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

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

**MÉMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN SCIENCES DE LA MER**

**Option : ENVIRONNEMENT**

**Thème :**

# Modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur des matériaux composites à base de la diatomite

Présenté par :

- **Mlle. OURTI Lynda**

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

| | | |
|---|---|---|
| **Mme. S. Mahdid** | **Maître assistante (ENSSMAL)** | **Présidente** |
| **Mme. S. Hamdi** | **Maître de conférences (ENSSMAL)** | **Examinatrice** |
| **M. B. Hamdi** | **Professeur (ENSSMAL)** | **Examinateur** |
| **Mme. N. Khelifa** | **Maître assistante (ENSSMAL)** | **Promotrice** |

**Promotion: 2013**

# Remerciements

Je présente mes remerciements à ma promotrice Mme Khelifa.N, pour avoir proposé ce thème, et de m'avoir encadré durant ce travail, je la remercié aussi pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Mes vifs remerciements vont également au Professeur M. B. Hamdi et au Docteur Mme. S. Hamdi pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Je remercie également Mme S. Mahdid pour le grand honneur qu'elle m'a fait, en présidant ce jury.

Mes plus tendres remerciements, s'adressent à mes parents, pour m'avoir guidé et orienté, ainsi que pour leurs compréhension et surtout pour l'amour et le dévouement par les quels ils m'entourent. La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif.

Je tiens également à remercier tous les enseignants de l'ENSSMAL, en particulier ceux de l'option Environnement, pour l'encadrement quils m'ont procuré tout au long de mon parcours, sans oublier les enseignants du primaire et du secondaire.

Enfin, je n'oublierai pas mes amis qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribués et aidés à la réalisation de ce présent mémoire.

**Lynda**

# *DEDICACES*

*Je tiens à dédier ce modeste travail :*

*A la mémoire de mes grands-parents : Jeddi Mohand, Jeddi Tahar et Yemma adouda (an yarhem rebbi) et à ma grand-mère Setti Takellit à qui je souhaite une longue vie ;*

*A mon père Ahcène, pour son soutien sans faille et ses encouragements qui m'ont permis de poursuivre mes études ;*
*A ma mère Fatima, pour son appui, sa constance dans le soutien, ses conseils et surtout daawathis ;*

*A mes frère Nabil et Karim ;*
*A mes sœurs Dalila, Lourida, Djida, Kahina et leurs maris ;*

*A mes neveux Hakim, Sofiane et Ayoub et à mes nièces Nadine, Assia, Dina et Ania;*
*A toute la famille OURTI, à mes oncles, tantes, cousines et cousins ;*

*A mon cher Toufik, pour son amour, son soutien, son aide et ses encouragements qui m'ont aidé à aller jusqu'au bout de ce mémoire.*

*A tous mes ami(e)s d'enfance;*
*A tous mes ami(e)s de l'ENSSMAL ;*
*A mes chères amies Sabrina (Megdouda) et Fahima ;*
*A tous ce que j'ai oubliés.*

***LYNDA.***

# Table des Matières

INTRODUCTION

PARTIE THEORIQUE

I : Diatomite……...……14

I.1 Définition de la diatomite……...…….14

I.2 Ressources et situation géographique de la diatomite……...……...…14

I.3 Composition chimique, pH et morphologie de la diatomite ……...……14

I.4 Domaine d'application de la diatomite……..……...15

II : Charbon actif…….……16

II.1 Caractéristique du charbon actif…….……16

II.2 Structure du charbon actif…….……..16

II.3 Texture du charbon actif……...…17

II.4 Utilisation du charbon actif……17

III : Bleu de méthylène……...……18

III.1 Identité de bleu de méthylène……..…….……18

III.2 Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène……...……..18

III.3 Utilisation de bleu de méthylène…….……..……19

III.4 Comportement de bleu de méthylène vis-à-vis de l'environnement……....19

IV : Adsorption……...……19

IV.1 Définition de l'adsorption…….19

IV.2 Types d'adsorption……...……..…19

IV.2.1 Adsorption physique……...……..…….19

IV.2.2 Adsorption chimique……..……20

IV.3 Modes d'adsorption……...……20

IV.3.1 Adsorption statique……..20

IV.3.2 Adsorption dynamique……..……..…….20

IV.4 Mécanismes d'adsorption…….…….……21

IV.5 Facteurs influençant l'adsorption……...……21

IV.6 Phénomènes d'adsorption et modélisation……...……..23

IV.6.1 Cinétique d'adsorption…….23

IV.6.1.1 Définition…….……..23

IV.6.1.2 Modélisation…….…….24

IV.6.2 Isotherme d'adsorption……..……24

IV.6.2.1 Définition……..……..24

IV.6.2.2 Modélisation……..…….24

PARTIE EXPERIMENTALE

I : Réactifs et méthodes analytiques……29

I.1 Adsorbat……29

I.2 Adsorbant……..29

I.2.1 Diatomite……...29

I.2.2 Charbons à base de diatomite……....29

I.2.3 Diatomite traitée……..……..29

I.3 D-(+)-glucose utilisé…….30

I.4 Application à la rétention de bleu de méthylène……..30

I.4.1 Adsorption statique……30

I.4.2 Cinétique d'adsorption……...……30

I.4.3 Isotherme d'adsorption……...30

I.4.4 Dosage de la concentration résiduelle…….....…….……31

I.5 Validation des modèles de la cinétique d'adsorption …….……31

I.6 Validation des modèles des isothermes d'adsorption…….…….32

II : Traitement des données……..……32

II.1 Etude cinétique……..32

II.1.1 Cinétique d'adsorption……..……32

II.1.2 Modélisation de la cinétique……..……...…….33

II.2 Etude des isothermes d'adsorption ……..……38

II. 2.1 Isotherme d'adsorption…….…….……..38

II.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption……..39

CONCLUSION……..…45

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

## Liste des abréviations

**1/n :** Exposante de Freundlich

**ARE :** Erreur relative moyenne

**$C_0$ :** Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l)

**Ce :** Concentration adsorbée à l'équilibre (mg/l)

**Cm :** Concentration de la solution mère (mg/l)

**Ct :** Concentration au temps t (mg/l)

**HYBRID :** Fonction d'erreur partielle hybride

**K :** Constante de puissance fractionnel ($mg/g.min^{-1}$)

**$K_0$ :** Constante de la cinétique d'ordre zéro ($mg/g.min^{-1}$)

**$K_1$ :** Constante de la cinétique de premier ordre ($min^{-1}$)

**$K_{1\,P}$ :** Constante de la cinétique de pseudo premier ordre ($min^{-1}$)

**$K_2$ :** Constante de la cinétique de second ordre ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)

**$K_{2P}$ :** Constante cinétique de pseudo second ordre ($mg/g\text{-}1.min^{-1}$)

**$K_f$ :** Constante de freundlich ($mg /g. (l/g)^{1/n}$)

**$K_L$ :** Constante de langmiur (l/mg)

**$K_P$ :** Constante de la diffusion intraparticulaire ($gm.g^{-1}\ min^{-0.5}$)

**$K_T$ :** Constante de Temkin (l/mg)

**MPSD :** Écart type des pour cent de Marquardt

**NSD :** Ecart type normal

**N :** Nombre de mesures expérimentales

**P :** Nombre de paramètres de l'isotherme

**Qads ; Qe :** Quantité de l'orange II adsorbée à l'équilibre (mg/g)

**Qm :** Capacité de sorption de couche unitaire (mg/g)

**Qt :** Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

**$R^2$ :** Coefficient de corrélation

**R :** Constante des gaz parfaits ($JK^{-1}mol^{-1}$)

**T :** Température ($C^{\circ}$ ou K)

**t :** Le temps de contacte (min)

**V :** Volume de la solution (l)

**A :** Coefficient du modèle cinétique d'Elovich ($mg/g.min^{-1}$)

**b :** Constante du modèle cinétique d'Elovich (g/mg)

**v :** Constante du modèle cinétique : puissance fractionnaire

## LISTE DES FIGURES

**Figure 1:** Image MEB de la texture poreuse de la diatomite naturelle (Hamdi, 2010)...…….14
**Figure 2 :** Structure chimique du bleu de méthylène……...……17
**Figure 3 :** Cinétique expérimentale d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents matériaux ……..……...…….32
**Figure 4 :** Histogramme des erreurs des modèles cinétiques sur DN et DN-tc…….……..33
**Figure 5 :** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la diatomite naturelle…..…..…34
**Figure 6 :** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la DN-tc……..……..…34
**Figure 7 :** Histogramme des coefficients de corrélation du DN et DN-tc……34
**Figure 8 :** Histogramme des coefficients de corrélation des modèles cinétique sur DN-t…...35
**Figure 9 :** Histogramme des erreurs des modèles cinétiques sur DN-t……..……35
**Figure 10 :** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la DN-t……..……..……35
**Figure 11 :** Histogramme des erreurs des modèles cinétiques sur la DNS-t et DNS-tc…..….36
**Figure 12 :** Histogramme des coefficients de corrélation des modèles cinétiques sur DNS-t et DNS-tc……..36
**Figure 13 :** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la DNS-t……..36
**Figure 14 :** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la DNS-tc……37
**Figure 15 :** Isothermes expérimentaux…….……37
**Figure 16 :** Histogramme des coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption sur la DN…….38
**Figure 17 :** Histogramme des erreurs des isothermes d'adsorption sur DN……..….38
**Figure 18 :** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la DN……..……39
**Figure 19 :** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la DN-t……..….39
**Figure 20 :** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la DN-tc……..…39
**Figure 21 :** Histogramme des coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption sur DN-t et DN-tc……...……40
**Figure 22 :** Histogramme des erreurs des isothermes d'adsorption sur DN-t et DN-tc…..….40
**Figure 23 :** Histogramme de coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption sur DNS-t et DNStc…….……...……..41
**Figure 24 :** Histogramme des erreurs des isothermes d'adsorption sur DNS-t et DNS-tc…...41
**Figure 25 :** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la DNS-t……....….41
**Figure 26 :** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la DNS-tc……...….42

# LISTE DES TABLEAUX

**Tableau 1 :** Analyse chimique (poids, %) et principales caractéristiques de la diatomite (Hamdi, 2010)……...13

**Tableau 2:** Types des pores……...…16

**Tableau 3 :** Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.…….……..17

**Tableau 4 :** Facteurs influençant l'adsorption……...21

**Tableau 5 :** Hypothèses de certains modèles des isothermes et des cinétiques d'adsorption ..…….24

**Tableau 6 :** Modèles de cinétique d'adsorption…….……25

**Tableau 7 :** Modèles d'isotherme d'adsorption ……..…….26

**Tableau 8 :** Caractéristiques de bleu de méthylène utilisé. ……..28

**Tableau 9 :** Caractéristiques de D-(+)-Glucose utilisé..……29

# *Introduction*

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

L'élimination des couleurs est considérée aussi importante que l'enlèvement des contaminants chimiques solubles incolores (Gupta et al.,1991) certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques.

Par conséquent, leur traitement ne dépend pas seulement de la dégradation biologique (Kannan et Sundaram, 2001). Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés ; la coagulation-floculation (Kacha et al., 1997) et l'adsorption sur charbon actif se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les zéolites, les matières agricoles et les diatomites en raison de leur disponibilité et leur faible cout (Tahiri et al., 2003 ; Albariji et al., 2006).

De nombreux travaux se sont déjà portés sur l'adsorption de colorants cationiques par la diatomite naturelle ou modifiée ; en revanche, la recherche introduit la vérification de l'applicabilité des modèles mathématiques sur les expériences menées sur l'adsorption. C'est dans le cadre de la modélisation que nous intervenons dans ce travail.

Nous disposons d'une série de données de différentes expériences que M$^{me}$ Khelifa a mené antérieurement, son travail ciblé des expériences d'adsorption en batch d'un colorant cationique (bleu de méthylène) sur différentes matrice de diatomite naturelle, la diatomite traitée et des composites à base de cette diatomite.

Nous intervenons dans l'application de 11 modèles théoriques sur les cinétiques et de sept autres sur les isothermes et la vérification de leur fiabilité en utilisant deux fonctions d'erreurs à savoir (NSD) et (ARE) pour les cinétiques et (MPSD) et (HYBRID) pour les isothermes.

Notre travail est structuré comme suit :

- Dans la partie théorique, nous parlerons de la diatomite, du charbon actif, d'adsorption et de la modélisation ;
- La partie expérimentale décrit le protocole utilisé pour le traitement de la diatomite ainsi que le matériel utilisé ;

- La troisième partie, résultats et discussion, est consacré au traitement des données acquises, à leur analyse et discussion. Ce traitement des données est basé sur l'utilisation des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption ;
- Enfin, une conclusion générale clôture ce travail.

# *Partie théorique*

# I : Diatomite

## I.1 Définition

La diatomite encore appelée kieselguhr est une roche formée par accumulation (sédimentation), de carapaces de diatomées qui sont des algues fossiles à squelette siliceux amorphes (Calvert, 1930). La diatomite est une roche de couleur claire constitué principalement de dioxyde de silicium amorphe et d'impuretés (composés organiques, sable, argile, carbonate de calcium et magnésium, sels,…).

Ces roches possèdent un éventail de propriétés intéressantes. Ces propriétés rendent ces matériaux très actifs et permettent de les utiliser comme adsorbants, déshydratants, catalyseurs, filtreurs et comme des matériaux thermo-isolants (Hamdi, 2010).

## I.2 Ressources et situation géographique

La diatomite existe dans beaucoup de pays du monde : aux États-Unis (notamment en Californie), les pays de la communauté des états indépendants (ex URSS), Corée du Sud, Roumanie, Japon, Brésil, Danemark, Allemagne, Island… ; et dans les pays de la méditerranée elle se trouve en Italie, France, Crête, Chypre, Espagne et en Algérie à 5 km au Sud-est de Sig (ville de Mascara, Algérie). Les réserves géologiques sont estimées à 6 500 000 tonnes (www. Enof-mines.com).

## I.3 Composition chimique, pH et morphologie de la diatomite

Le Tableau 1 récapitule la composition chimique et les caractéristiques physico-chimiques d'une diatomite algérienne.

**Tableau 1 :** Analyse chimique (poids, %) et principales caractéristiques de la diatomite Algérienne. (Hamdi B., 2010)

| **Paramètres** | **$SiO_2$ (%)** | **$CaO_3$ (%)** | **pH** | **Couleur** | **Surface spécifique ($m^2/g$)** | **Volume total des pores ($cm^3/g$)** | **Porosité (%)** | **densité ($kg/m^3$)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Diatomite naturelle** | 67.3 | 19.5 | 9 | Gris-blanc | 22 | 1,4 | 71,48 | 2,14 |

Il révèle que ce produit se compose essentiellement de silice (≈70%) et de $CaCO_3$ (19%) (Hamdi, 2010), que le pH de la solution de cette diatomite est basique, que c'est un matériau très poreux et très léger.

