	0,48	0,11	0,22	0,0026	0,08

En revanche, pour le modèle du pseudo premier ordre, les grandes valeurs d'erreurs par rapport à celle du pseudo second ordre, indique une mauvaise description des cinétiques d'adsorption des différents matériaux, et ce malgré des coefficient de corrélation importants 0,97 pour DC1 et 0,98 pour DC2, sauf pour la diatomite naturelle où le coefficient de corrélation est de 0,5016. (Tableau 5)

Tableau 5: Résultats de calcul des coefficients de corrélation, et des différentes valeurs d'erreurs pour le modèle pseudo premier ordre appliqué à la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur DN, DC1, DC2 et CAP.

Modèle pseudo premier ordre								
	R²	K₁	MPSD	EABS	RMSE	NSD	X²	ARE
DN	0,5016	0,01334	108,36	252,50	25,39	102,80	247,43	89,84
DC1	0,9944	0,0669	96,90	254,25	23,30	92,39	224,77	88,41
DC2	0,97123	0,1156	93,34	249,50	22,77	88,99	212,52	85,17
CAP	-	0,3239	116,40	281,70	57,50	104,11	267,74	95,04

A partir des équations linaires obtenues, les capacités théoriques d'adsorption ont été calculées et superposées aux capacités d'adsorption expérimentale. Et sont représentées graphiquement sur la figure ci-dessous (figure 8). Sur ce graphique, on voit bien que les cinétiques d'adsorption sont bien décrites par le modèle du pseudo second ordre.

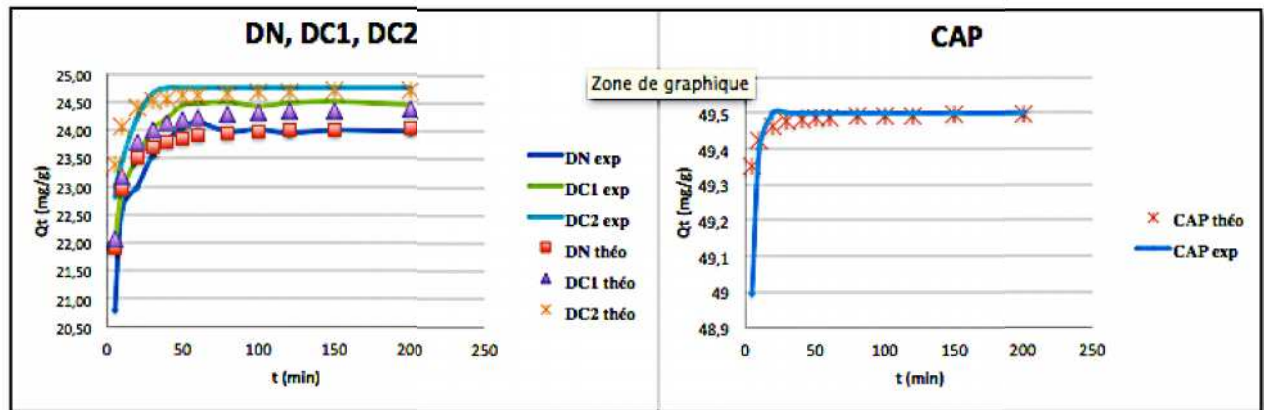


Figure 8: Cinétiques théoriques et expérimentales de l'adsorption de la DN, DC1, DC2 et le CAP selon le modèle de pseudo-second ordre ; les lignes représentent les Q_t expérimentales et les points représentent les Q_t théoriques.

L'applicabilité de la cinétique du modèle pseudo-second ordre, suggère que l'implication des réactions chimiques est le principal facteur qui contrôle l'adsorption tout au long de l'étape d'adsorption (Ho et al. 2001).

Certains auteurs montrent, en outre, que le modèle de pseudo-second ordre est beaucoup plus adapté que le modèle de pseudo-premier ordre (Al-Futaisi et al. 2007; Tseng et al. 2005).

III-3- Les isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant. (Baghriche, 2008).

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents matériaux, ont été étudiés à quatre températures 20, 30, 40 et 50 degré, et à des concentrations initiales de colorants allant de 50 à 450 mg/l.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les différents matériaux à 20°C sont représentés dans la figure 9

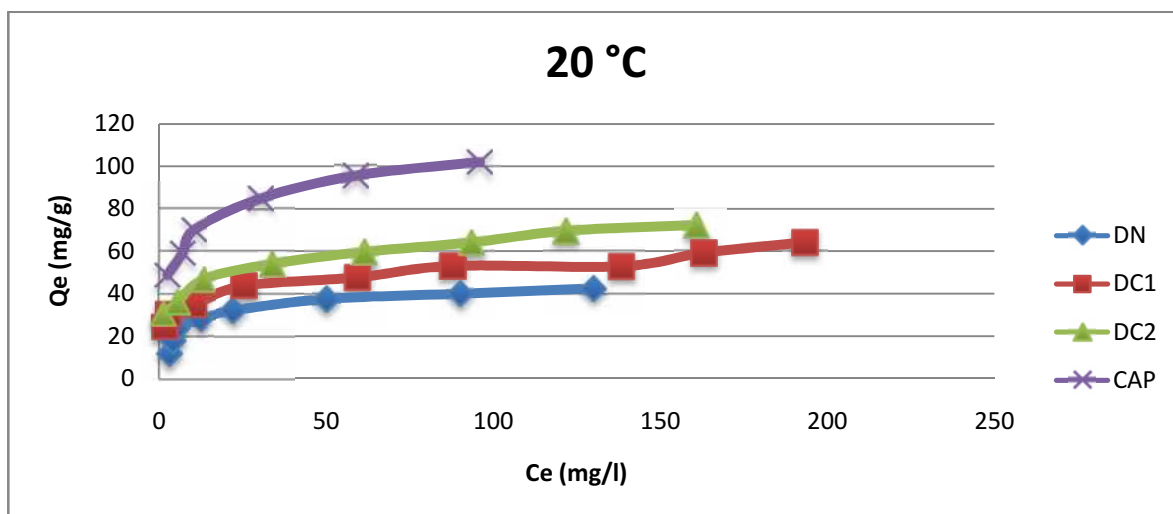


Figure 9: Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur DN, DC1, DC2 et CAP (T=20°C)

Sur cette figure, on constate que la capacité d'adsorption du CAP > DC2 > DC1 > DN, comme sa a déjà été constaté dans l'étude cinétique. Cette capacité du charbon actif, est liée à sa texture poreuse très développé, alors que celle du DC1 et DC2 est liée à leur contenance en charbon actif à différentes proportions (10% pour DC1 et 30% pour DC2)

L'allure des courbes, montre que, l'augmentation de la concentration induit une augmentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène par les différents matériaux, et aux différentes températures.

Si on compare les isothermes obtenues aux différentes températures (20, 30, 40, 50 °C), on constate que l'augmentation de la température, n'a pas d'incidences significatives sur l'adsorption du bleu de méthylène par les différents matériaux, qui garde la même tendance (figure 10)

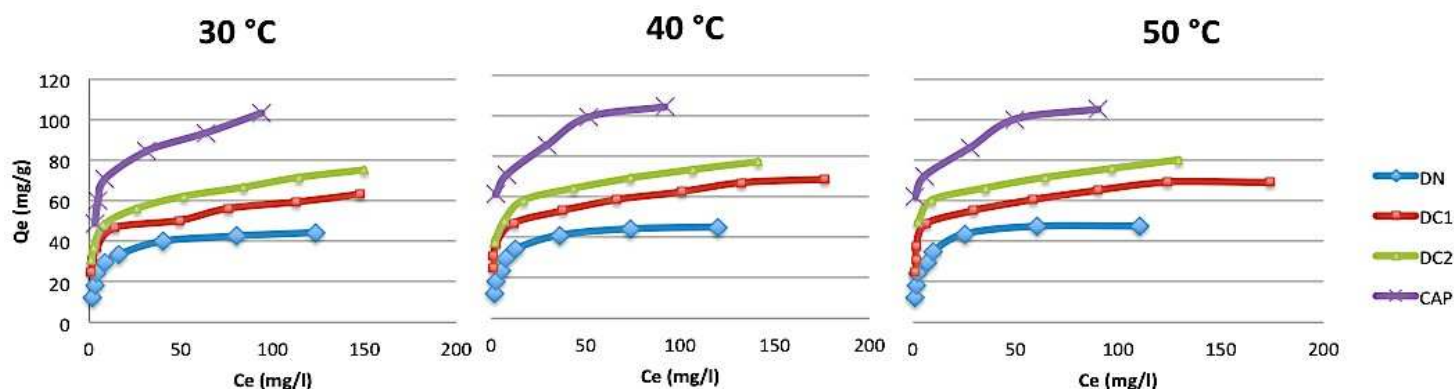


Figure 10 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la DN, DC1, DC2 et CAP à 30, 40, et 50 °C.

Selon la classification de Giles (1974), les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les quatre matrices adsorbantes, présentent une allure classique d'isotherme de type L. (Giles et al, 1974)

Ce résultat suggère que, le bleu de méthylène est adsorbé à la surface des différentes matrices adsorbantes, de différentes manières.

Généralement, ce type d'isothermes d'adsorption résulte de la prédominance des interactions ioniques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat (Giles et al, 1974).

L'examen de l'allure des isothermes d'adsorption nous a permis de constater que la capacité d'adsorption des matériaux composites est supérieur à celle de la diatomite naturelle ce qui démontre l'efficacité de la carbonisation de la surface de la diatomite

III-4- Modélisation des isothermes d'adsorption :

III-4-1- Les modèles à deux paramètres :

La description des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes matrices, a été réalisée en appliquant des modèles à deux paramètres de Freundlich, Langmuir, Temkin et Dubinin Radushkevich, ainsi que le modèle à trois paramètres de Redlich-Peterson

Ce choix de modèle nous permettra de sélectionner celui qui représente et qui décrit le mieux l'isotherme d'adsorption, et ce en se référant aux coefficients de corrélations, ainsi qu'aux différents calculs d'erreur (ERRSQ, HYBRID, MPSD, ARE, EABS, RMSE, Sre, X^2 , NSD)

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

Les représentations graphiques de la linéarisation des différents modèles des isothermes d'adsorption sont représentées en annexe 4.

A partir des résultats obtenus de la modélisation, on déduit que les modèles (à deux paramètres) les plus représentatif des isothermes d'adsorption à différentes températures et pour les différentes matrices sont respectivement : le modèle de Temkin, Freundlich et Langmuir avec les coefficients de corrélation les plus proche de 1 et les valeurs de déviation d'erreur les plus faibles.

Les résultats obtenus pour les modèles qui décrivent correctement les isothermes pour les différentes matrices à différentes températures sont représentés dans les tableaux suivants (Tableau 6, 7, 8)

Tableau 6 : Résultats de calculs des coefficients de corrélations, et des paramètres du modèle de Freundlich ainsi que les calculs d’erreurs pour les différentes matrices (DN, DC1, DC2 et CAP) et à différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C)

Freundlich												
	T	R2	KF	1/n	HYBRID	MPSD	ARE	EABS	RMSE	Sre	X2	NSD
DN	20	0,8446	12,08	0,2805	75,09	20,38	13,30	25,62	4,15	14,61	4,50	18,86
	30	0,8542	13,39	0,2786	86,11	19,98	13,30	31,32	4,88	14,84	5,16	18,50
	40	0,8898	13,74	0,2844	80,15	17,33	13,30	29,95	5,16	15,01	4,80	16,04
	50	0,8794	16,01	0,2715	94,88	19,61	13,30	31,71	5,63	15,11	5,69	18,16
DC1	20	0,9756	23,72	0,178	12,60	5,37	4,08	16,08	2,46	4,86	0,88	5,02
	30	0,9605	26,88	0,1716	18,18	7,39	4,77	16,22	2,57	5,58	1,27	6,91
	40	0,9509	28,08	0,177	24,18	8,88	5,18	17,12	2,83	6,06	1,69	8,31
	50	0,9039	29,87	0,1752	56,32	13,01	7,87	28,27	4,61	18,68	3,94	12,17
DC2	20	0,9882	28,26	0,1837	5,36	3,68	2,35	8,47	1,49	2,84	0,32	3,41
	30	0,9923	28,35	0,1741	76,21	11,72	9,88	44,23	6,68	4,99	4,57	10,15
	40	0,9930	35,55	0,1571	3,13	2,34	1,35	5,47	1,35	1,91	0,15	2,13
	50	0,9838	44,89	0,1153	3,99	2,48	1,79	7,07	1,61	2,43	0,15	2,22
CAP	20	0,9874	41,67	0,2027	9,36	3,57	3,79	11,34	2,67	4,79	0,37	3,20
	30	0,9640	42,75	0,1954	31,46	6,77	7,38	21,65	4,84	10,78	1,25	6,06
	40	0,9883	51,41	0,1579	7,00	2,78	3,18	8,25	2,53	4,15	0,21	2,41
	50	0,9808	58,93	0,1267	11,03	3,56	4,10	10,47	3,12	5,27	0,33	3,08

Tableau 7 : Résultats de calculs des coefficients de corrélations, et des paramètres du modèle de Langmuir ainsi que les calculs d’erreurs pour les différentes matrices (DN, DC1, DC2 et CAP) et à différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C)

Langmuir												
	T	R2	b	Qm	HYBRID	MPSD	ARE	EABS	RMSE	Sre	X2	NSD
DN	20	0,9106	0,14	44,05	28,68	11,59	7,21	13,16	2,55	7,59	1,72	10,73
	30	0,9681	0,17	47,61	18,30	8,35	5,50	12,66	2,26	6,65	1,09	7,73
	40	0,9949	0,24	44,84	5,38	4,29	2,91	7,28	1,31	3,00	0,32	3,97
	50	0,9715	0,32	48,30	22,90	9,23	6,35	13,88	2,54	7,32	1,37	8,55
DC1	20	0,8876	0,5216	51,81	94,59	14,03	9,40	41,45	6,99	10,89	6,62	13,12
	30	0,9585	0,58	57,47	46,33	9,30	7,06	32,67	5,09	8,28	3,24	8,70
	40	0,9487	0,59	61,34	50,40	9,88	7,75	35,31	5,27	9,16	3,52	9,24
	50	0,9039	0,5992	64,93	44,36	10,48	8,10	33,28	4,52	9,21	3,10	9,80
DC2	20	0,7630	0,72	59,17	159,89	17,92	12,82	54,60	9,36	14,66	9,59	16,59
	30	0,9093	0,74	64,10	81,79	11,84	9,03	41,17	7,13	10,77	4,90	10,26
	40	0,8715	0,78	67,56	83,55	11,82	8,22	35,56	7,23	10,43	4,17	10,79
	50	0,8948	0,75	73,52	36,51	7,16	5,01	20,95	5,13	6,89	1,46	6,41
CAP	20	0,8827	0,45	90,90	106,28	11,70	12,10	37,55	9,38	14,07	4,25	10,47
	30	0,9833	0,33	97,08	26,86	5,30	4,72	16,69	5,10	6,38	1,07	4,74
	40	0,8557	0,58	96,15	94,45	10,57	12,51	32,16	9,07	15,39	2,83	9,15
	50	0,7916	1,44	93,45	138,73	12,71	14,53	38,07	11,08	17,81	4,16	11,01

Tableau 8 : Résultats de calculs des coefficients de corrélations, et des paramètres du modèle de Temkin ainsi que les calculs d'erreurs pour les différentes matrices (DN, DC1, DC2 et CAP) et à différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C)

Temkin												
	T	R2	RT/bT	AT	HYBRID	MPSD	ARE	EABS	RMSE	Sre	X2	NSD
DN	20	0,9484	7,30	3,07	43,19	17,35	9,45	15,04	2,68	10,40	2,59	16,06
	30	0,9506	7,53	4,01	39,48	15,41	9,45	18,66	2,83	10,44	2,36	14,26
	40	0,9631	7,75	4,20	22,97	10,20	9,45	14,22	2,55	10,37	1,37	9,45
	50	0,9576	7,78	6,74	34,28	13,54	9,45	14,79	2,98	10,47	2,05	12,54
DC1	20	0,9554	7,30	16,63	18,46	6,37	4,69	19,31	3,01	5,72	1,29	5,96
	30	0,9805	7,38	29,88	11,71	5,69	4,19	15,51	2,17	4,89	0,82	5,32
	40	0,9800	7,90	28,99	17,10	7,44	4,76	16,52	2,41	5,53	1,19	6,96
	50	0,9604	8,04	36,99	39,94	11,68	6,34	20,81	3,56	7,51	2,79	10,92
DC2	20	0,9719	8,93	15,41	18,29	6,96	4,65	16,87	2,74	5,59	1,09	6,45
	30	0,9932	8,73	28,29	3,17	2,28	1,77	8,44	1,42	2,30	0,19	1,97
	40	0,9922	8,64	44,50	3,28	2,45	1,88	7,54	1,37	2,39	0,16	2,24
	50	0,9782	7,29	336,96	4,86	2,64	1,74	7,28	1,84	2,52	0,19	2,36
CAP	20	0,9916	14,80	10,32	7,90	3,70	3,15	7,63	2,14	3,95	0,31	3,31
	30	0,9853	14,36	12,35	11,46	4,23	4,61	12,87	2,79	5,63	0,45	3,79
	40	0,9756	12,73	37,06	13,31	4,09	4,86	11,69	3,29	6,14	0,39	3,54
	50	0,9613	10,28	250,61	20,76	5,08	6,19	15,21	4,13	7,80	0,62	4,40

Parmi ces modèles, le modèle qui se rapproche le plus des résultats expérimentaux de l'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes matrices à savoir DN, DC1, DC2 et CAP est le modèle de Temkin qui représente des coefficients de corrélation supérieur à 0,9484.

L'isotherme d'adsorption indique la nature dans laquelle les molécules sont distribuées entre la phase liquide et la phase solide quand le processus d'adsorption cherche un état d'équilibre (Aytas et al, 2009). L'adsorption à la surface des différentes matrices répond aux hypothèses décrites dans le chapitre Matériels et Méthodes, c'est à dire que L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface, en plus son système d'adsorption est simple. Les systèmes d'adsorption complexes, incluant la phase liquide des isothermes, sont en général inappropriés pour être représenté par ce modèle (Foo et Hameed, 2010)

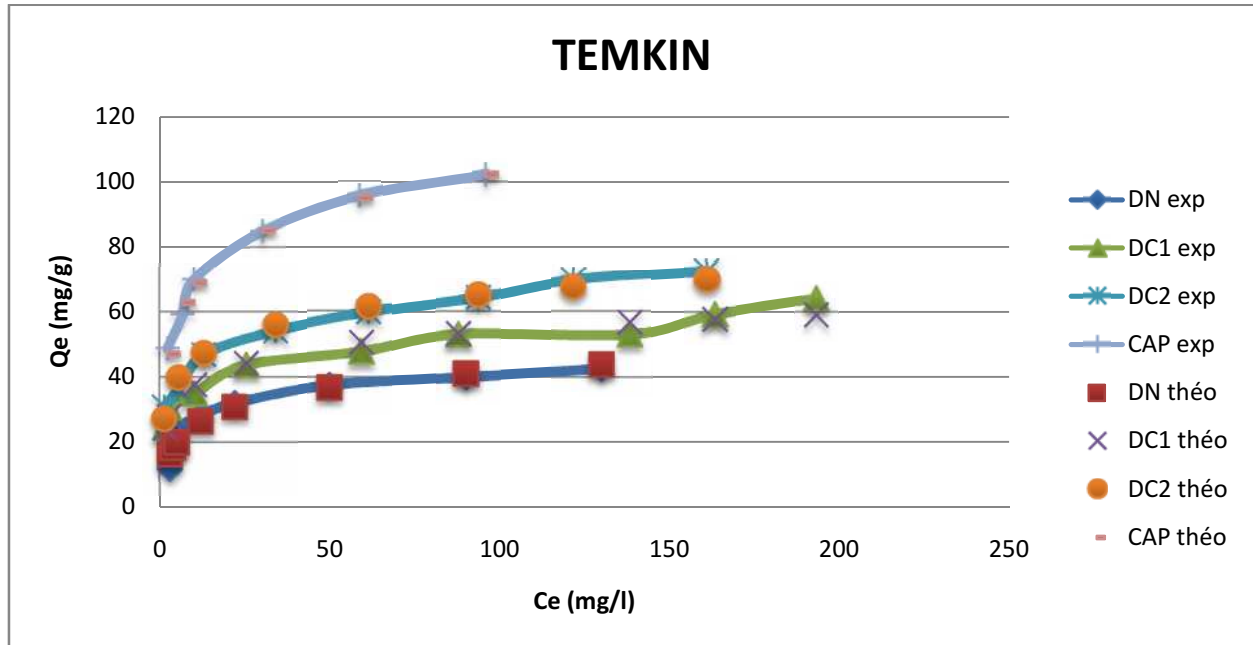


Figure 11 : Isothermes théoriques et expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes matrices selon le modèle de Temkin ; les lignes représentent les Q_t théoriques et les points représentent les Q_t expérimentales ; $T = 20^\circ\text{C}$

Sur cette figure (11) on remarque une adéquation marquée des Q_e théoriques du modèle de Temkin, avec les Q_e expérimentales, ce qui confirme l'aptitude de ce modèle à décrire le phénomène d'adsorption étudié.

Outre le modèle de Temkin, celui de Freundlich présente aussi de bons coefficients de corrélation pour les matrices DC1 ($0,9039 < R^2 < 0,9756$), DC2 ($0,9838 < R^2 < 0,9930$) et CAP ($0,9640 < R^2 < 0,9874$), et avec des erreurs minimales par rapport à celle du modèle de Langmuir

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

La modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène pour les différentes températures par l'équation de Freundlich, donne des rapports de $1/n$ oscillant entre 0,1153 et 0,2844, ces valeurs sont comprises entre 0,1 et 1, ce qui signifie qu'il y a une bonne adsorption du bleu de méthylène sur la surface des matériaux étudiés (Mckay et al, 1982), et également que l'adsorption est plus importante pour les faibles concentrations (Dwivedi et al, 2008), mais aussi que la rétention du soluté modifie quelque peu la capacité d'adsorption des matrices étudiées à travers la création de nouveaux sites d'adsorption.

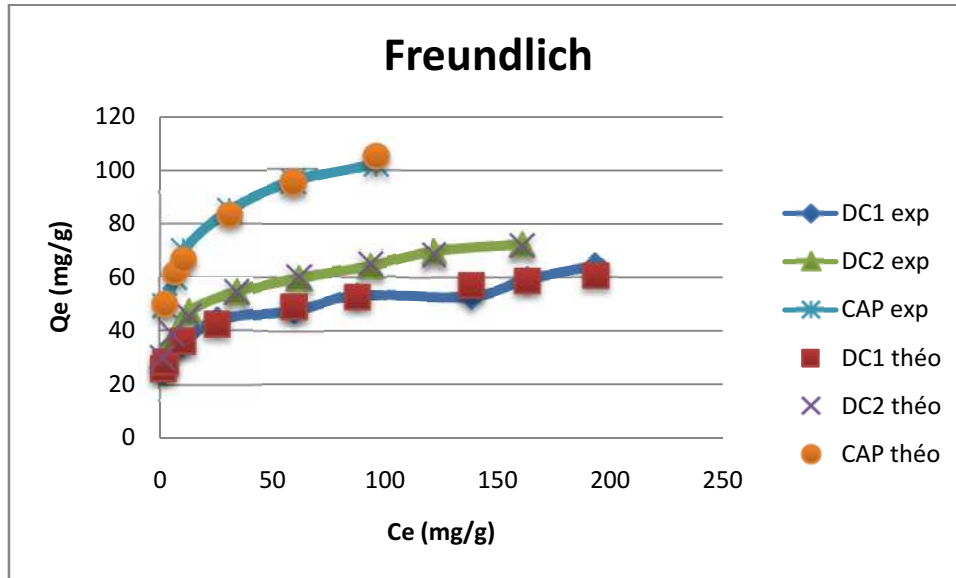


Figure 12 : Isothermes théoriques et expérimentales d’adsorption du bleu de méthylène sur les matrices DC1, DC2 et CAP selon le modèle de Freundlich ; les lignes représentent les Q_t théoriques et les points représentent les Q_t expérimentales ; $T = 20^\circ\text{C}$

En ce qui concerne La diatomite naturelle (DN), l’isotherme d’adsorption est mieux décrite par le modèle de Langmuir, qui est plus adéquat que celui de Freundlich avec des coefficients de corrélation plus proche de 1 ($0,9106 < R^2 < 0,9949$ pour le modèle de Langmuir et $0,8464 < R^2 < 0,8898$ pour le modèle de Freundlich).

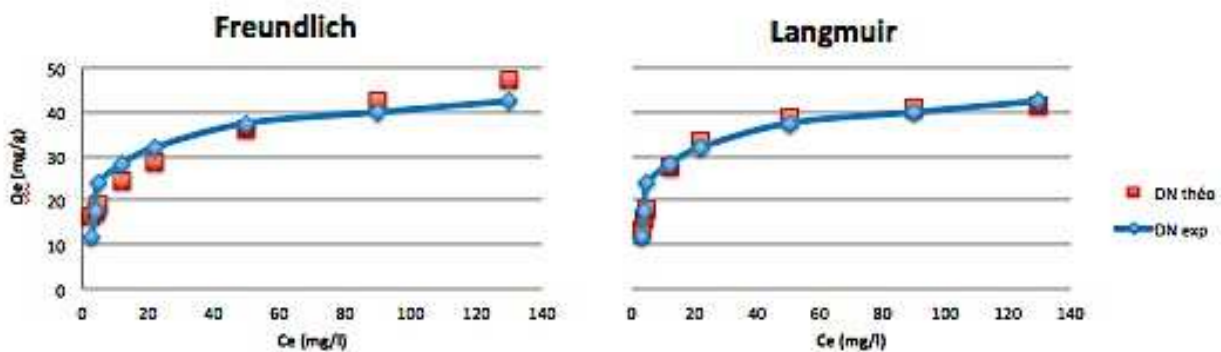


Figure 13 : Isothermes théoriques et expérimentales de l’adsorption du bleu de méthylène sur la DN selon le modèle de Freundlich et Langmuir ; les lignes représentent les Q_t théoriques et les points représentent les Q_t expérimentales ; $T = 20^\circ\text{C}$

Sur cette figure on remarque une meilleure adéquation des Q_e théoriques avec les Q_e expérimentales du modèle de Langmuir que celle du modèle de Freundlich pour la DN.