L'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) montre que la diatomite est extrêmement poreuse avec de large pores allant jusqu'à 1µm de diamètre (Figure 1). Il s'agit d'un adsorbant macroporeux. (Hamdi B, 1998)

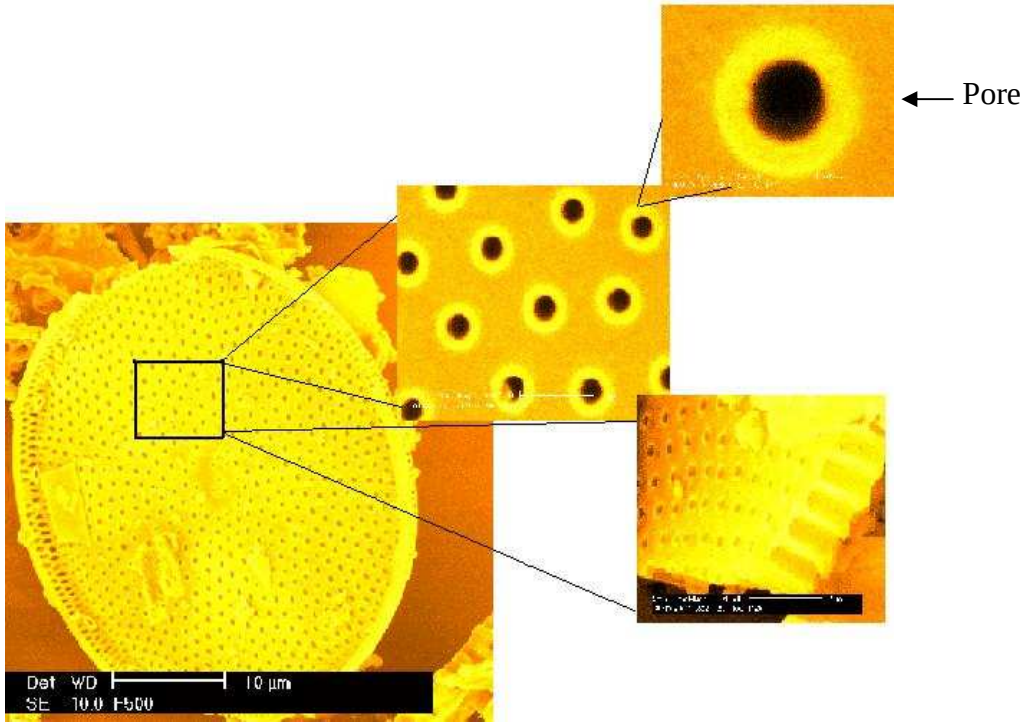



**Figure 1:** Image MEB de la texture poreuse de la diatomite naturelle (Hamdi, 2010)

## I.4 Domaine d'application

Avec les milliers de tonnes commercialisées par an, les diatomites sont souvent des matériaux forts prisés. En effet, ils trouvent des applications dans divers domaines :

- **Filtration :** La grande porosité et la structure insoluble et non compressible confèrent à ces produits un pouvoir filtrant important (Mellah A. et al., 1994). En effet, les Diatomites sont utilisées dans la filtration des jus de fruits, la bière, les huiles, le raffinage du sucre,…
- **Renforcement :** Ces produits sont souvent employés comme charge renforçant des polymères (McKay G. 1996) dans la fabrication des matériaux composites, la peinture, etc
- **Purification :** Grâce à leur pouvoir adsorbant, les diatomites sont employées comme adsorbant industriels (Hamdi B. et al., 1998) dans la purification de solvants et la clarification de l'eau.

- **Supports de chromatographie :** Les diatomites sont les supports les plus utilisés en chromatographie en phase gazeuse (James A.T. et al., 1952) grâce à la faible surface spécifique, la grande ouverture des pores et la facilité de désactiver leur surface chimique. En effet, les pionniers de la chromatographie James et Martin (James A.T. et al., 1952) ont utilisés, les premiers, une terre à diatomées comme support.
- **Supports de catalyseurs :** Grâce à l'activité des sites actifs superficiels et sa résistance thermique, la diatomite est employée comme supports de catalyseurs dans des réactions qui se déroulent dans des conditions sévères en température et en pression (Hamdi et Kessaissia, 1996).
- **Ces produits sont utilisés dans d'autres domaines :** matériaux de construction, isolant thermique, agriculture, pharmacie, militaire,…

## II : Charbon actif

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

### II.1 Propriétés superficielles

Les procédés de fabrication créent à la surface du charbon des groupements fonctionnels. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation (Cookson, 1978 et De Laat, 1988). Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soient les propriétés acides du charbon (R-COOH), soient les propriétés basiques (R-OH) (ou R est un noyau aromatique de type benzénique).

La surface des charbons actifs est essentiellement non polaire, même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de surface. En conséquence, ils n'ont pas besoin de séchage préalable sévère et adsorbant de préférence les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. (SUN Lian-Ming et al., j 2730).

### II.2 Structure du charbon actif

La structure cristalline du charbon consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques, une telle structure est comparable à celle du graphite mais avec quelques différences (De Laat, 1988 et Cookson, 1978) :

- La disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné ;
- La formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (Oxygène, métaux, Hydrogène…) dans le réseau cristallin; Ces modifications de structure pourront engendrer des :
    - interactions spécifiques (groupements fonctionnels) ;
    - interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant (Matson, 1971).

## II.3 Texture du charbon actif

La surface spécifique et la porosité sont deux paramètres de la texture du charbon qui conditionnent la capacité et la cinétique d'adsorption. Trois types de pore peuvent être distingués : les macropores, les mésopores et les micropores (tableau 2).

**Tableau 2**: Types des pores.

| Caractéristiques | Macrospores | Mésopores | Micropores |
|---|---|---|---|
| **Le rayon moyen** | entre 500 et 1000A°et peut atteindre jusqu'à 20000 A° | entre 18-20 A° et 500-1000 A° | Leur rayon est inférieur à 18-20 A°/g, |
| **La surface spécifique** | 0,5 à 2 $m^2$/g, Influence faiblement la capacité d'adsorption | 25 à 75 $m^2$ Montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. | 95% de la surface spécifique. Leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. |

## II.4 Utilisation du charbon actif

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

Le charbon actif est obtenu sous deux formes, le charbon actif en poudre(CAP) et le charbon actif en grain (CAG) à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation).

Le CAG est la plus part du temps employé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et des eaux résiduaires industrielles. Sa capacité à retenir des molécules à faible concentration convenait parfaitement grâce à ces propriétés adsorbantes

qui découlent de ces différentes caractéristiques notamment sa surface spécifique (700-1500 $m^2/g$) et sa porosité très élevée.

## III : Bleu de méthylène

### III.1 Identité du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. C'est une molécule qui est utilisée pour tester les pouvoir adsorbants des solides et pour déterminer leur surface spécifique.

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

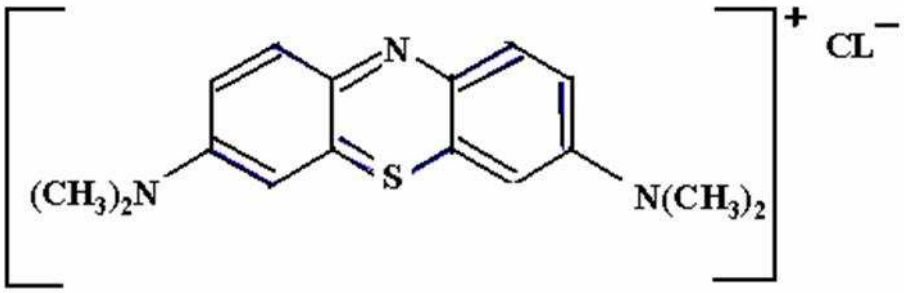



**Figure 2 :** Structure chimique du bleu de méthylène

### III.2 Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

L'ensemble des propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène est récapitulé dans le tableau 3.

**Tableau 3 :** Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

| Caractéristiques | Résultats |
|---|---|
| • **Formule brute** | • $C_{16}H_{18}ClN_3S$ |
| • **Masse molaire** | • 319,852 ± 0,022 g/mol |
| • **Température de fusion** | • décomposition à ≈180 °C |
| • **Solubilité** | • 50 $g \cdot l^{-1}$ eau à 20 °C, 10 $g \cdot l^{-1}$ éthanol à 20 °C |
| • **Tension de vapeur** | • Faible |

### III.3 Utilisation de bleu de méthylène

Il est utilisé principalement, mise à part pour soigner les maux de gorge et désinfecter les coureurs de jupon, comme désinfectant de l'eau, lorsque une maladie inconnue se présente, après une maladie, pendant une maladie, parfois pour conditionner l'eau (on retrouve beaucoup de produits dits "conditionneurs" à base de bleu) c'est-à-dire éliminer les métaux lourds présents dans l'eau, et surtout, surtout... pour le traitement des points blancs. C'est sûrement le produit efficace contre cette maladie, en effet, il tue les agents pathogènes présents sur le sol (car ils sont plus vulnérables sur le sol) et sur les poissons où ils sont beaucoup plus résistants par contre. En effet, beaucoup de poissons sont sensibles au stress et attrapent vite des points blancs, c'est pourquoi certains aquariophiles rajoutent un peu de bleu (de l'ordre du millilitre) dans le sachet des poissons.

## IV : Adsorption

### IV.1 Définition

On appelle adsorption la fixation de molécules d'un composé à une interface gaz-liquide, liquide-liquide, liquide-solide ou gaz-solide. On peut d'une manière plus générale la définir comme, l'augmentation de la population de certaines molécules, au voisinage d'une interface par rapport à la population moyenne de ces molécules dans l'une des deux phases en présence. Le phénomène d'adsorption peut avoir lieu à toutes les interfaces, s'il existe dans l'une des deux phases, des molécules ou atomes mobiles. Selon les types de liaisons mises enjeu au cours du phénomène, on distingue, l'adsorption physique et l'adsorption chimique qui correspondent généralement à des énergies d'interaction très différentes (Clarck A. 1970. Alison Flood, 1967)

### IV.2 Types d'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté-solide est le phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique conduisant à deux types d'adsorption :

#### IV.2.1 Adsorption physique (ou physisorption)

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide (Errias, 2011). . Il peut s'agir :

- d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées ;

- d'interaction entre dipôles ;
- d'interaction de type Van Der Waals ;
- des liaisons hydrogène ;

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

### IV.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant (Ajona et Vidal, 2000 in Errias, 2010). La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

## IV.3 Modes d'adsorption

### IV.3.1 Adsorption statique

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

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante :

$$Q_{exp} = \frac{C_0 - C_e}{m} . V \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Où :

- **$Q_{exp}$ :** Quantité adsorbée en mg/g ou mol/g
- **$C_0$ :** Concentration initiale de l'adsorbat
- **$C_e$ :** Concentration de l'adsorbat à l'équilibre
- **m :** Masse de l'adsorbant
- **V :** Volume de la solution

### IV.3.2 Adsorption dynamique

Dans ce type d'adsorption, l'adsorbat percole en continu à travers un lit de l'adsorbant, contenu dans un filtre industriel soit dans des mini-colonnes de laboratoire.

En conditions dynamiques, l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbat dépend de tous les paramètres vus au cours de l'adsorption statique mais aussi d'autres facteurs tel que la vitesse de percolation et les cinétiques de diffusion et d'adsorption-désorption, on est aussi amené dans ce type d'adsorption à établir obligatoirement une courbe de saturation pour pouvoir dimensionner d'adsorbeur et ceci en faisant des prélèvement de l'échantillons à différents niveaux tout le long de colonne.

## IV.4 Mécanisme d'adsorption

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

- transfert des molécules de la couche externe d'hydratation vers l'interne.
- diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

## IV.5 Facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 4 :** Facteurs influençant l'adsorption

| Facteurs | | Effets |
|---|---|---|
| La structure de l'adsorbant | La surface spécifique | – L'adsorption lui est proportionnelle (Edeline, 1998). |
| | La porosité | – La porosité est liée à la répartition de la taille des pores elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (Ubago-Perez et *al*, 2006). Selon Masschelen, 1996 la surface spécifique s'accroit lorsque le support est poreux. |
| Les caractéristiques de l'adsorbat | La taille de la molécule. | – Il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore de l'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption. |
| | La solubilité | – D'après la règle de LUNDENIUS (Tchobanoglous et al., 2002): moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. |
| | La polarité | – Une solution polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. |
| | L'orientation de la molécule | – Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, il dépend des interactions entre la surface et la molécule adsorbée. |
| La température | | – Comme l'adsorption est un phénomène exothermique une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant (Manole Creanga, 2007 *in* Lahmer, 2010),<br>– Influence la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption |
| Le pH | | – Effet sur l'adsorbat (effet directe): influence la mobilité des molécules ;<br>– Effet sur l'adsorbant et sur le milieu liquide (effet non direct): il détermine la charge de surface des particules solides. |
| Les conditions d'oxydo-réduction | | – Influence la solubilité de l'adsorbat et sa mobilité.<br>– Influence le pH. |

## IV.6 Phénomène d'adsorption et modélisation

La capacité d'adsorption définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir adsorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec.

Pour une meilleur compréhension du processus d'adsorption, un modèle mathématique est une tentative systématique de traduire la représentation conceptuelle d'un système réel en des termes mathématiques. C'est donc un moyen intéressant de compréhension d'un processus se produisant dans le système considéré. Si la conceptualisation est bonne, le modèle devrait reproduire les phénomènes pertinents. Ainsi, un modèle mathématique est un outil valable pour vérifier notre compréhension de la façon dont un système fonctionne.

Les hypothèses des isothermes et des cinétiques d'adsorption sont représentés dans le tableau 5.

### IV.6.1 Cinétique d'adsorption

#### IV.6.1.1 Introduction

En général, il est admis que le processus dynamique de l'adsorption aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse peut être divisé en trois étapes :

- le transfert de masse externe ou « diffusion externe » : étape impliquant le transfert de l'adsorbat de la phase liquide à la surface de la particule solide.
- Le transfert de la masse interne ou « diffusion intra-particulaire » : impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite ou « réaction de surface » : cette étape étant considérée extrêmement rapide, certains auteurs (Mc Kay 1996) considèrent que seront les étapes de transfert de matière externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption

#### IV.6.1.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles (Tableau 6).

### IV.6.2 Isothermes d'adsorption

#### IV.6.2.1 Définition

L'isotherme d'adsorption décrit la relation, existant à l'équilibre et à une température donné entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide (Ce (mg/l)) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant ($Q_t$ (mg/g)).