Le calcul des Q_{max} à partir du modèle de Langmuir, pour les différentes matrices, confirme les tendances de sorption observées précédemment dans la cinétique d'adsorption. A savoir que la capacité maximale d'adsorption a été enregistrée pour le CAP

La capacité maximale d'adsorption des quatre adsorbants est respectivement 44.05, 51.81, 59.17 et 90.90 pour la DN, DC1, DC2 et CAP

Une autre caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes de facteur de séparation, constante adimensionnelle ou paramètre d'équilibre R_L , donné par l'équation suivante :

$$R_L = 1/(1 + (K_L C_0)) \quad (\text{éq 19})$$

Ce paramètre divise, selon sa valeur, les isothermes en quatre types :

$R_L > 1$: Défavorable ; $R_L = 1$: Linéaire ; $0 < R_L < 1$: Favorable ; $R_L = 0$: Irréversible.

Les résultats de calcul de R_L en fonction de la concentration initiale en bleu de méthylène sont représentés dans le tableau en annexe 5.

Les valeurs de R_L oscillent entre 0 et 1 à différentes concentrations initiales du bleu de méthylène, et à différentes températures, ce qui explique que l'adsorption est favorable à différentes conditions.

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est le modèle qui présente les plus fortes valeurs d'erreur, et les coefficients de corrélation les plus faibles ($R^2 > 0,5339$). Ce modèle ne décrit pas le phénomène d'adsorption étudié.

III-4-2- Les modèles à trois paramètres :

Concernant les modèles à trois paramètres, c'est le modèle de Redlich-Peterson qui a été testé.

Les valeurs des paramètres de ce modèle, ainsi que les coefficients de corrélation et les valeurs des erreurs pour les différentes matrices étudiées et à différentes températures, sont représentées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Résultats de calculs des coefficients de corrélations, et des paramètres du modèle de Redlich-Peterson ainsi que les calculs d’erreurs pour les différentes matrices (DN, DC1, DC2 et CAP) et à différentes températures (20, 30, 40 et 50 °C)

	T	R2	n	KRL	A	HYBR ID	MPSD	ARE	EABS	RMS E	Sre	X2	NSD
DN	20	0,9577	1,06	0,10	6,26	30,05	11,96	8,36	16,31	2,71	9,57	1,80	11,08
	30	0,9819	1,03	0,16	8,46	14,95	7,88	5,10	10,46	1,96	5,91	0,89	7,29
	40	0,9838	0,9253	0,32	10,85	18,66	9,23	5,97	11,60	2,15	6,72	1,12	8,54
	50	0,9821	0,8423	0,68	15,84	35,22	12,47	9,27	19,59	3,10	10,27	2,11	11,54
DC1	20	0,9945	0,9662	0,57	27,02	62,72	11,97	8,51	34,43	5,44	10,51	4,39	11,20
	30	0,9975	0,9827	0,61	33,44	35,08	8,38	6,34	28,29	4,28	7,99	2,45	7,84
	40	0,9961	0,9916	0,60	36,49	46,13	9,66	7,47	28,58	4,92	9,36	3,22	9,03
	50	0,9916	1,00	0,58	38,91	47,04	10,82	8,24	33,66	4,64	9,98	3,29	10,12
DC2	20	0,9904	0,9456	0,85	42,73	75,10	13,20	9,52	36,64	5,95	11,76	4,50	12,22
	30	0,9957	0,967	0,82	47,84	44,33	9,17	7,15	30,56	5,01	9,17	2,66	7,94
	40	0,9960	0,9652	0,88	53,19	44,44	9,06	6,47	25,78	5,03	8,58	2,22	8,27
	50	0,9982	0,9821	0,80	55,86	26,54	6,27	4,71	18,94	4,27	6,55	1,06	5,61
CAP	20	0,9931	0,9613	0,50	41,15	53,72	9,09	9,80	27,53	6,09	12,22	2,14	8,13
	30	0,9987	0,9882	0,34	32,89	21,39	4,86	0,36	16,17	4,44	4,006	0,85	4,35
	40	0,9954	0,9727	0,63	56,17	65,20	9,11	11,12	27,05	7,25	14,12	1,95	7,89
	50	0,9961	0,9714	1,55	135,13	92,60	10,81	13,03	32,05	8,68	16,64	2,77	0,36

Ce modèle à trois paramètres est une équation empirique, développée par Redlich-Peterson, pour améliorer l’équation de Langmuir et Freundlich (Keith et al, 2004).

Ceci est confirmé par les résultats représentés dans le tableau 10, en effet les coefficients de corrélations obtenues par le modèle de Redlich-Peterson sont proches de 1 ($0,9819 < R^2 < 0,9987$) et les valeurs d’erreurs faibles (Tableau 10).

Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus par le modèle de Langmuir.

Le calcul de l’exposant n, oscillant entre 0 et 1, confère au modèle ces deux tendances limites, à savoir la forme du modèle de Langmuir quand $n=1$ et la forme de la loi de Henry pour $n=0$. Les valeurs obtenues dans notre cas sont proches de 1, ce qui signifie que l’équation de Redlich-Peterson est similaire à celle de Langmuir.

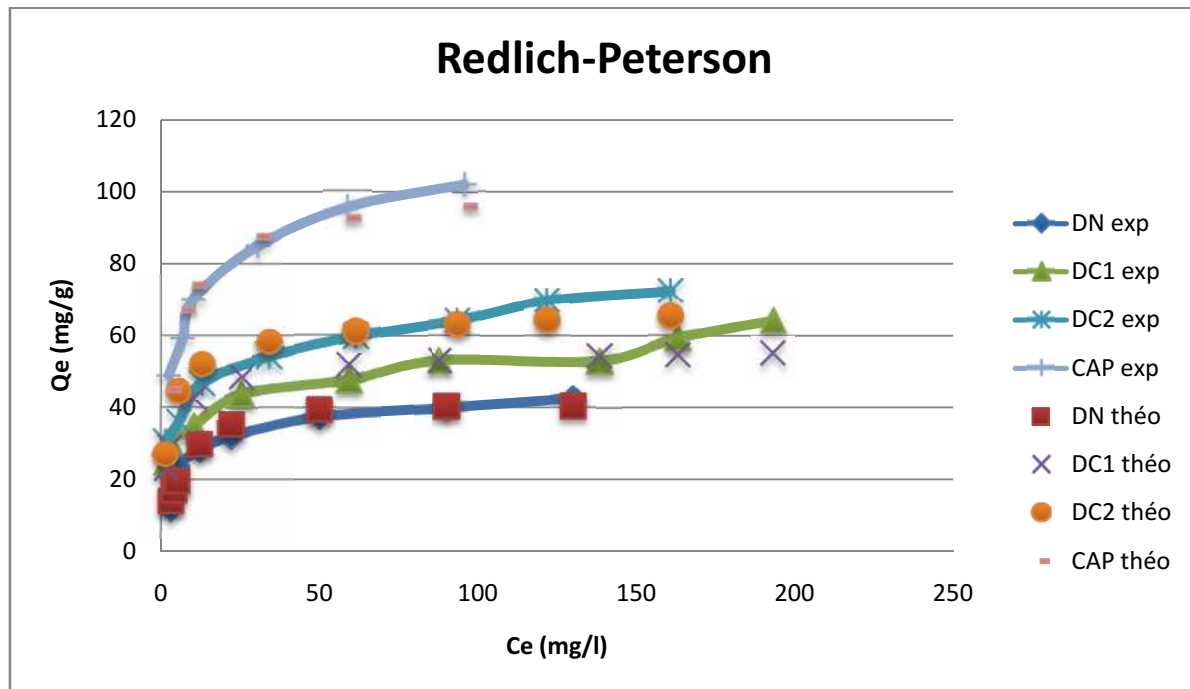


Figure 14 : Isothermes théoriques et expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène sur les matrices DC1, DC2 et CAP selon le modèle de Redlich-Peterson ; les lignes représentent les Q_t théoriques et les points représentent les Q_t expérimentales ; $T = 20^\circ\text{C}$

III-5- Comparaison avec d'autres adsorbants :

Rappelons que la capacité d'adsorption maximale Q_m correspond au recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant, qui est supposée être homogène en termes d'énergie.

Elle détermine la quantité maximale de soluté retenue par gramme de matériau sec, en supposant que tous les sites du matériau participent efficacement à l'adsorption. Elle diffère de la capacité d'adsorption à l'équilibre (Q_e) qui détermine la quantité de soluté retenus par gramme de l'adsorbant sec lorsqu'il n'y a plus d'interaction entre les sites d'adsorption du matériau et les solutés dans la phase liquide et vice-versa.

A cet égard, une étude comparative des capacités d'adsorption maximales prédites au moyen du modèle de Langmuir (Q_m) et des temps d'équilibre (t_{eq}) qui prennent en compte la vitesse de fixation a été menée, et ce entre la diatomite et d'autres adsorbants usuels .

Cette confrontation permettra de faire ressortir l'intérêt de la diatomite comme adsorbant.

Tableau 10 : Capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur différents adsorbants. (Bahri, 2012)

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)	Références bibliographiques
Charbon actif	19,59	Faust et al, 1950
Ghassoul	290	Elass et al, 2010
Perlite	162,3	Stephenson et Sheldon, 1996
Pyrophyllite	70,42	AL-Degs et al, 2000
Zéolite	53,1	Stephenson et Sheldon, 1996

La capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène sur les quatre adsorbants est respectivement 44.05, 51.81, 59.17 et 90.90 mg/g pour la DN, DC1, DC2 et CAP

On remarque que la capacité maximale d'adsorption de la diatomite modifiée est comparable a celle de la Zéolite (Stephenson et Sheldon, 1996).

Il est intéressant aussi à noter la capacité extraordinaire de certains adsorbants comme le Ghassoul à éliminer le bleu de méthylène.

Conclusion

Conclusion

Pour une meilleure compréhension du pouvoir adsorbant de la diatomite, une étude a été entreprise en se basant sur des données d'une série d'analyse préalablement effectuée visant essentiellement l'étude de la cinétique et des isothermes d'adsorption.

Ainsi, pour étudier la réactivité de la diatomite, différentes matrices adsorbantes ont été étudiées, à savoir : de la diatomite naturelle, diatomite modifiée par carbonatation de sa surface avec du charbon, et le charbon actif (adsorbant de référence). Concernant l'adsorbat, un colorant « Bleu de méthylène » a été choisi.

Le mécanisme d'adsorption a été élucidé en testant différents modèles, en effet la cinétique d'adsorption a fait l'objet d'une étude avec 2 modèles bien connus, à savoir : le pseudo premier ordre (Lagergren, 1898), et le pseudo second ordre (Ho et McKay, 2000), quant aux isothermes d'adsorption, elles ont été modélisées avec 4 modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin et Dubinin-Radushkevich), et un modèle à trois paramètres (Redlich-Peterson)

La représentation graphique de la cinétique et des isothermes d'adsorption sur les différentes matrices et leur modélisation, ainsi que le calcul des coefficients de corrélation et des différentes équations d'erreurs nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ❖ L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que la capacité d'adsorption du CAP > DC2 > DC1 > DN, ceci montre que la carbonatation de la surface de la diatomite a augmenté sa réactivité vis à vis du bleu de méthylène, ce qui est lié à la texture poreuse développée du charbon actif.
- ❖ L'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'une heure pour DN, 50 minutes pour DC1, 40 minutes pour DC2 et 20 minutes pour le CAP.
- ❖ Parmi les modèles cinétiques abordés, c'est le modèle du pseudo second ordre qui décrit au mieux le phénomène d'adsorption, avec des coefficients de corrélation très proche de 1 ($R^2=0,999$), et de faibles valeurs d'erreurs. Ce résultat suggère que l'implication des réactions chimiques est le facteur qui contrôle l'adsorption (Ho et al, 2001)
- ❖ L'examen de l'allure des courbes représentant les isothermes d'adsorption a montré qu'ils présentent une allure classique d'isotherme de type L selon la classification de Giles (1974), ce qui suggère la prédominance des interactions ioniques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat. (Giles et al, 1974)
- ❖ L'étude des modèles d'isothermes, a montré que c'est l'équation de Temkin qui se rapproche le plus des données expérimentales. Ainsi en se conformant aux hypothèses de ce modèle, l'adsorption serait caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface, et que le système d'adsorption est simple.

Conclusion

- ❖ Néanmoins, il convient de préciser que le modèle de Freundlich décrit aussi bien le phénomène étudiée avec de bons coefficients de corrélation et de faibles valeurs d'erreurs pour les matrices DC1, DC2 et CAP, en revanche pour la diatomite naturelle (DN), c'est le modèle de Langmuir qui est le plus représentatif.
- ❖ Le modèle à trois paramètres de Redlich-Peterson, s'avère très bien représenter l'adsorption, et le calcul de l'exposant a donné des valeurs proche de 1, ce qui signifie que les équations mathématiques de Redlich-Peterson et de Langmuir, sont dans ce cas similaires, ce qui confirme l'hypothèse de Temkin.
- ❖ L'hypothèse la plus vraisemblable serait que l'adsorption se fait en monocouche, avec une distribution uniforme des énergies de liaisons, ainsi qu'avec la présence d'interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat avec des capacités d'adsorption maximales déduite étant respectivement de 44.05, 51.81, 59.17 et 90.90 mg/g pour la DN, DC1, DC2 et CAP.

Pour finir l'adsorption est un moyen efficace pour le traitement des différents rejets issus de l'industrie textiles, et l'utilisation de nouveaux matériaux composites comme diatomite/charbon est un procédé d'avenir simple, écologique et économiquement rentable.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

ABDESSLEM F, CHIBI F, 2005. Dépollution des eaux de l'oued El Harrach par adsorption sur bentonite et étude des isothermes. Mémoire d'ingénieur d'état en sciences de la Mer. ENSSMAL. 42p.

AIT GOUGAM L, BELGHIT T H, 2011. Décoloration d'une eau par adsorption sur des matériaux à base de diatomite et de charbon. Mémoire de Master. USTHB. 70 p.

AL MARDANI F, 2008. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat. Université de Poitiers. 183 p

AYTAS S, YURTLU M, DONAT R. (2009). Adsorption characteristic of U (VI) ion onto thermally activated bentonite. Journal of Hazardous Materials. 172: 667-674.

BAGHRICH O, DJEBBAR K, SEHILI T, 2008. Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieux aqueux. Sciences & Technologie A – N°27 Volume-B, Juin. (2008), pp. 57-62.

BAHRI N. (2012). Décoloration de l'eau par adsorption sur la diatomite. Mémoire de Master en Sciences de la mer. ENSSMAL. 36 p

BARKA 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.

BENAISSA A, 2012. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de Master en chimie. Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen.

BENSALEM S, HAMADOUCHE S, 2007. Elimination des hydrocarbures (gasoil) dans différentes matrices d'eaux par adsorption sur charbon actif granulé. Mémoire d'ingénieur d'état en sciences de la mer. ENSSMAL

BENSSALEM S, 2010. Elimination du plomb sur des diatomées fossiles. Thèse de Magister. ENSSMAL

BERRACHED C, DAHMOUN B, 2012. Rétention du cadmium dans un milieu aqueux sur une argile brute algérienne. Etude comparative avec un charbon actif en grain. Mémoire d'ingénieur d'état en sciences de la mer. ENSSMAL. 61 p.

BLANCHARD C, 2000. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de Doctorat. INSA, Lyon. 241 p

Références bibliographiques

CALVET R, 2003. Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : constitutions et structure, phénomènes aux interfaces. Edition France agricoles. France.

DEO MALL I, VIMAL C S, NITIN K A, INDRA M, 2005. Removal of congored from aqueous solution by bagasse flyash and activated carbon : kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Chemosphere 61 (2005) 492–501

Direction générale des mines (2010). Bilan des Activités minières 2009

DWIVEDI C.P, SAHU J.N, MOHANTY C.R, MOHAN B.R, MEIKAP B.R, MEIKAP B.C. (2008). Column performance of granular active carbon packed bed for Pb+2 removals. Journal of hazardous materials. 156:596-603.

EDELINE F, 1998. L'épuration physico-chimique. Théorie et technologie des eaux. Edition Cebedoc Sprl, Liège.

EL BAKOURI H, 2006. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des Substances Organiques Naturelles (S.O.N). Thèse de Doctorat. Université Abdelmalek Essaadi. Tanger. Maroc. 200p

ELOVICH S.Y, D LARINOV O.G, 1962. Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form (II), verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk, 2, 209–216.

ERRAIS E, 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anionique, Thèse doctorat. Université de Strasbourg.

FREUNDLICH H, 1926. Colloid and capillary chemistry, Methuen, London.

FOO K Y, HAMEED B H, 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm system. Chemical Engineering Journal 156 (2010) 2–10

GEOLOGUE, Diatomite du Massif Central, 2001, Le fascicule 130/131 : 186 - 192.

GILES C.H, D'SILVA A.P, EASTON I.AJ. (1974). A general classification of the solute adsorption isotherms II. J. Colloid Interface Sci., 47: 766-778.

HADJ SALAH N, 2012. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane en suspension aqueuse et en lit fixe. Th7se de Doctorat. Université de Grenoble. 174 p

Références bibliographiques

HAMDI B, 1998. Etude physico-chimique des diatomites Algériennes. Thèse de doctorat d'état en sciences. USTHB

HADJAR H, HAMDI B, JABER M, KESSAÏSSIA Z, BALARD JB, 2007 . Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal. *Microporous and Mesoporous Materials* 107/219-226.

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

HINZ C, 2001. Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, **99**, 225-243.

HO Y S, MCKAY, 1999. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Elsevier Science ; Wat. Res. Vol. 34, No. 3, pp. 735±742, 2000.

HO Y S, 2006. Review of second-order models for adsorption systems . *Journal of Hazardous Materials* B136 (2006) 681–689

IVANOV S E, BELYAKOV A V, 2008. Diatomite and its applications. *Glass and Ceramics*. Vol. 65, Nos. 1 – 2, 2008

JOSEPH O, 2009. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat. Institut National des Science Appliquées de Lyon. 206 p.

KEITH K. H, CHOY JOHN. (2004) Porter, and Gordon McKay 'Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents' *Langmuir*, 20 (2004) 9646-9656.

KERAGHEL M, KHELFANI D, 2011. Etude de la valorisation d'une biomasse marine, *Posidonia oceanica*, en tant que biosorbant des ions métalliques Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} . Mémoire d'ingénieur d'état en sciences de la mer. ENSSMAL. 68 p.

LAGERGREN S, 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *KsverveterskapsakadHandl* 24/1-6.

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

LANGMUIR I, 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum, *J Am, Chem. Soc* 40/1361-1403.

Références bibliographiques

LIMOUSIN G, GAUDET J. P, CHARLET L, SZENKNECT S, BARTHES V, KRIMISSA M, 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement – *Applied Geochemistry*, **22**, 249-275.

MANSOUR B, SAINT MARTIN J-P, 1999. Conditions de dépôts de diatomites messiniennes en contexte de plateforme carbonatés d'après l'étude des assemblages de diatomées : exemple du Djbel Murdjadjo [Depositional conditions of Messinian diatomites in carbonate plat form setting from diatom assemblages (Djebel Murdjadjo, Algeria)]. *GEOBIOS*, 32, 3: 395-408. Villeurbanne, le 30.06.1999.

MANSOUR B, BESSEDIK M, SAINT MARTIN J-P, BELKEBIR L, 2008. Signification paléoécologique des assemblages de diatomées du Messinien du Dahra sud-Occidental (bassin du Chélif, Algérie Nord-occidentale). *Geodiversitas*30 (1) : 117-139

MCKAY G, BLAIR H.S, GARDNER J.R. (1982). Adsorption of dyes on chitin. Equilibrium studies. *J.App. polym. Sci.* 27: 3043-3057.

NG J C Y, CHEUNG W H, MCKAY G, 2003. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere* 52 (2003) 1021–1030

RAOOF A, 1998. Adsorption, distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux, LCPC 1998.

RENGARAJ S, JEI-WON Y, YOUNGHUN K, YONGJU J, YEONG-KEONG H, WON-HO K, 2007. Characteristics of Cu (II) onto ion exchange resins 252 H and 1500 H/ Kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 469–477

ROBEL L, 1989. Opération unitaire (adsorption). *Technique d'ingénieur ; J2.* J2730.

SHORE J, 2002. Colorants and auxiliaries, Organic chemistry and application properties ; Society of Dyers and colourists. 443 p.

STEPHENSON R J, SHELDON J B, 1996. Coagulation and Precipitation of a Mechanical.

YAHIAOUI N, 2012. Etude de l'adsorption des composés phenoliques des margines d'olive sur carbonate de Calcium, Hydroxyapatite et charbon actif. Thèse de Magister. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou. 106 p

ZAWLOTZKI G E, 2004. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse, Université de Marne-La-Vallée.

Annexes

Annexe

Annexe 1 :

Classification des isothermes d'adsorption selon (Giles et al, 1974)

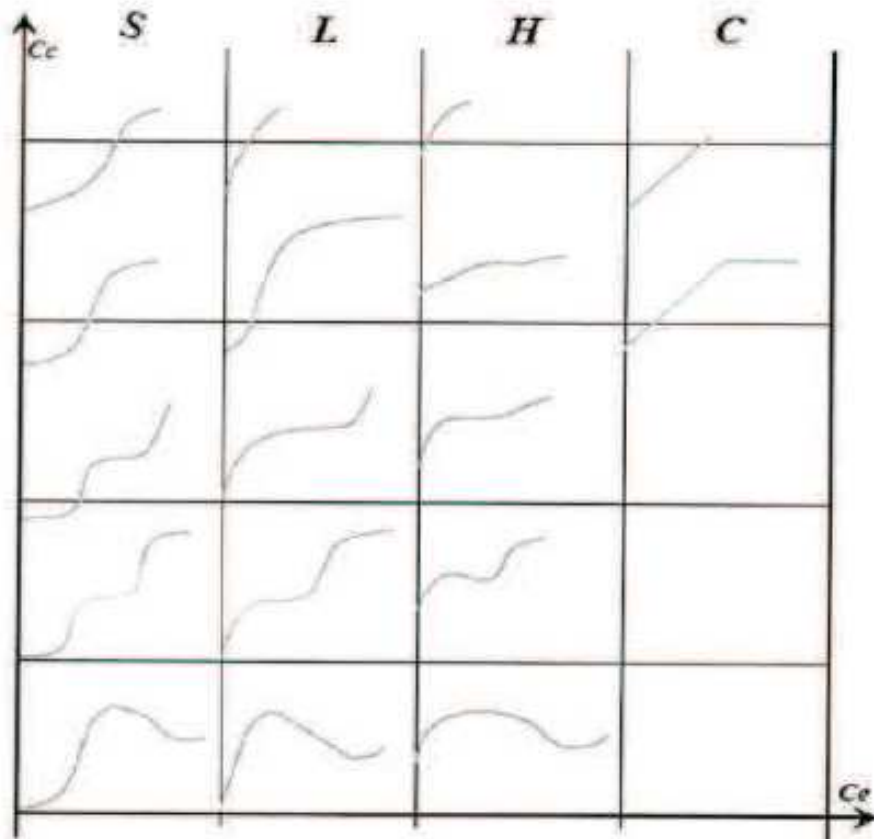


Figure 1 : les différents types d'isothermes selon Giles et al, 1974

Ces classes sont elles-mêmes divisées en sous-groupes suivant les caractéristiques des isothermes à concentration élevée :

- Sous-groupe 1 : Isothermes incomplètes ;
- Sous-groupe 2 : Isothermes à palier ;
- Sous-groupe 3 et 4 : Isothermes à point d'inflexion.

Annexe

Annexe 2 : Dispositif d'adsorption batch

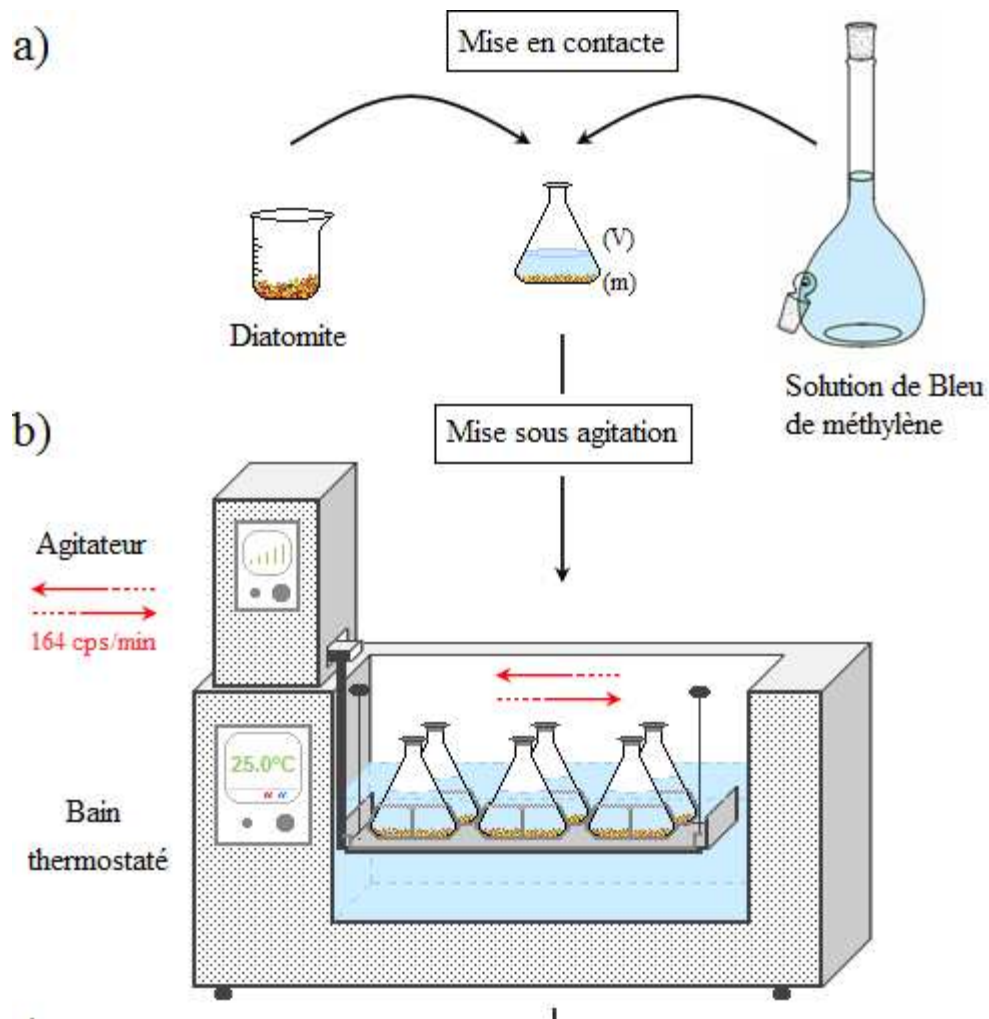


Figure 2: Dispositif d'adsorption en Batch

Annexe

Annexe 3 :