Les modèles d'adsorption sont représentés par des équations mathématiques proposées par plusieurs auteurs pour décrire le phénomène d'adsorption dont certaines conditions.

Le tracé de la quantité adsorbé (ou nombre de molécules de polymère adsorbées à la surface par un segment au moins) en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la solution est la forme la plus courante de représentation adsorbat/adsorbant.

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbat, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption. Les isothermes sont des courbes mettant en relation la quantité de polluants adsorbée par unité de masse de matériau ($Q_{exp}$) et la concentration de polluants restant en solution ($C_e$), à partir d'essais effectués à température constante. Sur cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte capacité maximale d'adsorption.

#### IV.6.2.2 Modélisation

Afin de déterminer la capacité d'adsorption du matériau vis-à-vis de l'élément que l'on souhaite éliminer, diverses équations décrivant les isothermes d'adsorption ont été proposées (Tableau 7).

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre ($Q_{exp}$) et la concentration sous laquelle elle a lieu ($C_e$).

**Tableau 5 :** Hypothèses de certains modèles des isothermes et des cinétiques d'adsorption.

| Modèles | | Hypothèses | Références |
|---|---|---|---|
| **Isothermes** | Freundlich | • Adsorption en multicouche ;<br>• Site de sorption énergétiquement hétérogène ;<br>• Limitation en milieu dilué ;<br>• Distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption ;<br>• Pas de capacité max d'adsorption ; | [1] |
| | Langmuir | • Sites de sorption énergétiquement homogènes ;<br>• Une seule molécule fixée par site ;<br>• Adsorption en monocouche ;<br>• Interactions adsorbat-adsorbat négligées ; | [2] |
| | Temkin | • Distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximum de liaison.<br>• l'existence d'interaction indirecte d'adsorbat-adsorbat qui cause une baisse linéaire de chaleur d'adsorption des molécules avec le recouvrement de surface. | [3] |
| | Dubinin-Radushkevich | • La quantité adsorbée de n'importe quelle concentration de l'adsorbat est une fonction gaussienne du potentiel de Polanyi. | [4] |
| **Cinétiques** | Elovich | • Adsorption en couches multiples par voie de chimio-sorption. | [3] |
| | Pseudo-1$^{er}$ ordre | • la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la quantité adsorbée à l'équilibre (Q quantité Qt e), et la adsorbé à cet instant.<br>• L'adsorption est réversible (Calvet .2003)<br>• Décrit les phénomènes ayant lieu lors des 1ères minutes du processus d'adsorption. | [5] |
| | Pseudo-2$^{ème}$ ordre | • Prend en compte à la fois le cas de fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.<br>• Applicable à un intervalle de temps plus large.<br>• Décrit l'adsorption de type chimique. | [6] |

**Tableau 6 :** Modèles de cinétique d'adsorption.

| Modèles | Equations | Expressions linéaires | Courbes | Paramètres | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| **Elovich** | $q_t = \beta . \ln \alpha . \beta . t$ | $q_t = \beta \ln \alpha\beta + \beta \ln t$ | $q_t = f(\ln t)$ | $\beta = pente$ , $\alpha = pente^{-1} . e^{\left(\frac{intercept}{pente}\right)}$ | [1, 3] |
| **Puissance Fractionnelle** | $q_t = k . t^{v}$ | $\ln q_t = \ln k + v \ln t$ | $\ln q_t = f(\ln t)$ | $v = pente$ , $k = e^{intercept}$ | [3] |
| **Ordre zéro** | $q_t = q_e - k_0 . t$ | $q_t = q_e - k_0 . t$ | $q_t = f(t)$ | $q_e = intercept$ , $k_0 = -pente$ | [3] |
| **1er ordre** | $q_t = q^e . e^{-k_1 . t}$ | $\ln \frac{q^e}{q_t} = k_1 . t$ | $\ln \frac{q^e}{q_t} = f(t)$ | $q_e = intercept$ , $k_1 = pente$ | [3] |
| **Pseudo-1erordre** | $q_t = q_e . [1 - e^{-k_{1p} . t}]$ | $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{1p} . t$ | $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ | $q_e = e^{intercept}$ , $k_{1p} = -pente$ | [7, 8] |
| **2ème ordre** | $q_t = 1 + \frac{q_e}{q_e k_2 t}$ | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 . q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ | $\frac{t}{q_t} = f(t)$ | $q_e = intercept^{-1}$ , $k_2 k^2 = pente$ | [3] |
| **Pseudo-2ème ordre** | $q_t = \frac{k_{2p} q_e^2 t}{1 + q_e k_{2p} t}$ | Type I : $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2p} q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ | $\frac{t}{q_t} = f(t)$ | $q_e = pente^{-1}$ , $k_{2p} = \frac{pente^2}{intercept}$ | [9] |
| | | Type II : $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2p} q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ | $\frac{t}{q_t} = f\left(\frac{1}{t}\right)$ | $q_e = pente^{-1}$ , $k_{2p} = \frac{intercept^2}{pente}$ | |
| | | Type III : $q_t = q_e - \left(\frac{1}{k_{2p} q_e}\right)\left(\frac{q_t}{t}\right)$ | $q_t = f\left(\frac{q_t}{t}\right)$ | $q_e = intercept$ , $k_{2p} = -\frac{1}{pente . intercept}$ | |
| | | Type IV : $\frac{q_t}{t} = k_{2p} q_e^2 - k_{2p} q_e q_t$ | $\frac{q_t}{t} = f(q_t)$ | $q_e = -\frac{intercept}{pente}$ , $k_{2p} = \frac{pente^2}{intercept}$ | |
| **Diffusion intraparticulaire** | $q_t = k_p t^{0.5}$ | $q_t = k_p . t^{0.5}$ | $q_t = f(t^{0.5})$ | $k_p = pente$ , $k_{2p} = \frac{pente^2}{intercept}$ | [10, 11] |

**Tableau 7 :** Modèles d'isotherme d'adsorption.

| Modèles | Equations | Expressions linéaires | Courbes | Paramètres | Références |
|---|---|---|---|---|---|
| **Freundlich** | $q_e = K_f \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}}$ | $\ln q_e = \ln K_f + n^{-1} \cdot \ln C_e$ | $\ln q_e = f(\ln C_e)$ | $K_f = e^{intercept}$ , $n = pente^{-1}$ | [1, 3, 12] |
| **Langmuir** | $q_e = \frac{q_m . K_L . C_e}{1 + K_L . C_e}$ | Type I $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(K_L . q_m)} + \frac{C_e}{q_m}$ | $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ | $q_m = pente^{-1}$ , $K_L = \frac{pente}{intercept}$ | [2] |
| | | Type II $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L . q_m . C_e} + \frac{1}{q_m}$ | $\frac{1}{q_e} = f(\frac{1}{C_e})$ | $q_m = \frac{1}{intercept}$ , $K_L = \frac{intercept}{pente}$ | |
| | | Type III $q_e = q_m - (\frac{1}{K_L}) \cdot \frac{q_e}{C_e}$ | $q_e = f(\frac{q_e}{C_e})$ | $q_m = intercept$ , $K_L = -pente^{-1}$ | |
| | | Type IV $\frac{q_e}{C_e} = K_L . q_m - K_L . q_e$ | $\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$ | $q_m = -(\frac{intercept}{pente})$ , $K_L = -pente$ | |
| **Timkin** | $q_e = q_{m_1} . \ln(K_T \cdot C_e)$ | $q_e = q_{m_1} . \ln K_T + q_{m_1} . \ln C_e$ | $q_e = f(\ln C_e)$ | $q_{m_1} = pente$ , $K_T = e^{\frac{intercept}{pente}}$ | [3, 13, 14] |
| **Dubinin-Radushkevich** | $q_e = q_m e^{-D.\varepsilon^2}$ <br> $\varepsilon = RT \ln(1 + C_e^{-1})$ | $\ln q_e = \ln q_{m_1} - D . \varepsilon^2$ | $\ln q_{m_1} = f(\varepsilon^2)$ | $q_{m_1} = e^{intercept}$ , $D = -pente$ | [4, 3, 15] |


**[1]:** Li K. et al., 2009.

**[2]:** Sari A. et al., 2009**.**

**[3]:** Olgun A., Atar N., 2009.

**[4]:** Khambhaty, Y. et al., 2009.

**[5]:** Tan I.A.W., 2008.

**[6]:** Lagergen et al. 1898.

**[7]:** El Nemr A. 2009

**[8]:** Ho et McKay, 1999

**[9]:** Hameed B. H. et A. Rahman A., 2008 .

**[10]:** Febrianto J. et al., 2009

**[11]:** Nandi B.K. et al., (2009)

**[12]:** Donia A.M. et al., 2009

**[13]:** Vasanth Kumar K., Sivanesan S., 2006

**[14]:** Han R.et al., 2009

**[15]:** Basar C.A., 2006.

# *Partie expérimentale*

# I Matériels et méthodes analytiques

## I.1 Adsorbat

La solution polluante utilisée est une solution à 50mg/l de bleu de méthylène. Sa formule, sa pureté et sa marque sont donnés dans le tableau 8.

**Tableau 8 :** Caractéristiques de bleu de méthylène utilisé.

| Formule | Pureté (%) | Marque |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{18}ClN_3S$ | 85 | Genaxis Biotechnologie GX 12856 |

## I.2 Adsorbants

### I.2.1 Diatomite

Dans cette étude la diatomite naturelle utilisée provient du gisement de Sig, dans l'ouest de l'Algérie. La fraction retenue après broyage et tamisage, est comprise entre 40 et 60 µm. Cet échantillon est nommé tout au long de cette étude DN (Diatomite Naturelle).

### I.2.2 Charbon à base de Diatomite

Le D-(+)-glucose est utilisé comme apport organique sur la diatomite naturelle pour la préparation des différents matériaux (charbons).

Ces matériaux sont obtenus par un mélange d'un sucre (D-(+)-glucose) à la diatomite naturelle. Après imprégnation à sec dans un mortier, une petite quantité d'eau est rajouté pour former un gâteau, qui est séché à l'étuve à 60°C le composé ainsi obtenu sera nommé DNS, une partie de ce produit subira un traitement physique pour aboutir au DNS-t et l'autre partie subira successivement deux traitements à savoir physique suivi du chimique pour élaborer le DNS-tc.

- **Traitement physique :** le mélange est porté dans un four à 850°C avec une vitesse de chauffe contrôlée (15°C par minute).
- **Traitement chimique :** le mélange subit une attaque chimique par un acide dans un ballon à reflux pendant 6h.

Le matériau est lavé abondamment à l'eau puis sécher à 105°C après broyage et tamisage il est stocké dans un dessiccateur pour éviter la contamination de sa surface.

### 1.2.3 Diatomite traitée

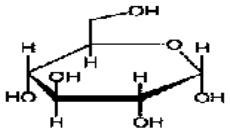
Pour le traitement de la diatomite (DN), les mêmes protocoles que pour les matériaux carbonés ont été suivis :

- DNt : diatomite naturelle (DN) traitée thermiquement ;
- DN-tc : diatomite naturelle (DN) traitée thermiquement puis chimiquement.

### 1. 3 D-(+)-glucose utilisé

La formule, la structure, la masse molaire ainsi que la marque de D-(+)-glucose utilisés sont données dans le tableau 9.

**Tableau 9 :** Caractéristiques de D-(+)-Glucose utilisé.

| Formule | Structure | Masse molaire (g /mol) | Marque |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{12}O_6$ |  | 180,16 | Sigma |

### I.4 Application à la rétention de bleu de méthylène

#### I.4.1 Adsorption statique

Des expériences d'adsorption du bleu de méthylène en régime statique ont été effectuées sur la diatomite et les diatomites traitées. La solution contenant le bleu de méthylène est agitée en présence de l'adsorbant.

La vitesse d'agitation pour l'ensemble des manipulations a été fixée à 120 oscillations/mn, et une durée de contact de 24h.

#### I.4.2 Cinétique d'adsorption

Les analyses sont menés en fonction du temps ; pour déterminer le temps nécessaire à la saturation (temps d'équilibre). Nous déposant de dix flacons de 100ml. Dans chaque flacon, sont versés une quantité de 0,4g du matériau adsorbant et 50ml de la solution de l'ion métallique. Le tout est placé dans l'agitateur à température fixe de 298K et à pH 5,6. Nous filtrons au moment voulu le mélange pour être ensuite analysé.

#### I.4.3 Isotherme d'adsorption

Une masse de 0,4g est introduite dans une série de flacons contenant des solutions à différentes concentrations à savoir 2, 5, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150 ppm et parfois 200ppm à pH de la solution. Cette série de flacons est laissée sous agitation pendant le temps d'équilibre (déterminé à partir des courbes cinétiques) nous récupérons aussitôt le filtrat que nous analyserons pour avoir la concentration à l'équilibre.

### I.4.4 Dosage de la concentration résiduelle

L'appareil utilisé pour le dosage du bleu de méthylène est un spectrophotomètre UV (Cary 50, probe).

- **Principe de dosage**

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.
Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

Les concentrations des solutions du bleu de méthylène ont été analysées en mesurant son absorbance à 664nm.

## I.5 Validation des modèles de la cinétique d'adsorption

En plus du coefficient de corrélation qui est un très bon indicateur de l'efficacité d'un modèle à représenter le phénomène d'adsorption, des calculs d'erreurs NSD (Normalized Standard Deviation) et ARE (Average Relative Error) ont été fait afin d'estimer la précision de la quantité adsorbée à l'équilibre. Ces erreurs sont calculées comme suit :

$$NSD = 100 * \sqrt{\frac{1}{N-1} * \sum_{i=1}^{N} \left[\left(\frac{Q_{exp}-Q_{cal}}{Q_{exp}}\right)\right]_i^2} \quad \text{.....(2)}$$

et

$$ARE = \frac{100}{N} * \sum_{i=1}^{N} \left|\frac{Q_{exp}-Q_{cal}}{Q_{exp}}\right|_i \quad \text{.....(3)}$$

Où :

- $\mathbf{Q_{exp}}$, $\mathbf{Q_t}$ : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ;
- **N** : Le nombre de mesures effectuées ;
- **P** : Le nombre de paramètres du modèle de régression.

Plus ces erreurs sont petites, plus l'estimation des quantités adsorbées à l'équilibre (qe) est précise ((Kumar *et al.*, 2008 *in* Behnamfard, 2009).