Cinétique d'adsorption

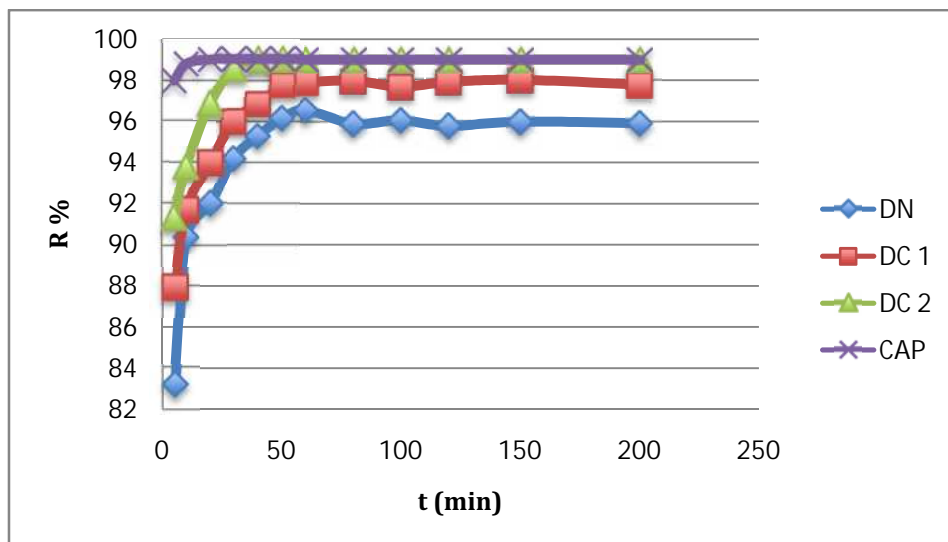


Figure 3: Représentation graphique des rendements d'adsorption du bleu de méthylène sur DN, DC1, DC2 et CAP.

Modélisation de la cinétique d'adsorption :

1- Pseudo premier ordre :

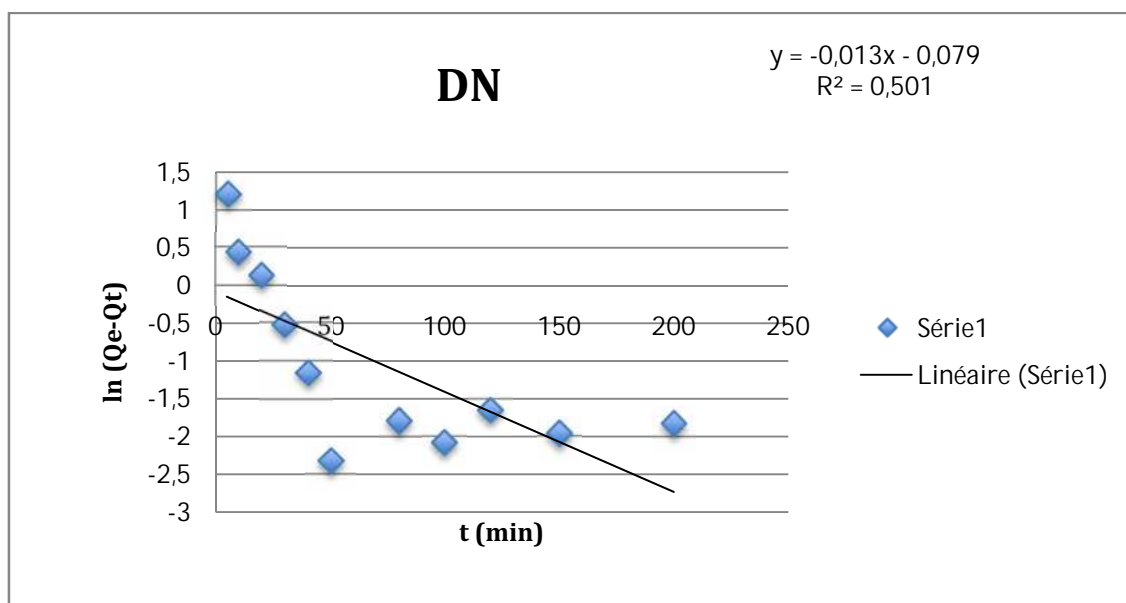


Figure 4: Représentation graphique du modèle pseudo premier ordre pour DN (T= 20°C)

Annexe

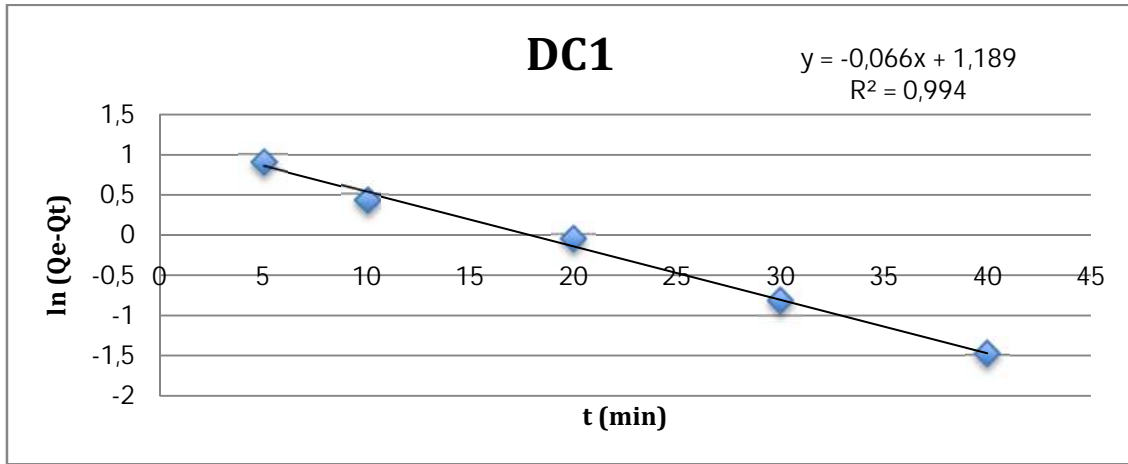


Figure 5: Représentation graphique du modèle pseudo premier ordre pour DC1 (T= 20°C)

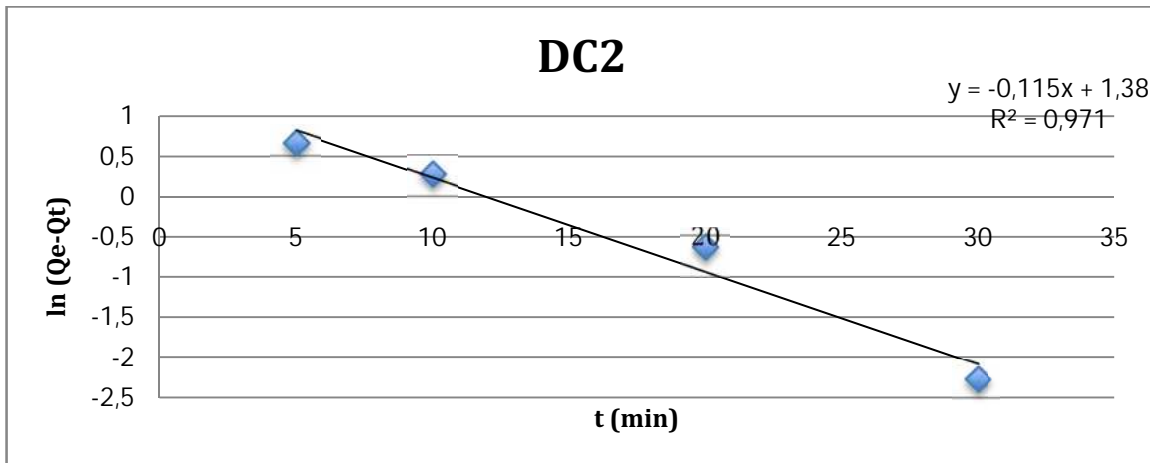


Figure 6: Représentation graphique du modèle pseudo premier ordre pour DC2 (T= 20°C)

2- Pseudo second ordre :

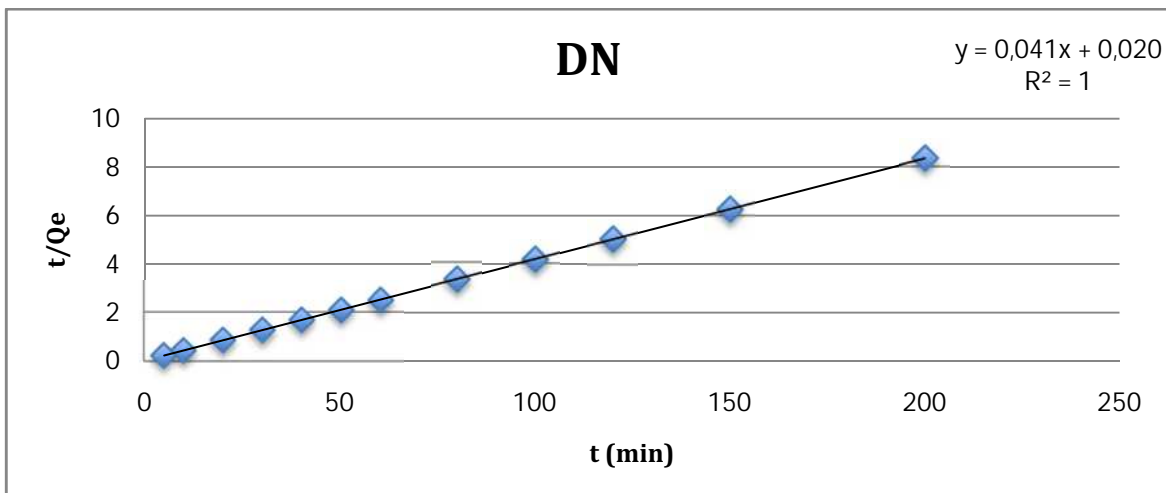


Figure 7: Représentation graphique du modèle pseudo second ordre pour DN (T= 20°C)

Annexe

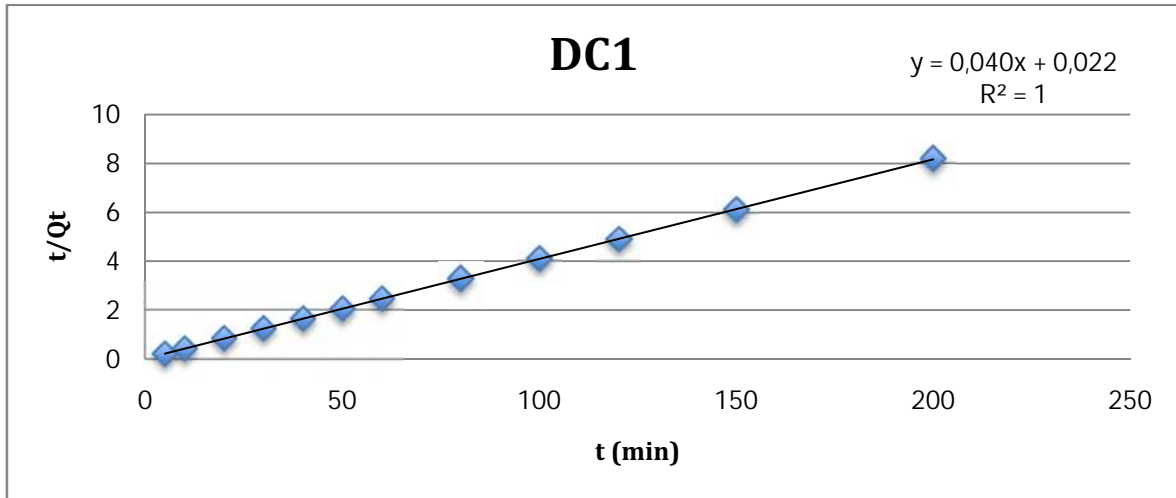


Figure 8: Représentation graphique du modèle pseudo second ordre pour DC1 (T= 20°C)