### I.6 Validation des modèles des isothermes d'adsorption

L'applicabilité d'un modèle d'isotherme pour décrire le processus d'adsorption, comme les modèles cinétiques a été déterminée selon le coefficient de corrélation $R^2$ et des calculs d'erreurs MPSD (Marquardt's perscent standard deviation) et l'HYBRID (Hybrid error function). Ces erreurs ont été calculées comme suit :

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N-P} * \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{Q_{exp}-Q_{cal}}{Q_{exp}}\right)^2} \quad \text{.....(4)}$$

et

$$HYBRID = \frac{100}{(N-P)} * \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{(Q_{exp}-Q_{cal})^2}{Q_{axp}}\right] \quad \text{.....(5)}$$

Où *:*

- **$Q_{exp}$, $Q_{cal}$** : Représentent respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre obtenue à partir des expériences en batch et calculée à partir du modèle utilisé (mg/g) ;
- **N** : Le nombre de mesures effectuées ;

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

## II Traitement des données

Les tests de l'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques de chaque matériau vis-à-vis du bleu de méthylène. Ils concernent, l'étude des cinétiques et des isothermes d'adsorption.

### II.1 Etude cinétique

#### II.1.1 Cinétique d'adsorption

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses des réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, des modèles cinétiques ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales et de modéliser le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants.

Les résultats issus des différentes expériences sont représentés dans la figure ci-dessous (figure 3).

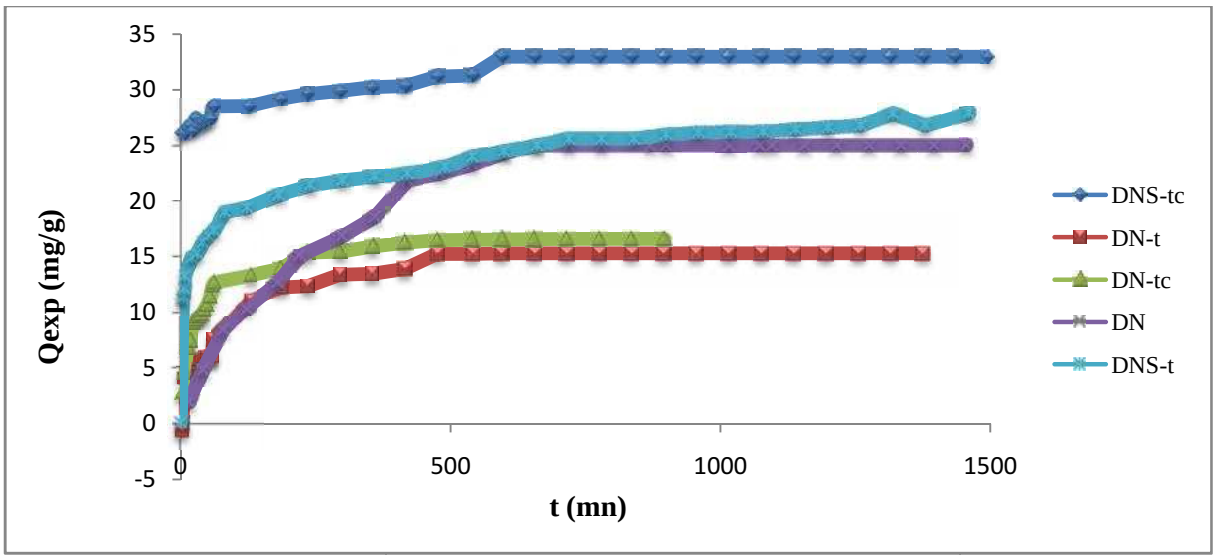



**Figure 3 :** Cinétiques expérimentales d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents matériaux

Les courbes obtenues présentent les mêmes allures et montrent deux phases dans le processus d'adsorption. La première, est caractérisée par une forte adsorption de bleu de méthylène lors des premiers temps de contact, pour atteindre un palier pratiquement horizontal. Ce plateau représente la deuxième phase où l'adsorption du soluté est maximale.

Cette évolution peut être expliquée par l'existence d'une première étape d'adsorption du bleu de méthylène sur des sites facilement accessibles suivie d'une diffusion moléculaire de celui-ci vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés (Dinçer et al., 2007 ; Yaneva et al., 2006 ; Belkacem et al., 2009 in Bensalem, 2010).

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption varie d'un matériau à un autre.

Si on compare la capacité d'adsorption des matériaux nous constatons que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène suit l'évolution suivante :

$$DNS_{-tc} > DNS_{-t} > DN > DN_{-tc} > DN_{-t}$$

### II.1.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour la modélisation de cette étude cinétique, plusieurs modèles ont été testés afin de décrire les phénomènes d'adsorption de bleu de méthylène sur les différents matériaux.

L'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant d'une part sur les coefficients de corrélations $R^2$ (plus il est

proche de « 1 » plus le modèle est convenable) et d'autre part sur le calcul des erreurs (DNS et ARE).

Les valeurs des coefficients de corrélations ainsi que celles des erreurs sont représentées dans les tableaux en annexe 2. Le tracé des courbes de linéarisation est représenté dans l'annexe 1.

- **DN** et **DN-tc** : D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le modèle Puissance fractionnaire et le modèle d'Elovich sont les plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de bleu de méthylène par, respectivement, la DN et DN-tc puisque les erreurs obtenues sont minimes pour ces derniers (Figure 4) et les valeurs calculées de ces modèles sont très proche de celles déterminées expérimentalement (Behnamfard et Salarirad, 2009) (figure 5 et 6), malgré les coefficients du corrélation les plus proches de « 1 » (Errais et al., 2011) (figure 7) pour le modèle Pseudo-2$^{ème}$ ordre type I.

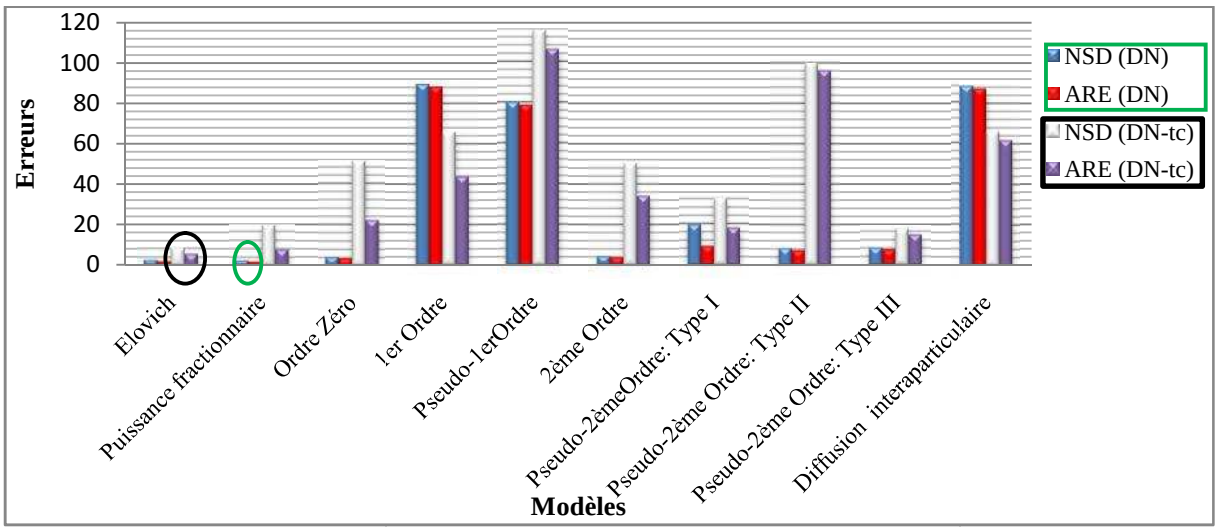



**Figure 4 :** Histogramme des erreurs des modèles cinétiques sur DN et DN-tc

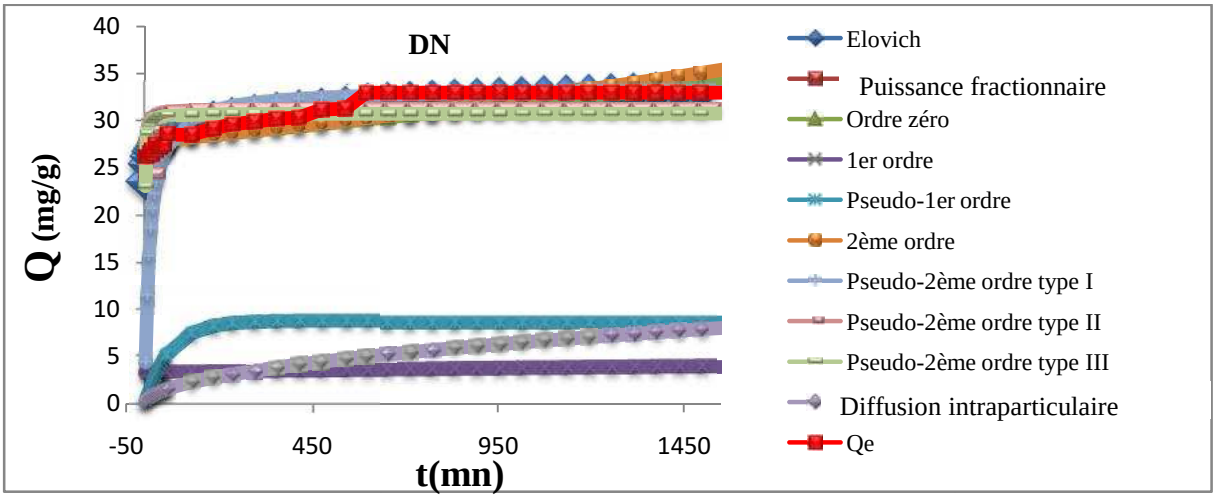



**Figure 5 :** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la diatomite naturelle

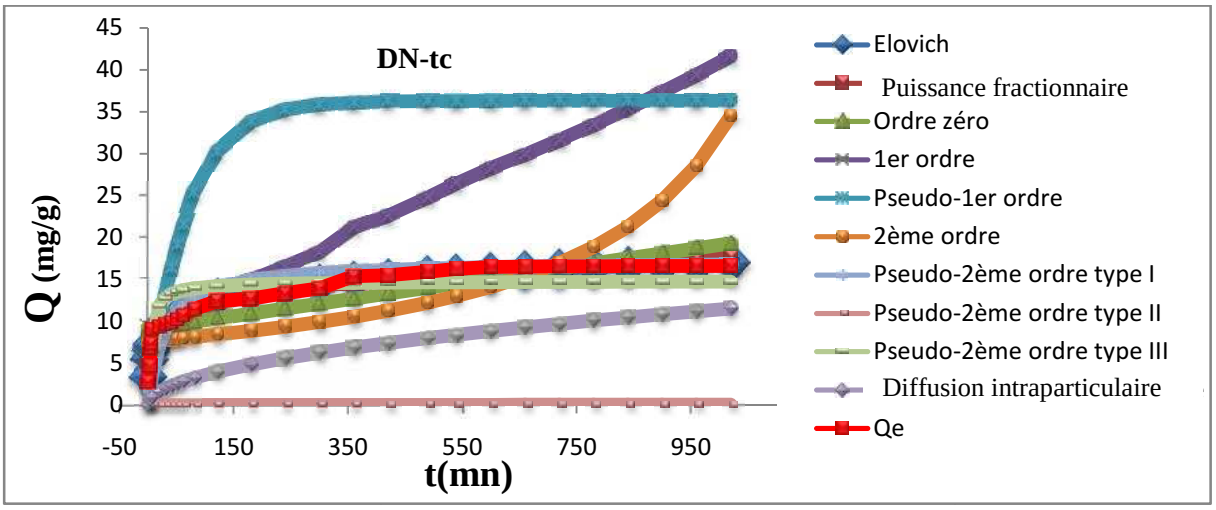



**Figure 6 :** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la DN-tc

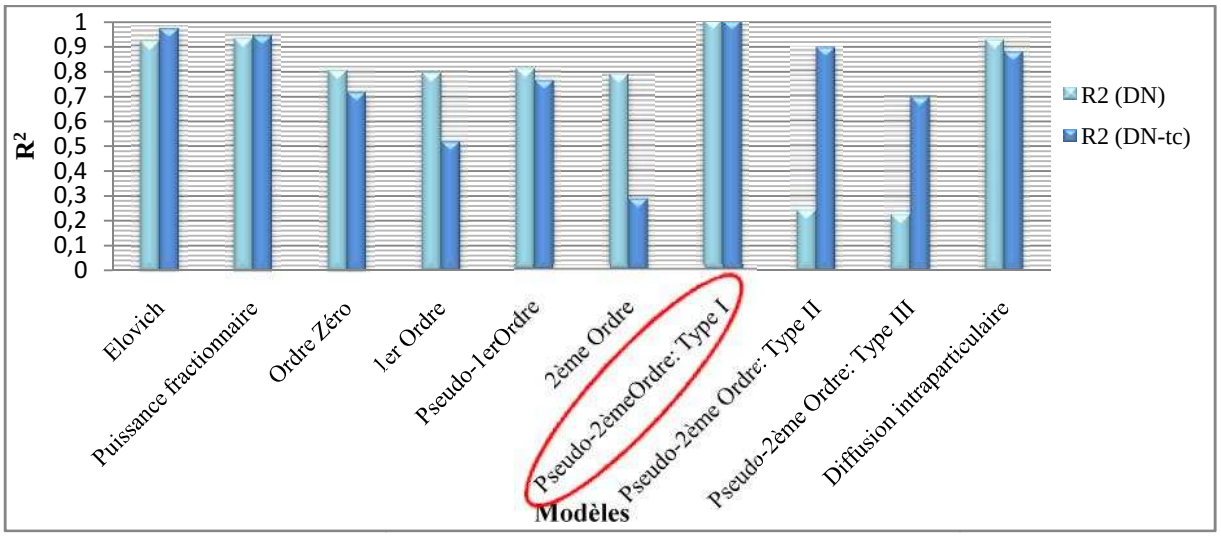



**Figure 7 :** Histogramme des coefficients de corrélation du DN et DN-tc

- **DN-t** : le coefficient de corrélation est proche de « 1 » pour le modèle Puissance fractionnaire (figure 8) et les erreurs sont faibles pour le modèle Pseudo-2$^{ème}$ ordre type I (figure 9), et la modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle puissance fractionnaire (figure 10).