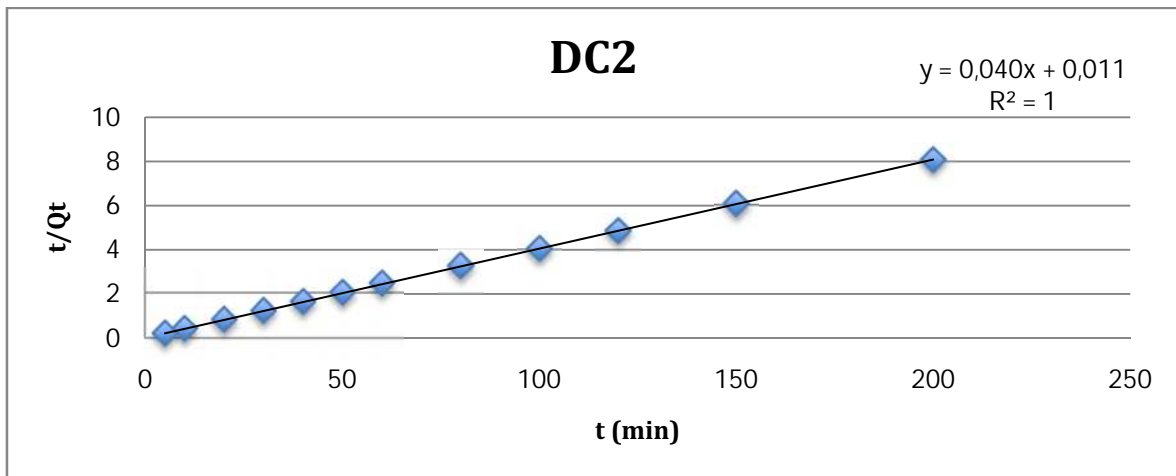


Figure 9: Représentation graphique du modèle pseudo second ordre pour DC2 (T= 20°C)

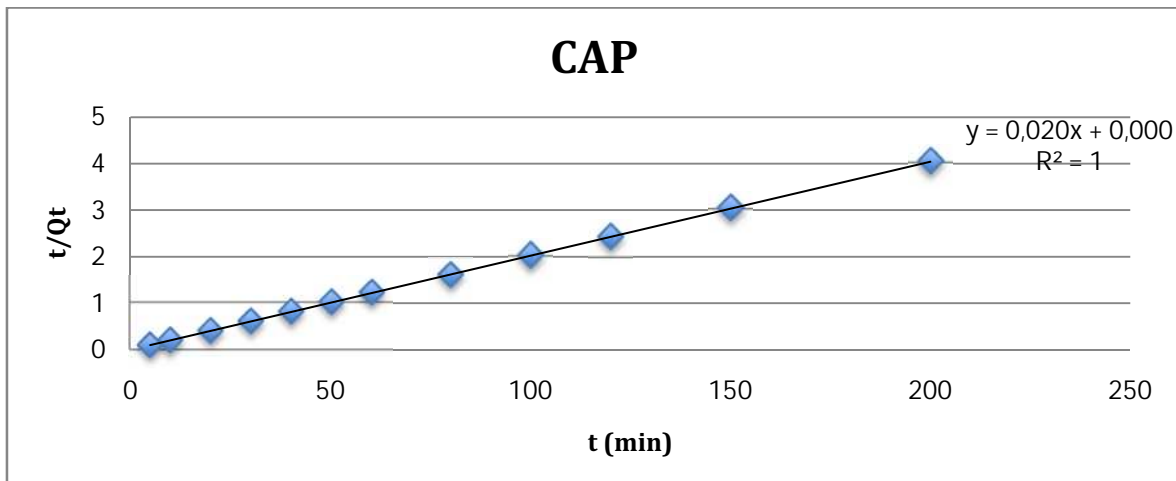


Figure 10: Représentation graphique du modèle pseudo second ordre pour CAP (T= 20°C)

Annexe

Annexe 4 :
Modélisation des isothermes d'adsorption
1- Modèle de Freundlich :

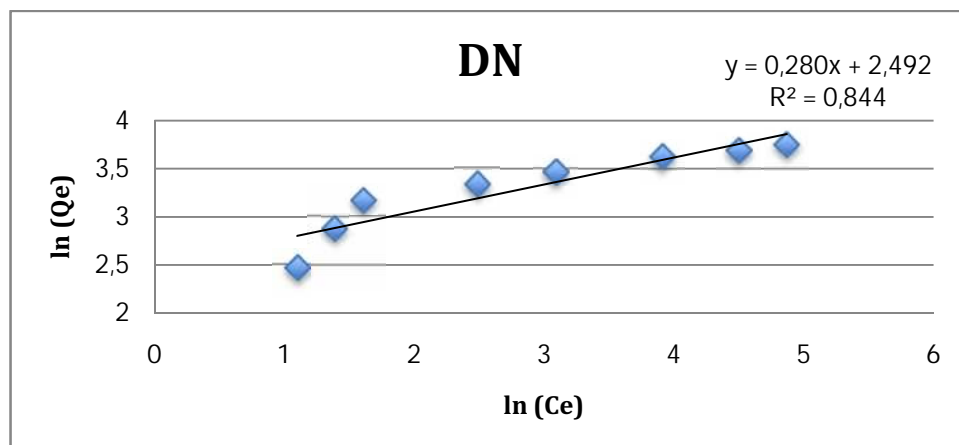


Figure 11: Représentation graphique de modèle de Freundlich sur DN à 20°C

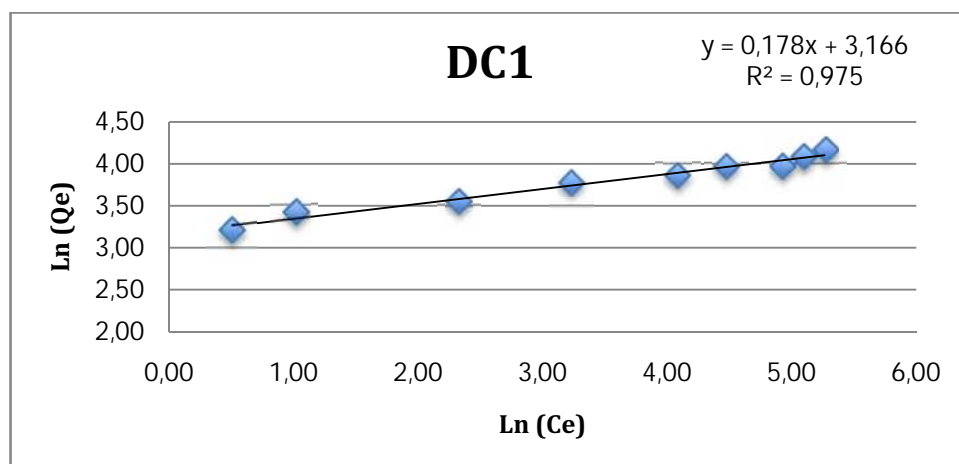


Figure 12: Représentation graphique de modèle de Freundlich sur DC1 à 20°C

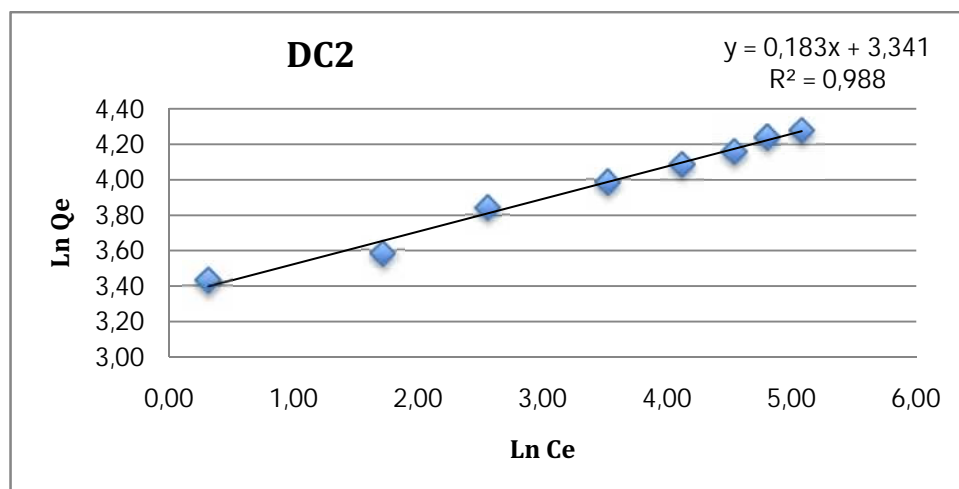


Figure 13: Représentation graphique de modèle de Freundlich sur DC2 à 20°C

Annexe

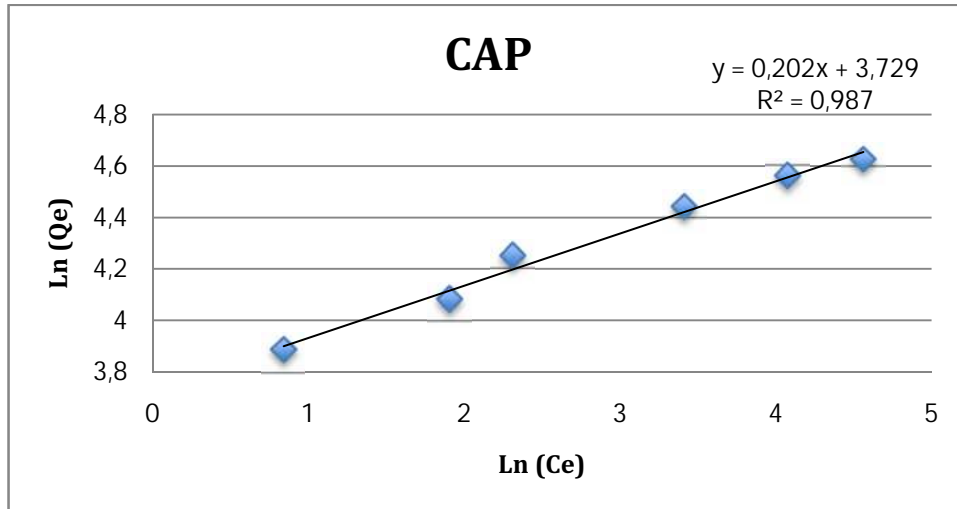


Figure 14: Représentation graphique de modèle de Freundlich sur CAP à 20°C

2- Modèle de Langmuir :