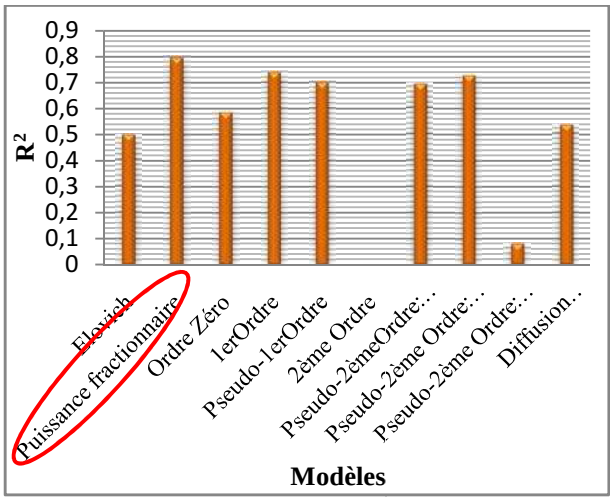



**Figure 8 :** Histogramme des coefficients de corrélation des modèles cinétique sur DN-t

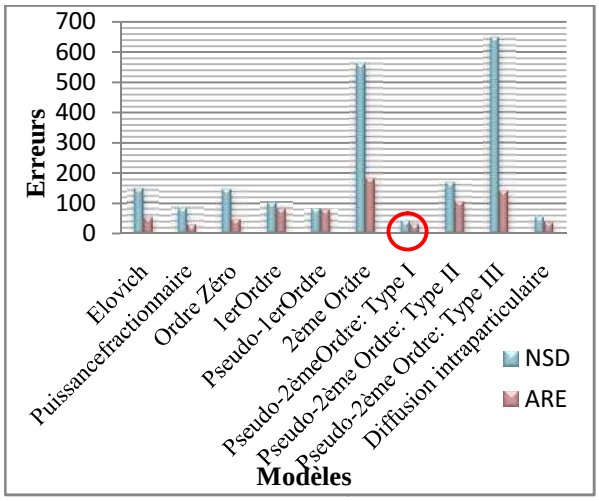



**Figure 9 :** Histogramme des erreurs des modèles cinétiques sur DN-t

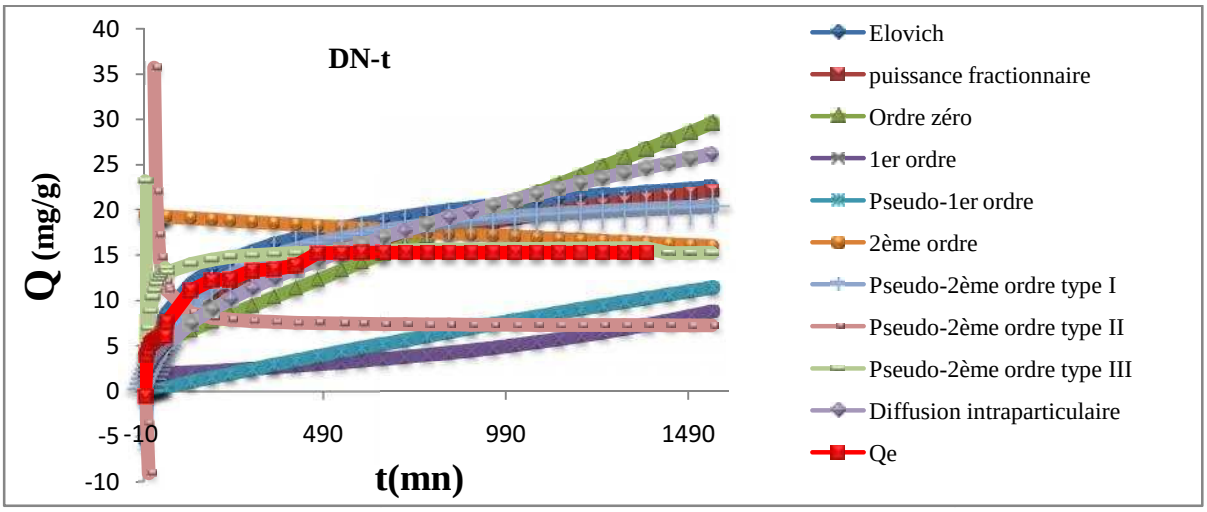



**Figure 10 :** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la DN-t

- Les charbons **DNS-t** et **DNS-tc** sont représentés respectivement par les modèles Pseudo-2$^{ème}$ ordre type II et Puissance fractionnelle avec des erreurs (NSD et ARE) faibles (figure 11) et des $R^2$ proches de « 1 » (figure 12) et la concordance des résultats expérimentaux le confirme (figures 13 et 14).

Le modèle de Pseudo-2$^{ème}$ ordre suggère la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible, alors que le modèle puissance fractionnaire suggère une adsorption multiple par voie chimio-sorption.

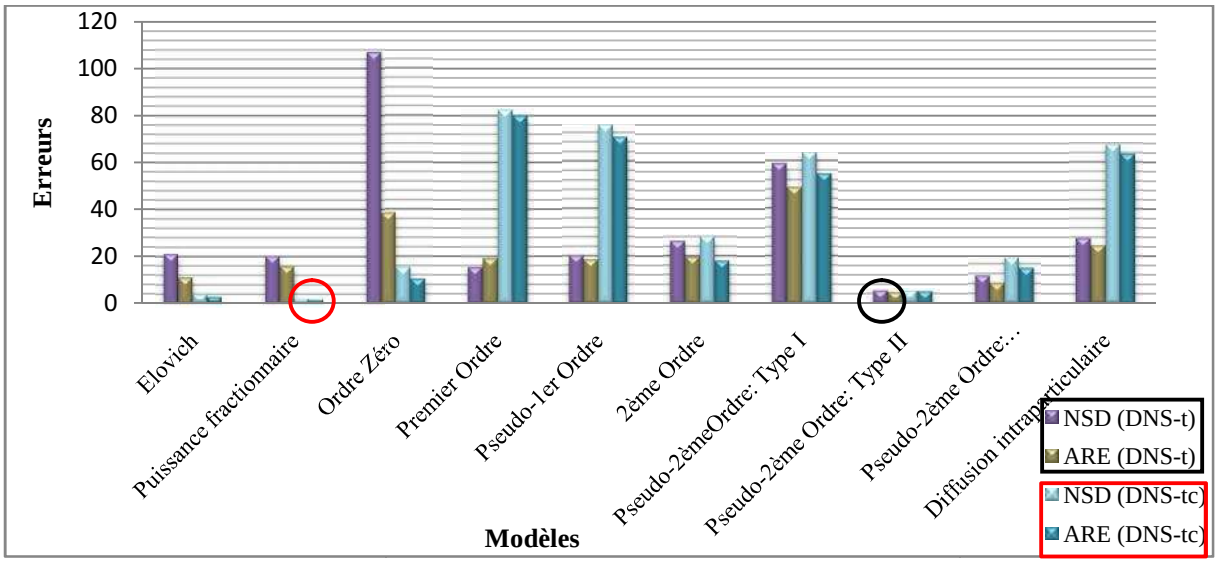



**Figure 11 :** Histogramme des erreurs des modèles cinétiques sur la DNS-t et DNS-tc

**Figure 12 :** Histogramme des coefficients de corrélation des modèles cinétiques sur DNS-t et DNS-tc

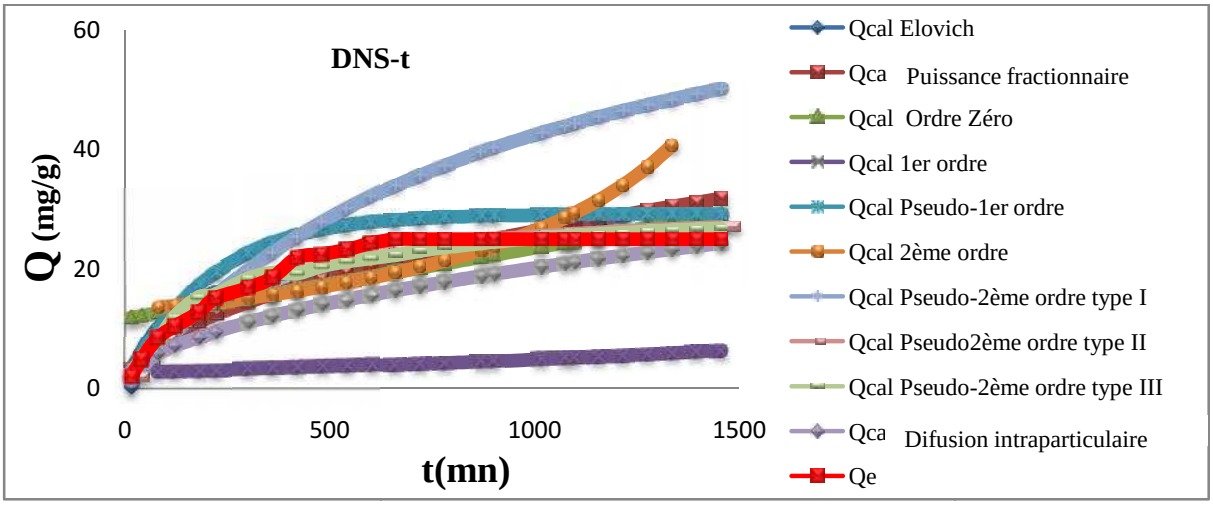



**Figure 13 :** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la DNS-t

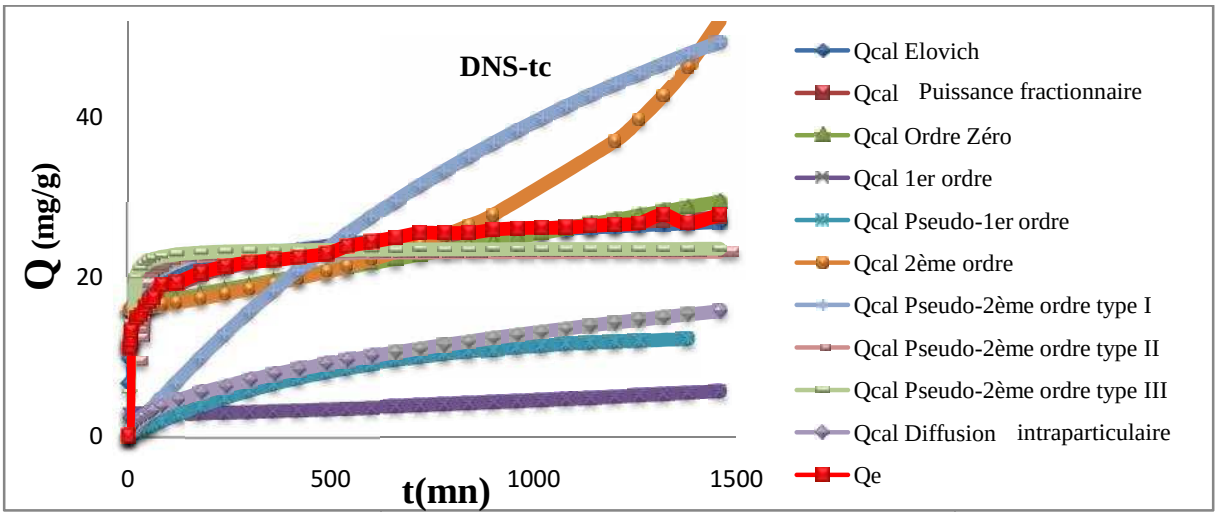



**Figure 14 :** Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur la DNS-tc

## II. 2 Etude des isothermes d'adsorption

### II.2.1 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption ; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents matériaux, ont été étudiées à la température ambiante à 25°C.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les différents matériaux sont représentés dans la figure ci-dessous (figure 15).

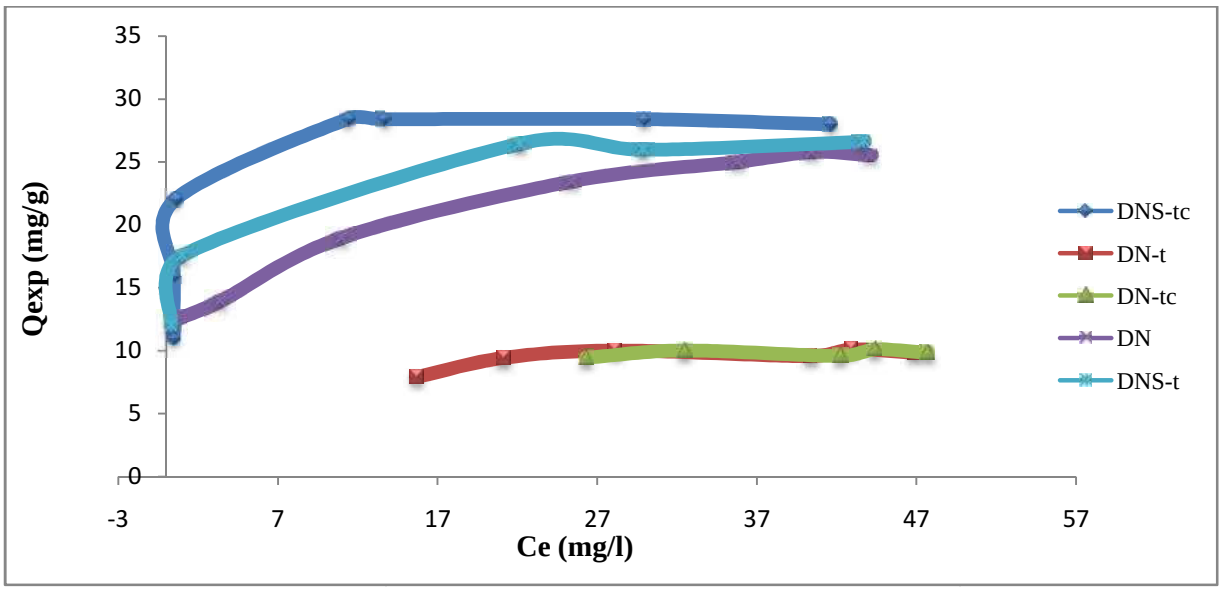



**Figure 15 :** Isothermes expérimentaux

Nous constatons que la capacité d'adsorption du DNS-tc > DNS-t > DN > DN-tc > DN-t, comme il est déjà constaté dans l'étude cinétique. Cette différence est liée à la texture poreuse de chaque matériau.

### II.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire ces isothermes.

La détermination du modèle qui représente et décrit le mieux le type d'isotherme d'adsorption est faite en se basant d'une part sur les coefficients de détermination ($R^2$) et d'autre part sur le calcul d'erreur MPSD et l'HYBRID. Les résultats sont considérés convenables pour décrire le processus d'adsorption pour des $R^2$ les plus proches de « 1 » et pour des MPSD et des HYBRID les plus faibles possible.

Les valeurs des coefficients de corrélation ainsi que les valeurs des calculs d'erreurs sont représentées dans des tableaux en annexe 3.

- L'application de différents modèles sur la diatomite naturelle donne un coefficient de corrélation très proche de « 1 » (0,999) pour le modèle de Langmuir type I (figure 16) et des faibles erreurs pour le modèle de Langmuir type II (figure 17), en outre, les valeurs de Qcal sont plus proche des valeurs expérimentales pour le modèle de Langmuir type I (figure 18), donc la DN est représentée par ce dernier.

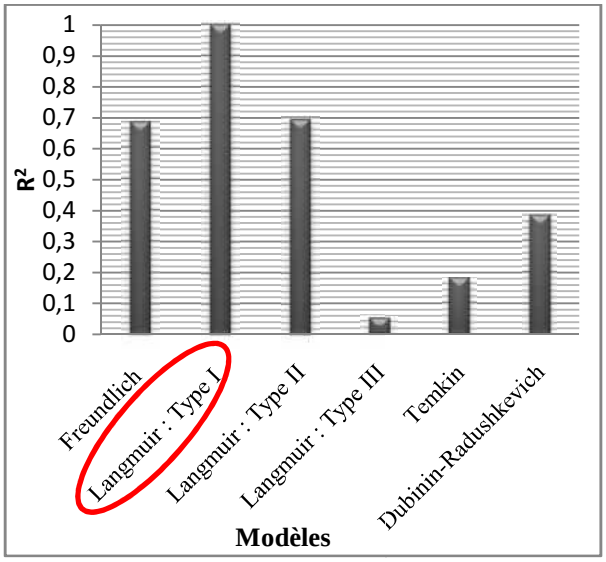



**Figure 16 :** Histogramme des coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption sur la DN

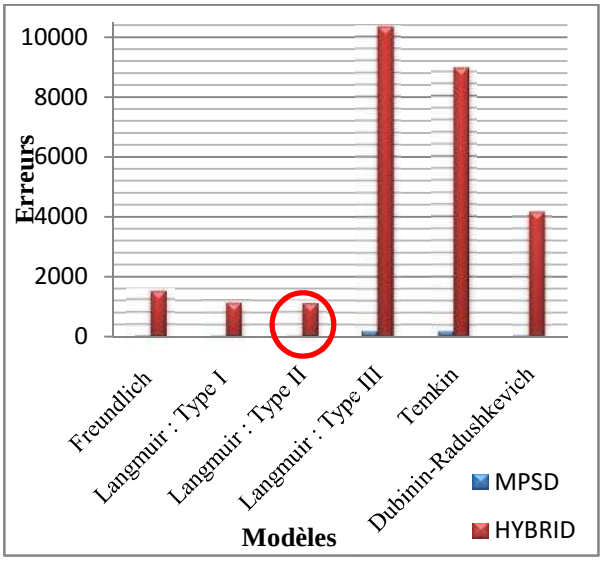



**Figure 17 :** Histogramme des erreurs des isothermes d'adsorption sur DN

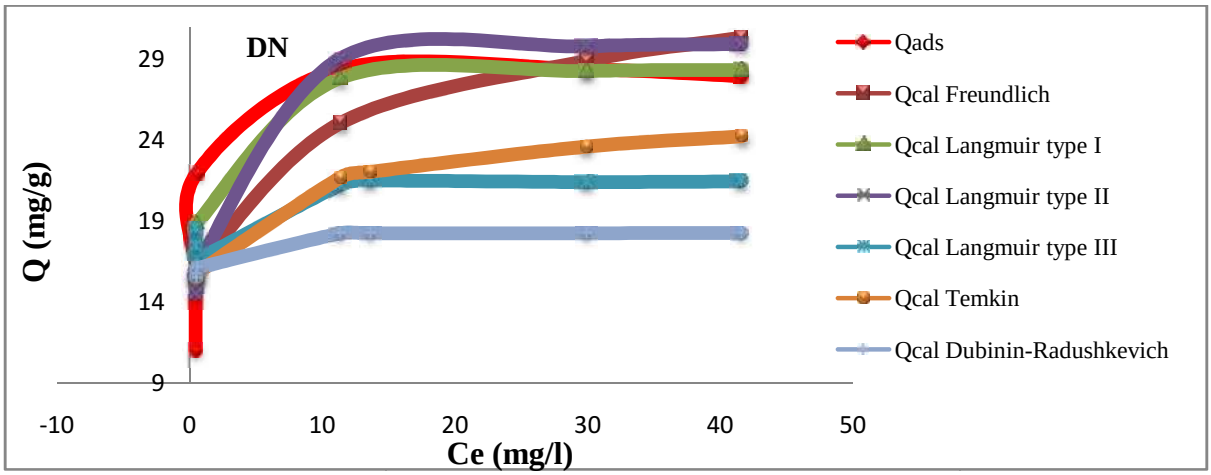



**Figure 18 :** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la DN

- Les valeurs estimées de Qcal par l'application du modèle de Dubinin-Radushkevich sur la DN-t et DN-tc sont très proches des valeurs expérimentales (figures 19 et 20), les coefficients de corrélation les plus élevés (0,834 et 0,994 respectivement) (Figure 21) et les faibles erreurs (figure 22) montrent que ce modèle représente mieux les données expérimentales ;

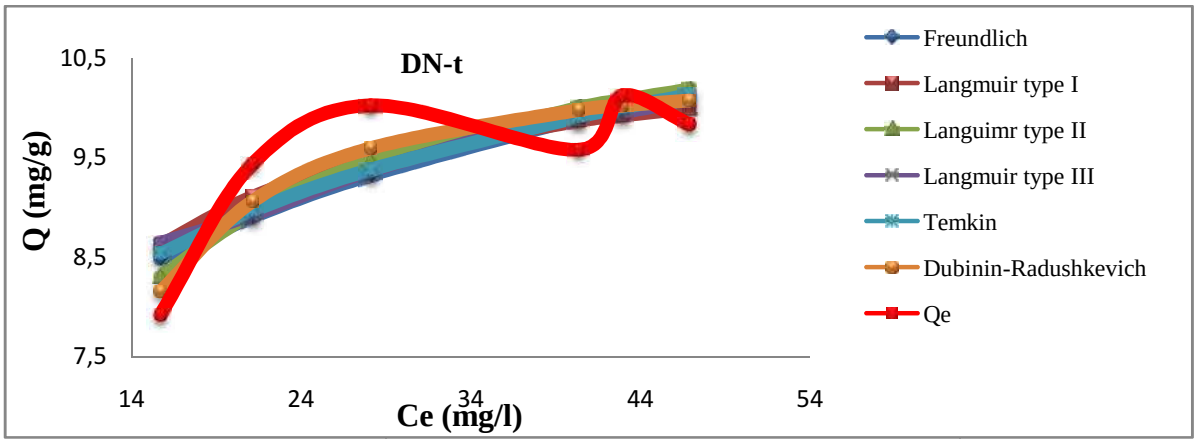



**Figure 19 :** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la DN-t

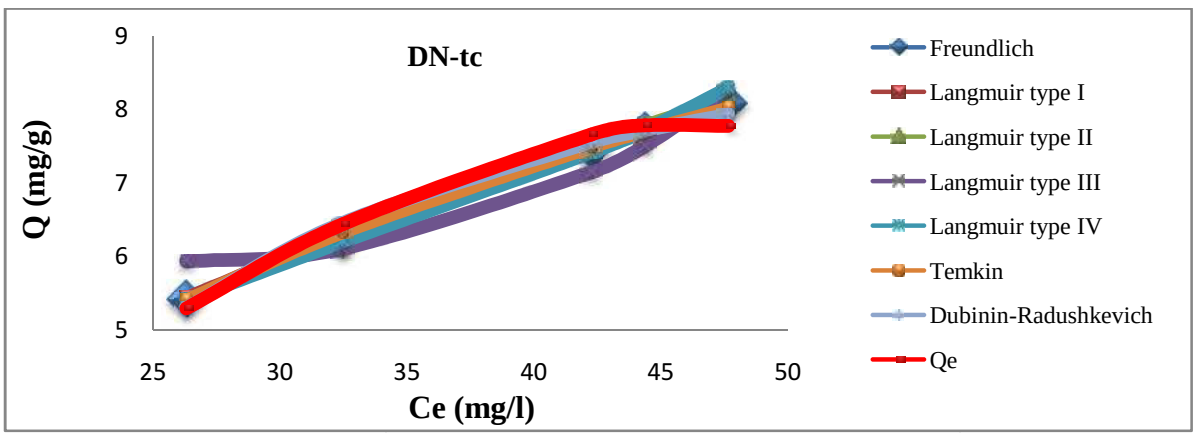



**Figure 20 :** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la DN-tc

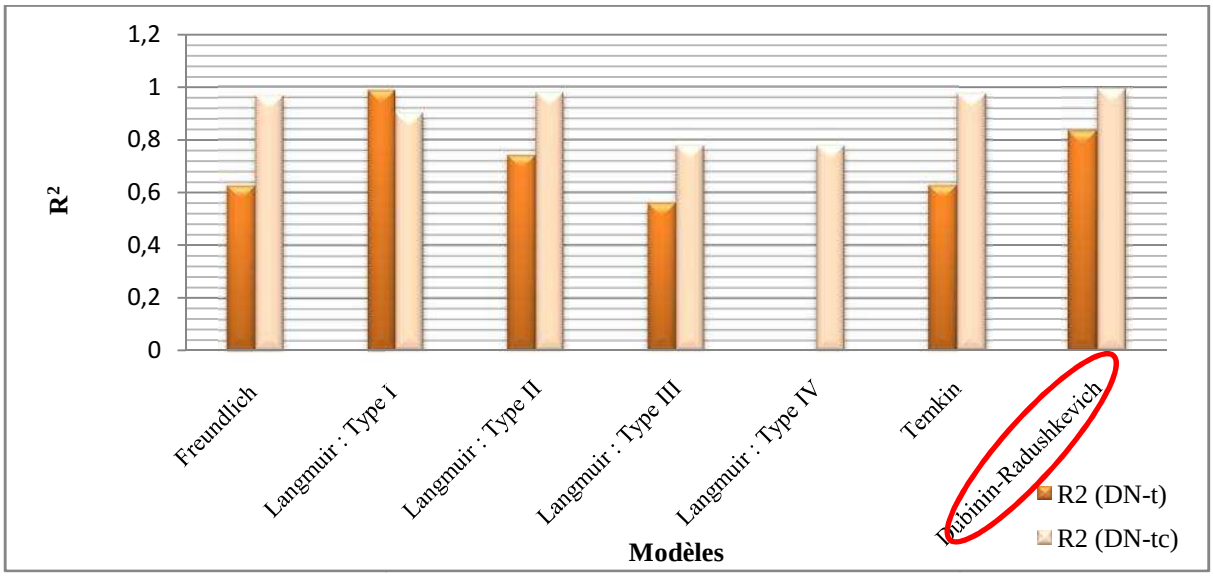



**Figure 21 :** Histogramme des coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption sur DN-t et DN-tc

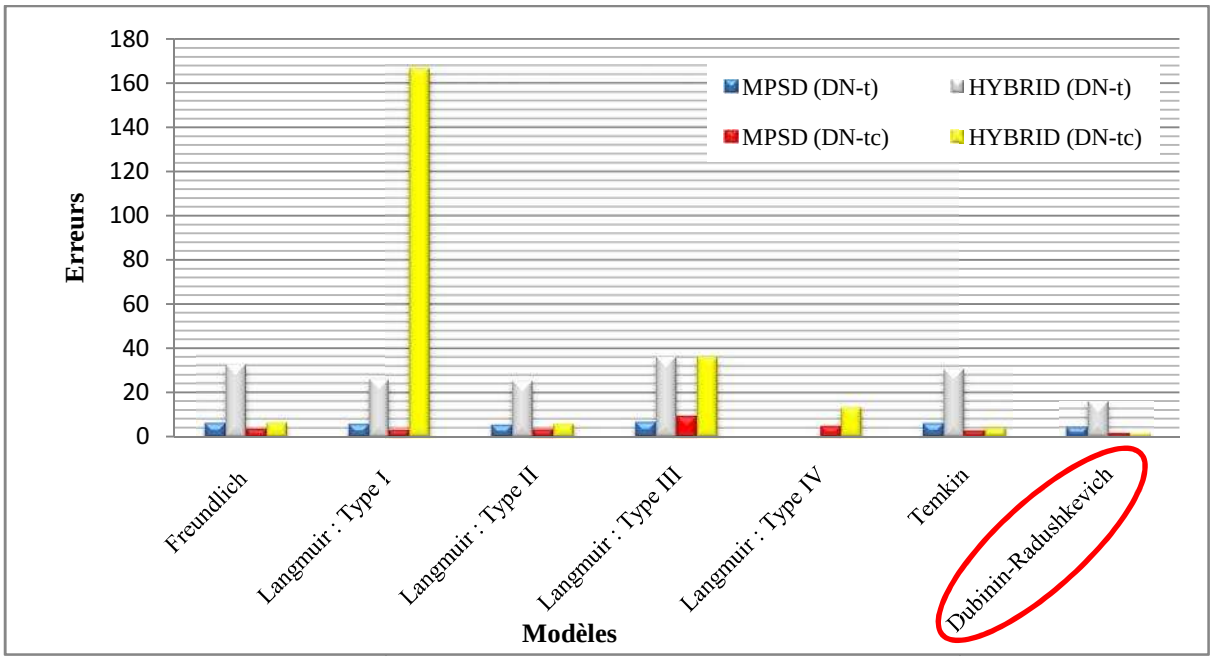



**Figure 22 :** Histogramme des erreurs des isothermes d'adsorption sur DN-t et DN-tc

- DNS-t et DNS-tc : Les coefficients de corrélation sont proches de « 1 » pour le modèle Langmuir type I pour chacun des matériaux (figure 23) alors que les erreurs de DNS-t sont minimes pour les modèles de Freundlich (figure 24). Donc de la concordance des valeurs expérimentales les deux matériaux sont représentés respectivement par les modèles Freundlich, qui suggère une adsorption en multicouche avec des sites énergétiquement hétérogènes, et Langmuir type I, qui traduit une adsorption en monocouche avec des sites homogènes (figures 25 et 26).