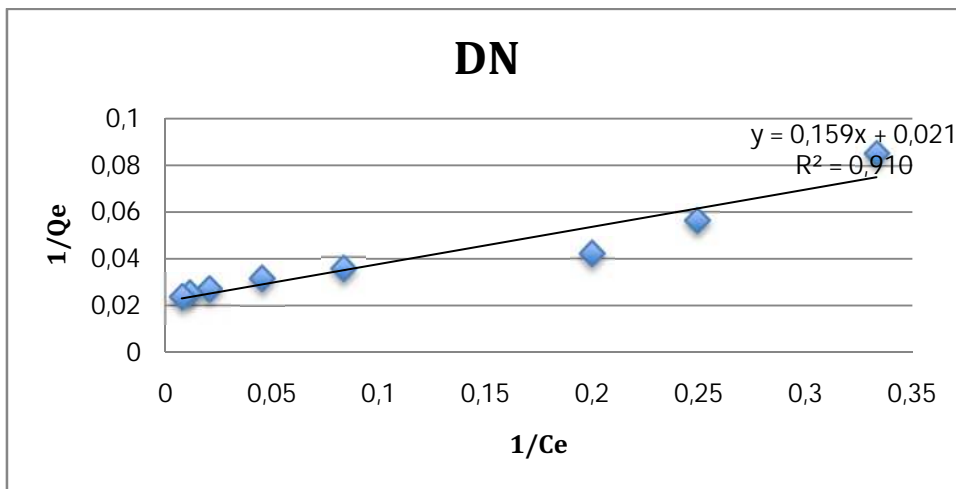


Figure 15: Représentation graphique de modèle de Langmuir sur DN à 20°C

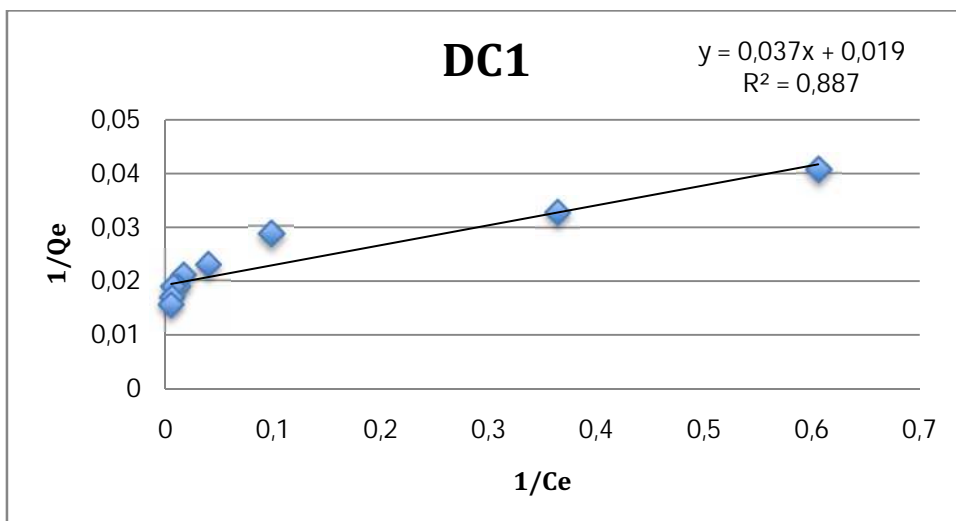


Figure 16: Représentation graphique de modèle de Langmuir sur DC1 à 20°C

Annexe

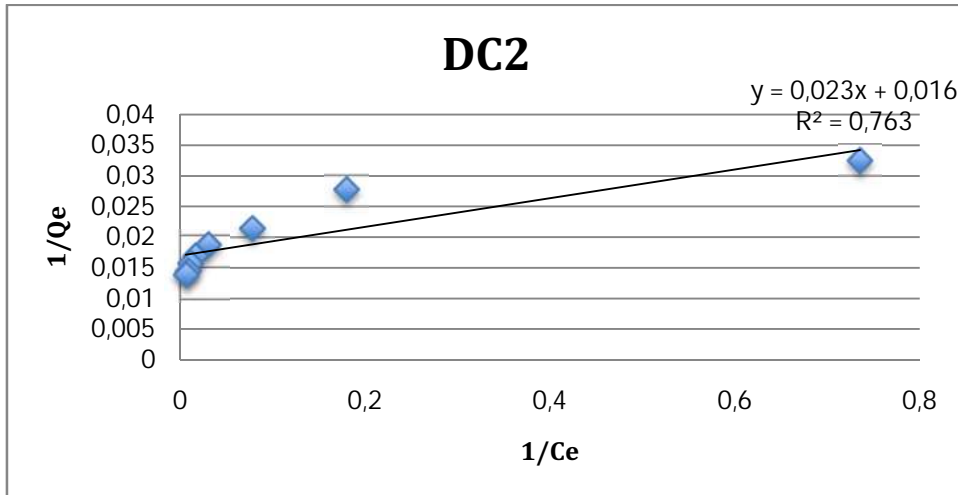


Figure 17: Représentation graphique de modèle de Langmuir sur DC2 à 20°C

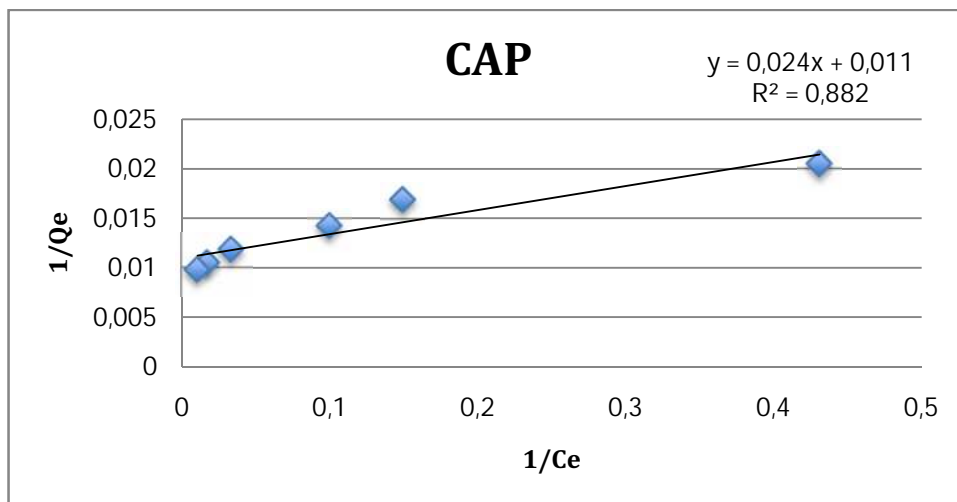


Figure 18: Représentation graphique de modèle de Langmuir sur CAP à 20°C

3- Modèle de Temkin

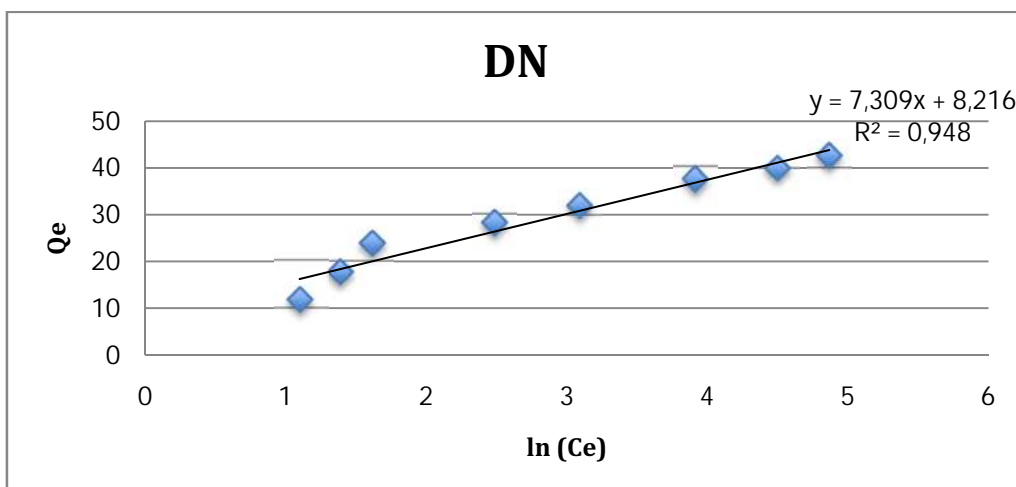


Figure 19 : Représentation graphique de modèle de Temkin sur DN à 20°C

Annexe

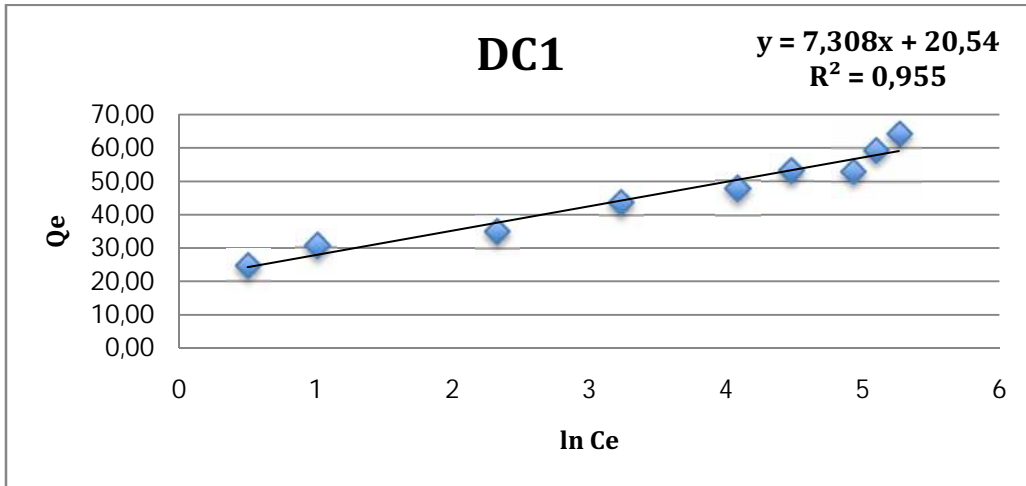


Figure 20: Représentation graphique de modèle de Temkin sur DC1 à 20°C

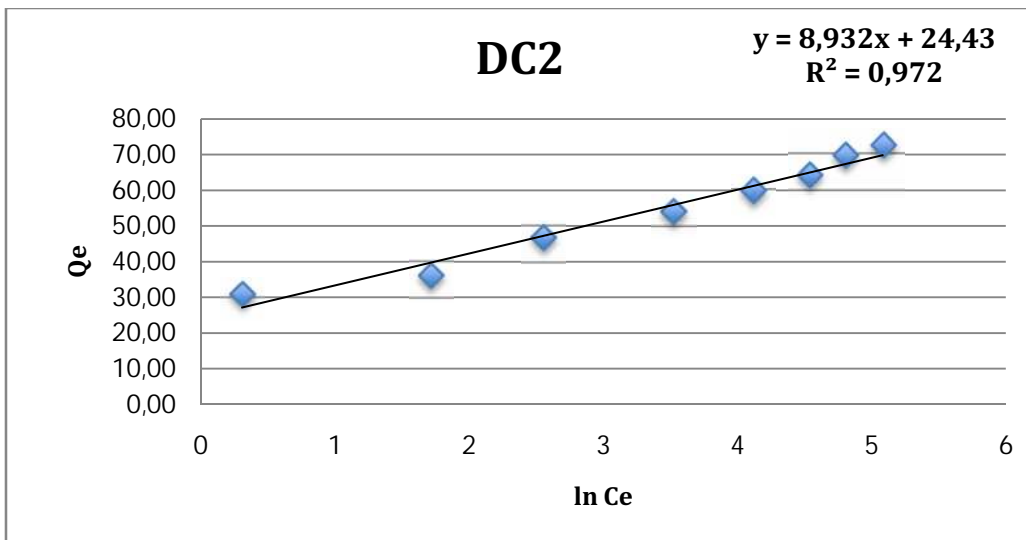


Figure 21: Représentation graphique de modèle de Temkin sur DC2 à 20°C

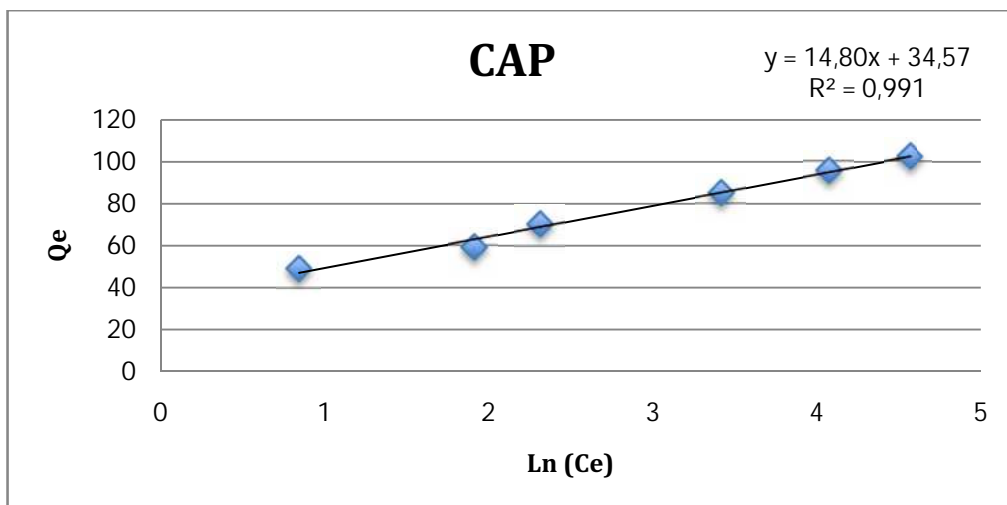


Figure 22: Représentation graphique de modèle de Temkin sur CAP à 20°C

Annexe

4- Modèle de Dubinin-Radushkevich :

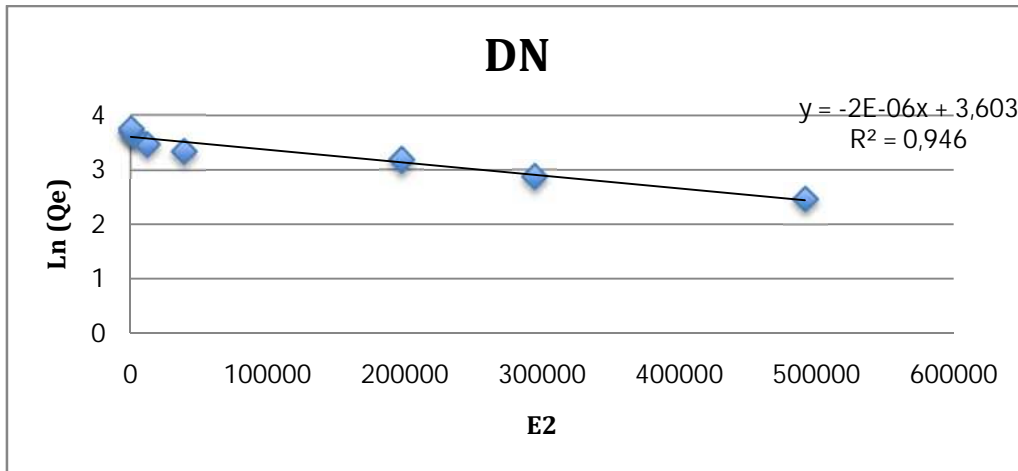


Figure 23 : Représentation graphique de modèle de Dubinin-Radushkevich sur DN à 20°C

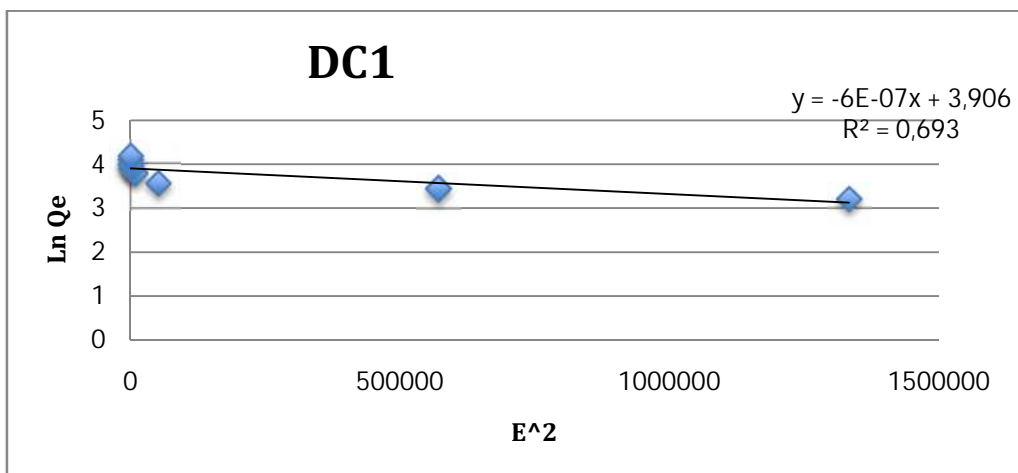


Figure 24: Représentation graphique de modèle de Dubinin-Radushkevich sur DC1 à 20°C