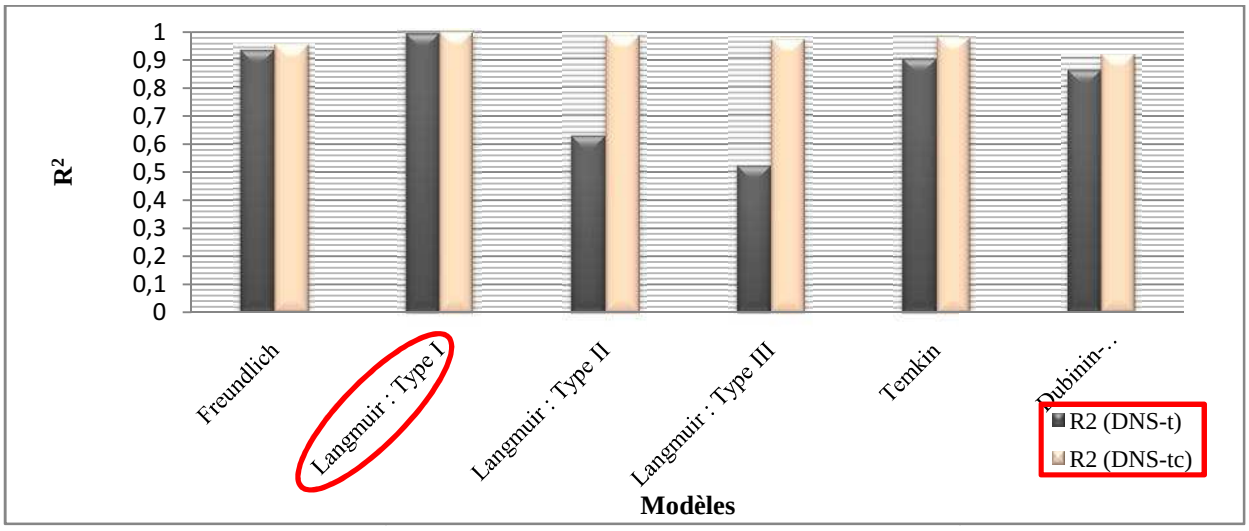



**Figure 23 :** Histogramme de coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption sur DNS-t et DNS-tc

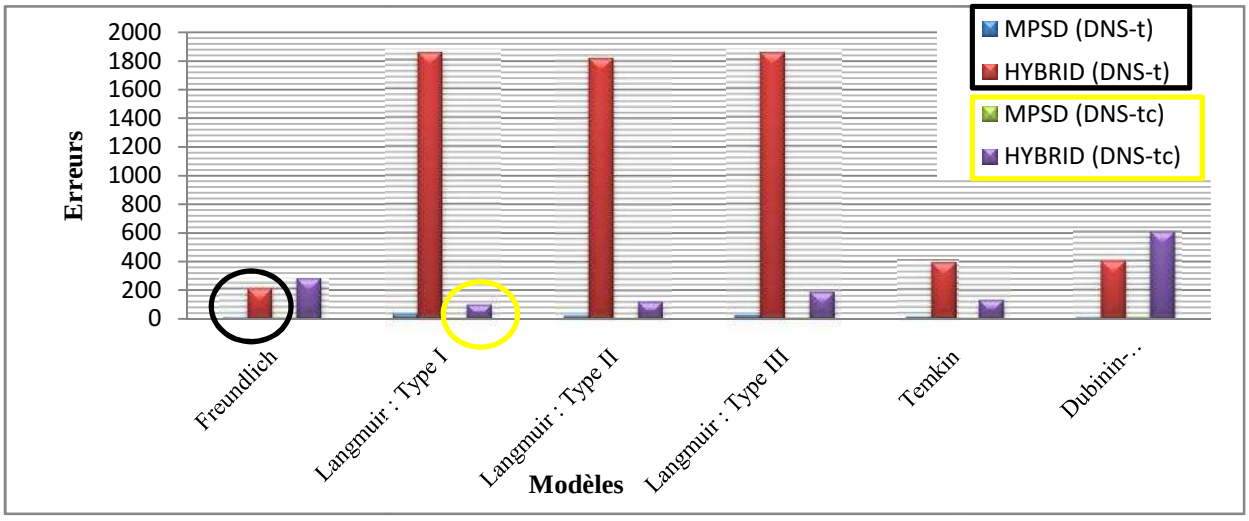



**Figure 24 :** Histogramme des erreurs des isothermes d'adsorption sur DNS-t et DNS-tc

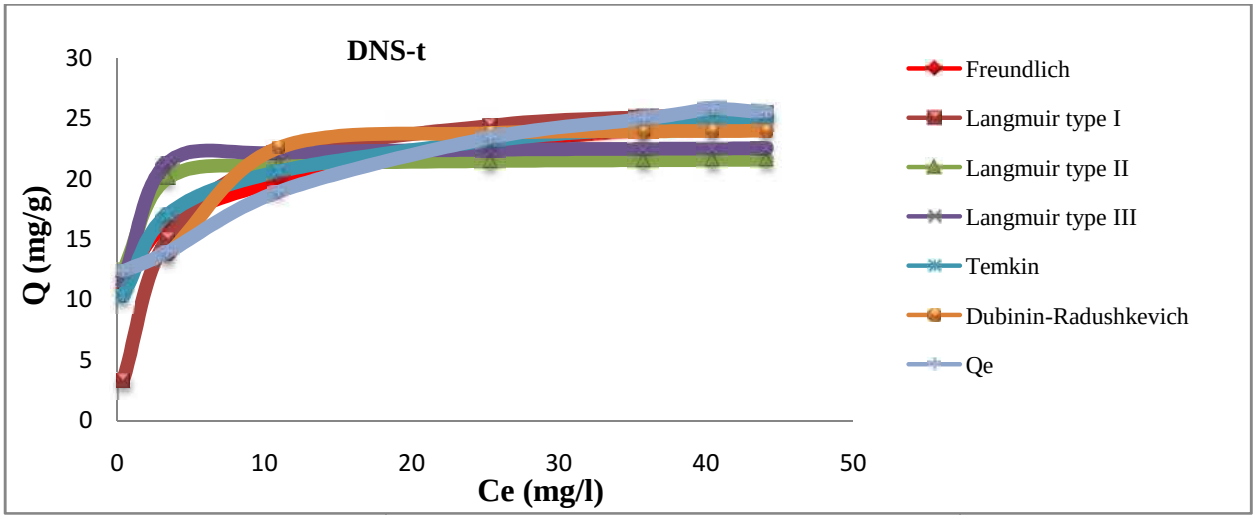



**Figure 25 :** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la DNS-t

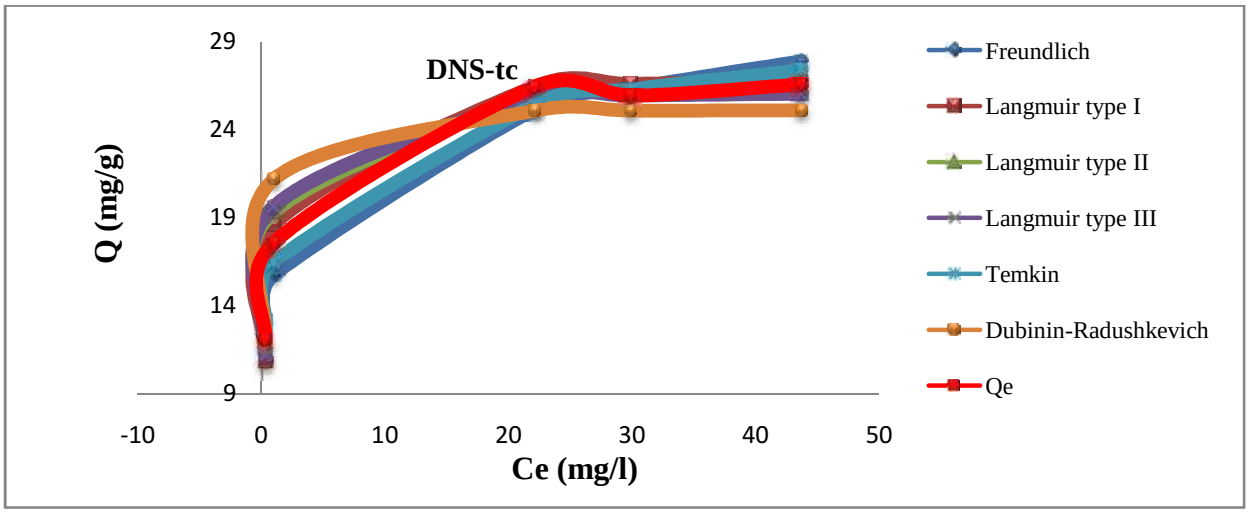



**Figure 26 :** Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la DNS-tc

# *Conclusion*

Cette étude avait pour objet l'élimination d'un colorant cationique (bleu de méthylène) présent dans les effluents d'industrie du textile et de la tannerie, par les procédés d'adsorption, sur une diatomite naturelle (DN) ou traitée (DN-t et DN-tc) et sur des charbons (DNS-t et DNS-tc) à base d'une diatomite Algérienne de la région de Sig (Algérie).

Ainsi pour évaluer le pouvoir adsorbant de ces matériaux la présente étude s'est basée sur des résultats d'une série d'expériences, visant l'étude des cinétiques et des isothermes d'adsorption, effectuer par M$^{me}$ Khelifa pour la réalisation de la modélisation en utilisant onze modèles cinétiques à savoir Elovich, Puissance fractionnaire, Ordre zéro, 1$^{er}$ ordre, Pseudo-1$^{er}$ ordre, 2$^{ème}$ ordre, Pseudo-2$^{ème}$ ordre type I, Pseudo-2$^{ème}$ ordre type II, Pseudo-1$^{er}$ ordre type III, Pseudo-2$^{ème}$ ordre type IV et Diffusion intraparticuaire et sept autres d'isotherme d'adsorption à savoir Freundlich, Langmuir type I, Langmuir type II, Langmuir type II Langmuir type IV, Temkin et Dubinin-Radushkevich ont été testés et pour vérifier la fiabilité de la modélisation deux fonctions d'erreurs ont été calculer.

La représentation graphique de la cinétique et des isothermes d'adsorption sur les différents matériaux et leurs modélisations, ainsi que le calcul des coefficients de corrélation et les calculs d'erreurs nous permettent de conclure ce travail en quelques points essentiels :

- La carbonisation de la surface de la diatomite par dépôt d'une couche en charbon activé in situ dans des conditions particulières a améliorer son pouvoir adsorbant ;
- Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption varie d'un matériau à un autre.
- La capacité d'adsorption de DNS-tc > DNS-t > DN > DN-tc > DN-t.
- Le modèle Puissance fractionnaire représente mieux la cinétique pour la DN, DN-t et DNS-tc avec des coefficients de corrélation proches de 1 et des erreurs faibles, cela montre une bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle ; tandis que, pour la DN-tc et DNS-t c'est les modèles d'Elovich et de Pseudo-2$^{ème}$ ordre qui représentent, respectivement, les données expérimentales de chaque matériau.
- Concernant l'étude de la modélisation des isothermes, le modèle qui représente le mieux l'adsorption de la DN et DNS-tc est celui de Langmuir type I, en regard du R2 et des calculs d'erreurs, ce qui nous laisse penser qu'il s'agit d'une adsorption en monocouche et les sites d'adsorption énergétiquement homogènes. Alors que dans le cas du DN-t et DN-tc c'est le modèle de Dubinin-Radushkevich qui suggère que la

quantité adsorbée de n'importe quelle concentration de l'adsorbat est une fonction gaussienne du potentiel de polanyi. La modélisation des isothermes d'adsorption du DNS-t est représentée par le modèle de Freundlich.

# *Bibliographie*

**Albariji S, Alamine M., Kabli H., Lacherai A., El Bourine A. 2006.** Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels, C. R. chimie, Vol.9, pp.1314-1321.

**Alison Flood, 1967**. « The solid-gas Interface », Marcel Dekker Inc, New York**,** 1.

**Behnamfard, A. Salariad, M.M. (2009).** Equilibrium and kinetic Studies on free cyanid adsorption from aqueous solution by actived carbon. Journal of Hazardous Materials. pub: 10.1016/.04.124.

**Belkacem** et **al., 2009**. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, Comptes Rendus Chimie Volume 12, Issues 6-7, June-July, Page 762-771.

**Bensalem, S. (2010).** Elimination du plomb sur des diatomées fossiles. Thèse de magister. ENSSMAL

**Calvet R., 2003**. Le sol, proprieties et fonctionss. Tome I : constitution et structure, phénomène aux interfaces. Editions France agricole. France.

**Calvert R**. **1930.** Diatomaceous earth. [éd] the chemical catalog company inc.

**Clarck A., 1970**. « The theory of adsorption and catalysis », Academic Press Inc.

**Cookson, J.T. 1978**. Adsorption Mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated Carbon. Carbon adsorption Handbook. Ann Arbor Science. USA.

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

**Dinçer A R** et **al, 2007**. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyetuffs from aqueous solution Journal of Hazardous Materials 141, p. 529.

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

**Edeline F., 1998. L'epuration physic-chimique, théorie et technnologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège.**

**El Nemr A.**, **2009**. Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: kinetic and isotherm studies, J. Hazard. Mater. 161 132–141.

**Errais, E. 2011.** Réactivité de surface d'Argiles naturelles étude de l'adsorption de colorant anionique, Thèse Doctorat. Université de Strasbourg.

**Febrianto J.**, **Kosasih A.N.**, **Sunarso J.**, **Ju Y., Indraswati N.**, **Ismadji S.**, **2009.** Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, J. Hazard. Mater. 162 616–645.

**Gupta, S., Bhattacharya, P. K., Pamulapati, J., Mourou, G. 1991.** Optical properties of high quality InGaAs/InAIAs multiple quantum wells. Journal of Applied Physics 69 (5): pp.3219-3225.

**Hamdi B.** et **Kessaissia Z., 1996.** Préparation des supports de catalyseure a partir d'un kieselgur algerien, IVème colloque Franco-magrébin sur la catalyse, Lille, juin.

**Hamdi**, **B. 1998.** Thèse de doctorat d'état « étude physico chimique de la diatomite algérienne » USTHB.

**Hamdi, B., Kessaissia, Z., Donnet, J.B., Wang, T.K. (1998).** Analytical study of physic-chimical, textural and structural of Kieselguhr. Analusis Journal, 26: 8-12.

**Hamdi B. 2010.** « Study of the possibility to use of diatomaceous earth in the thermal insulation».

**Hameed B.H., Rahman A.A**., **(2008)**, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, J. Hazard. Mater. 160 576–581.

**Han R.**, **Zhang J.**, **Han P.**, **Wang Y.**, **Zhao Z.**, **Tang M.**, **2009.** Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, Chem. Eng. J. 145 496–504.

**Ho. Y. S.** et **McKay, G. 1999.** Pseudo second-order model for sorption process. Process. Biochem., 34, pp. 45 1-465

**James A.T. et Martin J.**, **Biochem. J., 1952**, 50, 679-686

**Kacha S., Ouali M.S. et El.Malah S. 1997.** Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. Rev. Sci. Eau, Vol. 2, pp. 233-248.

**Kannan N.** et **Sundaram M. M. 2001.** Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study Dyes and Pigments 51. pp. 25-40.

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

**Kumar K. Vasanth, Porkodi K., Rocha F., (2008)** Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: comparison of various error functions, J. Hazard. Mater. 151 794–804.