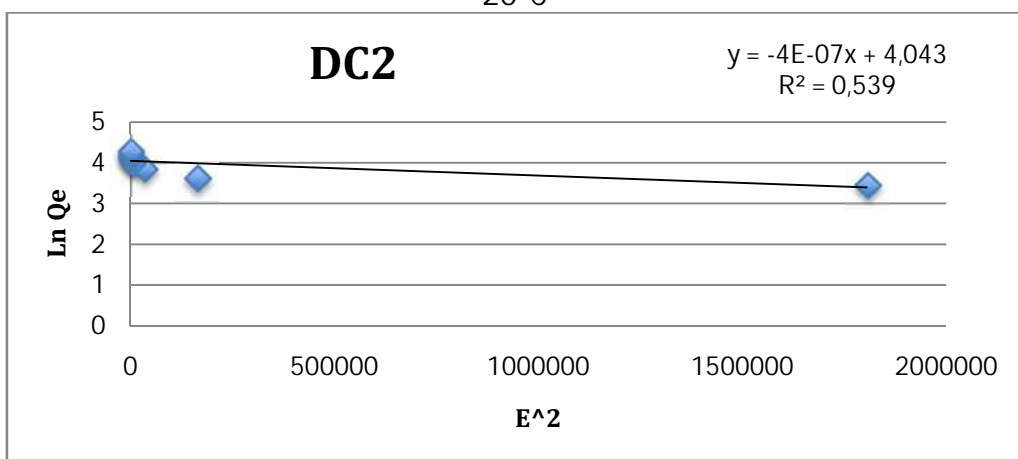


Figure 25: Représentation graphique de modèle de Dubinin-Radushkevich sur DC2 à 20°C

Annexe

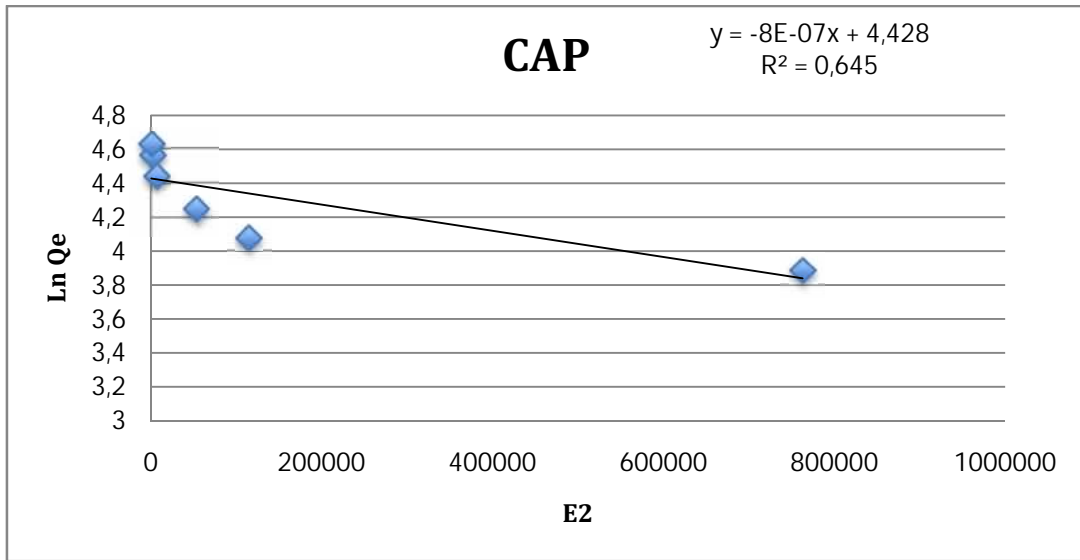


Figure 26: Représentation graphique de modèle de Dubinin-Radushkevich sur CAP à 20°C

5- Modèle de Redlich-Peterson :

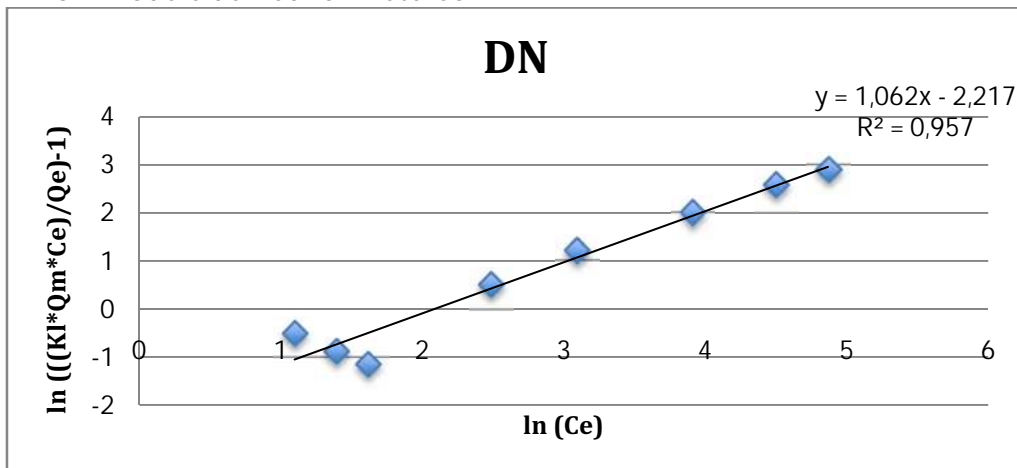


Figure 27: Représentation graphique de modèle de Redlich-Peterson sur DN à 20°C

Annexe

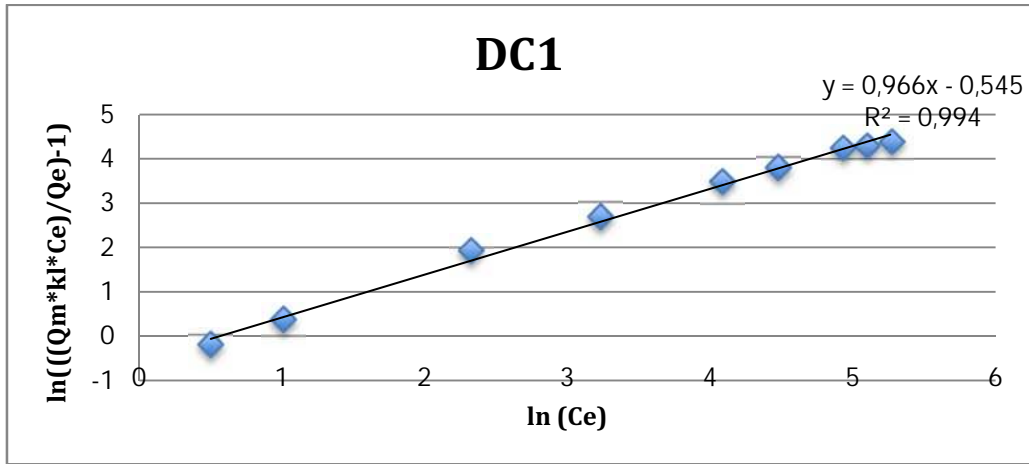


Figure 28: Représentation graphique de modèle de Redlich-Peterson sur DC1 à 20°C

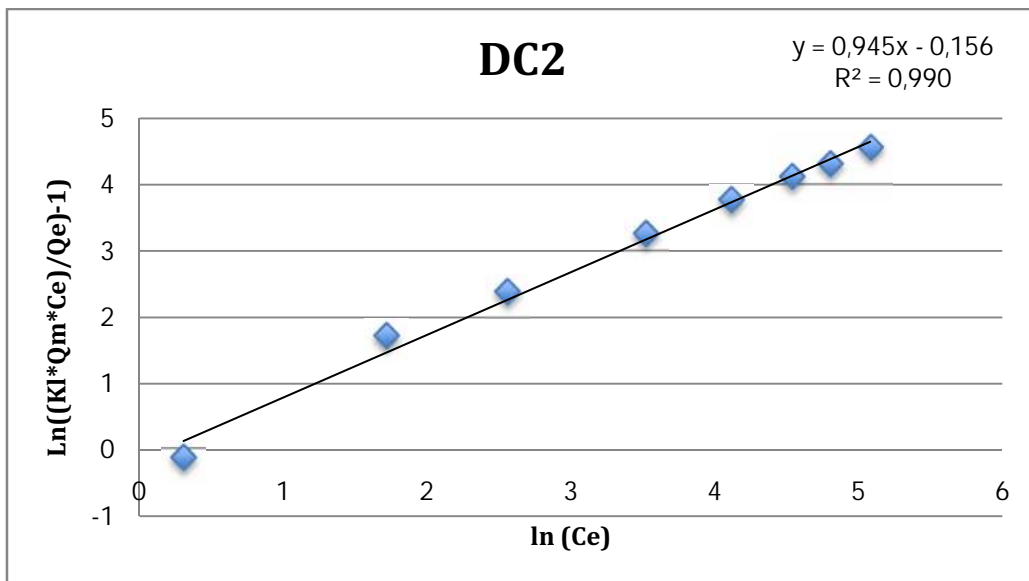


Figure 29: Représentation graphique de modèle de Redlich-Peterson sur DC2 à 20°C

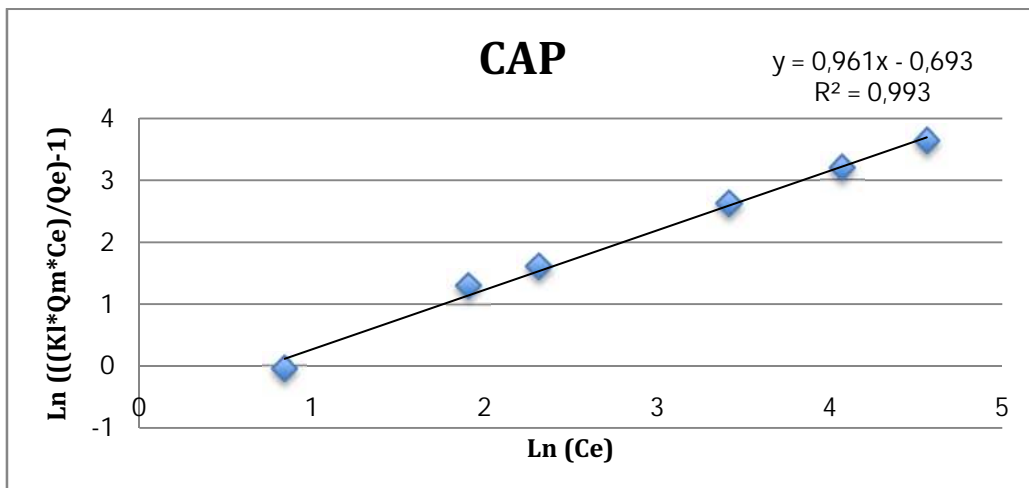


Figure 30: Représentation graphique de modèle de Redlich-Peterson sur CAP à 20°

Annexe

Annexe 5 :

Les résultats des calculs du coefficient RL de Langmuir pour les différentes matrices, et à différentes températures

Tableau 1 : le coefficient RL pour la Diatomite Naturelle à différentes températures

C0	RL (DN)			
	20°C	30°C	40°C	50°C
50	0,123213596	0,101104358	0,076298567	0,05746289
75	0,08566058	0,069753706	0,052193132	0,039056697
100	0,065651369	0,053243767	0,039662375	0,02958136
125	0,053219887	0,04305348	0,031983609	0,023805931
150	0,044746809	0,036137205	0,026795845	0,019917301
200	0,033939781	0,027349992	0,02023242	0,015012729
250	0,02733739	0,022000335	0,016251698	0,012046353
300	0,022885429	0,018401084	0,013579865	0,010058823

Tableau 2 : le coefficient RL pour la DC1 à différentes températures

C0	RL (DC1)			
	20°C	30°C	40°C	50°C
100	0,018810371	0,01689361	0,016531917	0,016414383
125	0,015105123	0,013560706	0,013269408	0,013174758
150	0,012619372	0,011326187	0,011082349	0,011003125
200	0,009494483	0,008518761	0,008334854	0,008275107
250	0,007610037	0,00682664	0,006679017	0,00663106
300	0,006349751	0,005695347	0,00557205	0,005531997
350	0,005447585	0,004885701	0,004779848	0,004745462
400	0,004769885	0,004277601	0,004184867	0,004154744
450	0,004242146	0,00380412	0,003721613	0,003694811

Tableau 3 : le coefficient RL pour la DC2 à différentes températures

C0	RL (DC2)			
	20°C	30°C	40°C	50°C
125	0,010955569	0,010604292		
150	0,009146341	0,008852556	0,008397356	
200	0,006875477	0,006654144	0,006311266	0,006537857
250	0,005507956	0,005330409	0,005055394	0,005237134
300	0,004594181	0,004445957	0,004216381	0,004368091
350	0,003940455	0,003813242	0,003616219	0,003746416
400	0,003449598	0,003338178	0,003165623	0,00327965
450	0,003067485	0,002968371	0,002814877	0,002916307

Annexe

Tableau 4 : le coefficient RL pour la CAP à différentes températures

CO	RL (CAP)			
	20°C	30°C	40°C	50°C
100	0,021613448	0,028668427		
125	0,017365826	0,023067001	0,013507361	0,005502268
150	0,014513528	0,019296687	0,011281531	0,004589432
200	0,010924785	0,014542671	0,00848508	0,003446028
250	0,008758966	0,011668074	0,006799603	0,002758724
300	0,00730981	0,009742341	0,005672764	0,002299994