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

**Lagergren, S., Sevenska, B. K. 1898.** Ventempskapakahandl. Vol. 24.

**Li K.**, **Zheng Z.**, **Huang X.**, **Zhao G.**, **Feng J.**, **Zhang J.**, **2009.** Equilibrium, kinetic, thermodynamic studies on the adsorption of 2-nitroaniline onto activated carbon prepared from cotton stalk fibre, J. Hazard. Mater. 166 213–220

**Matson J. S., Mark H. B. 1971.** Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, Inc. New York.

**McKay G**. **1996**. « Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters ». Industrial Pollutants. CRPress.

**Mellah A.**, **Chegrouche S., Setti Inter L., Miner J.** Proc., **1994**, 41, 295-303

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

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

**Sari A.**, **Mendil D.**, **Tuzen M.**, **Soylak M.**, **2009.** Biosorption of palladium (II) from aqueous solution by moss (Racomitrium lanuginosum) biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, J. Hazard. Mater. 162 874–879.

**Stoeckli H. F. 1990.** Carbon, 28, pp 1-6,

**SUN Lian-Ming**, **Francis Meunier**, Techniques de l'ingénieur, traité génie des procédés; « adsorption, aspect théorique » j 2730.

**Tahiri S., Messaoudi A., Alibizane A., Azzi M., Bouhria M., Alami Younsi S.,** et **Mabour J. 2003**. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorptionon chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry, Water Qual. Res., vol. 38, n°.2, Paris, pp. 393-411.

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

**Tchobanoglous G., Burton F., Stensel H. D., 2002.** Wastewater Engineering: Treatment and Reuse Matcalf Eddy, Inc. fourth edition; 1848 page.

**Ubago-Perez R., Carrasco-Marin F., Fairen-Jimenez D., Moreno-Castilla, 2006.** Granular C. and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 92, pp. 64-70.

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

**Yaneva z** et **al, 2006**. Comparative modeling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions Journal of Colloid and Interface Science 293, p. 303.

# *Annexes*

## Annexe 1

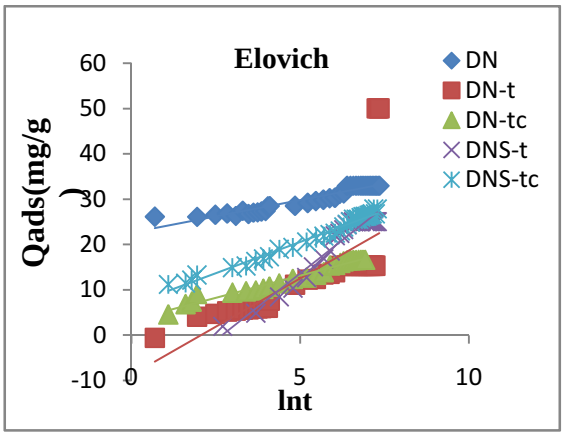



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation d'Elovich pour la cinétique d'adsorption de BM sur tous les matériaux

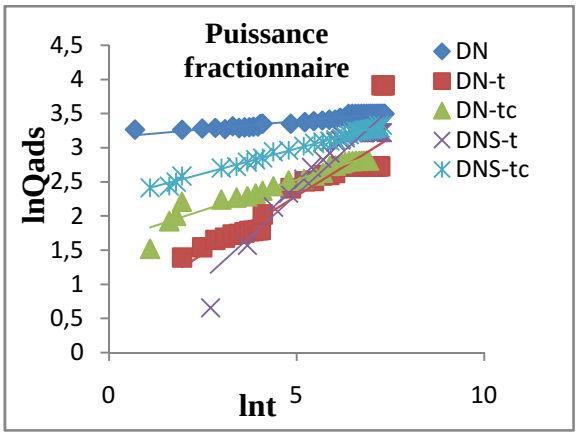



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation de puissance fractionnaire pour la cinétique d'adsorption de BM sur tous les matériaux

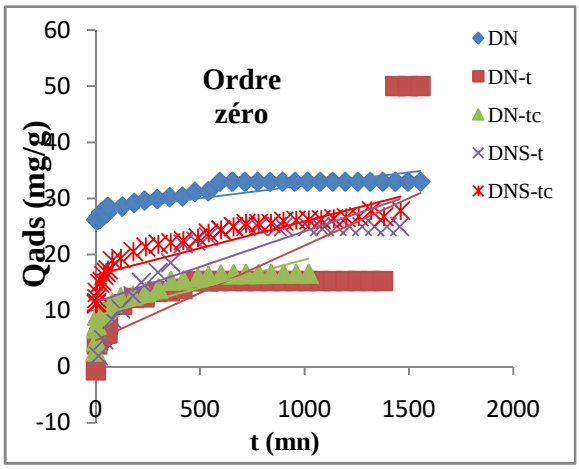



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation d'ordre zéro pour la cinétique d'adsorption de BM sur tous les matériaux

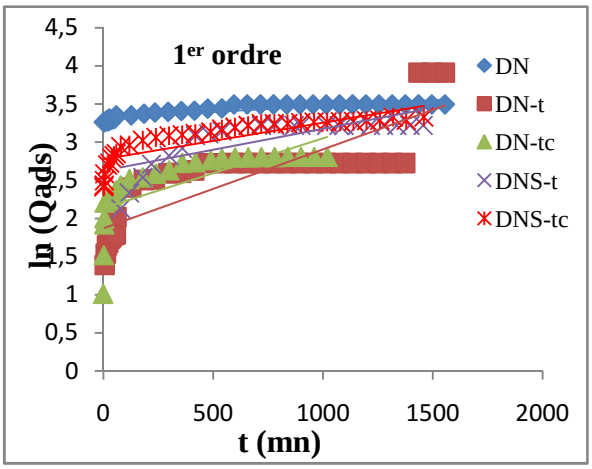



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation 1er ordre pour la cinétique d'adsorption de BM sur tous les matériaux

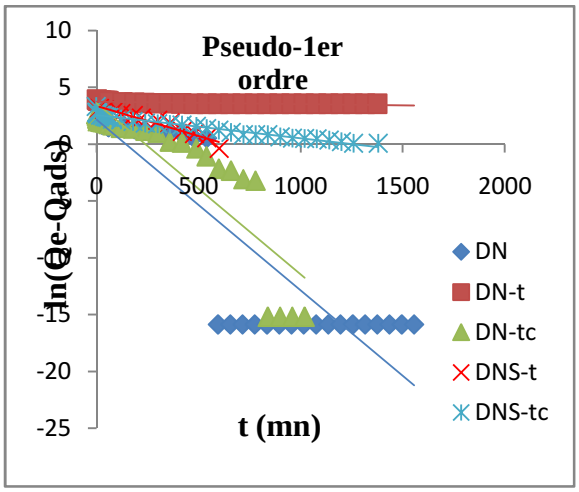



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation Pseudo-1er ordre pour la cinétique d'adsorption de BM sur tous les matériaux

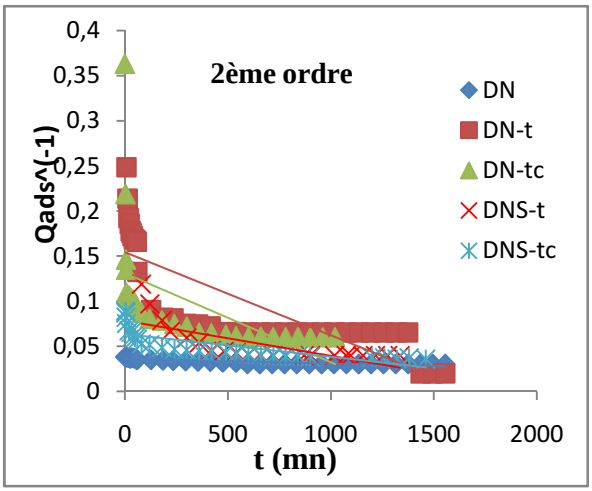



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation d'e 2éme ordre pour la cinétique d'adsorption de BM sur tous les matériaux

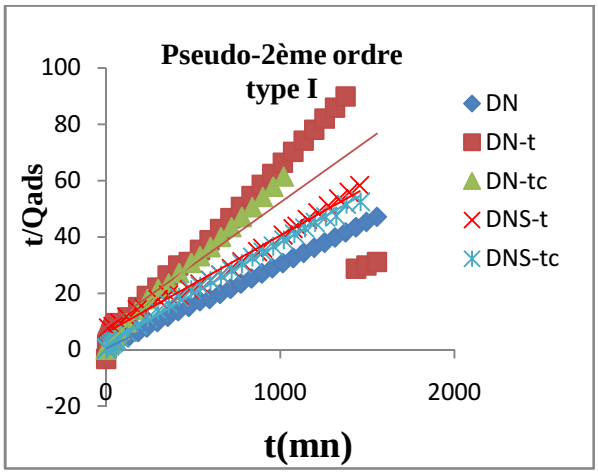



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation de Pseudo-2$^{éme}$ ordre type I pour la cinétique d'adsorption de BM sur tous les matériaux

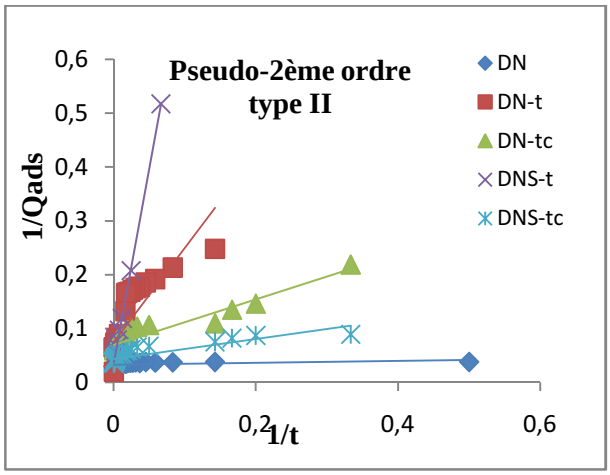



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation Pseudo-2$^{ème}$ ordre type II pour la cinétique d'adsorption de BM sur tous les matériaux

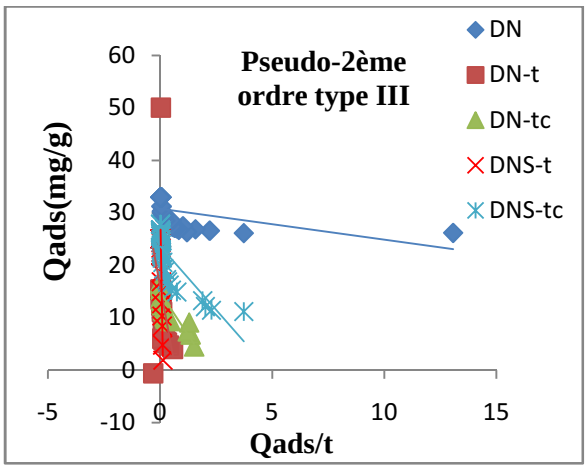



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation de Pseudo-2$^{éme}$ ordre type III pour la cinétique d'adsorption de BM sur tous les matériaux

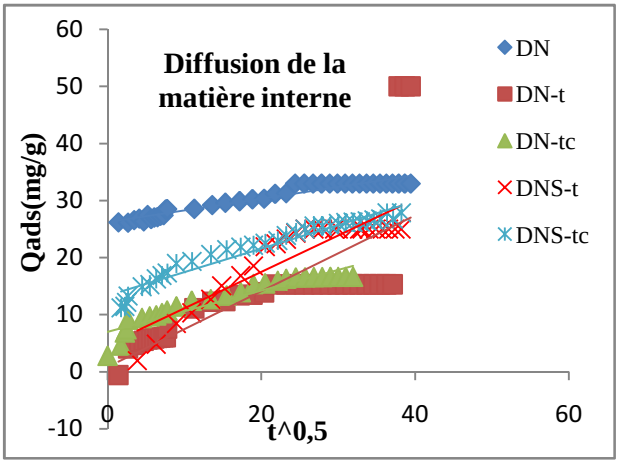



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation de la diffusion de la matière interne pour la cinétique d'adsorption de BM sur tous les matériaux

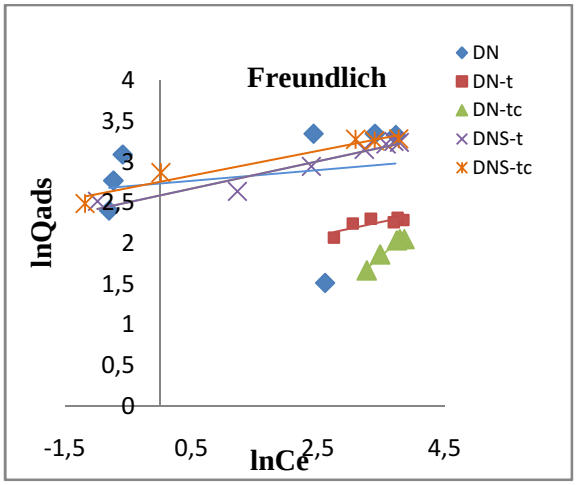



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation de Freundlich pour l'isotherme d'adsorption de BM sur tous les matériaux

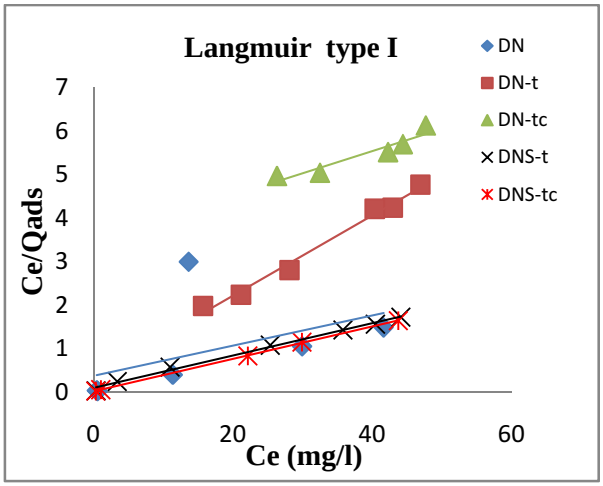



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation de Langmuir type I pour l'isotherme d'adsorption de BM sur tous les matériaux

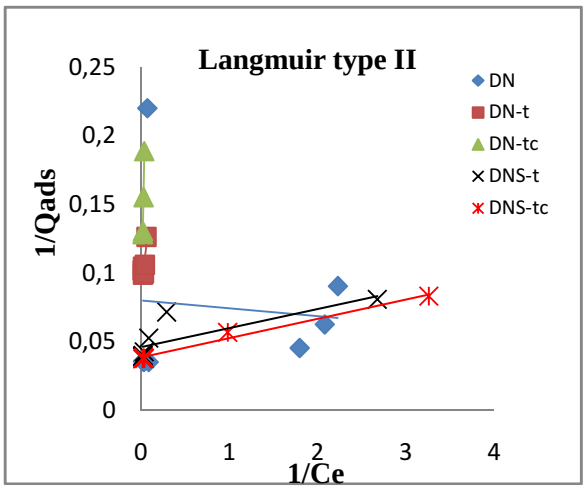



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation de Langmuir type II pour l'isotherme d'adsorption de BM sur tous les matériaux

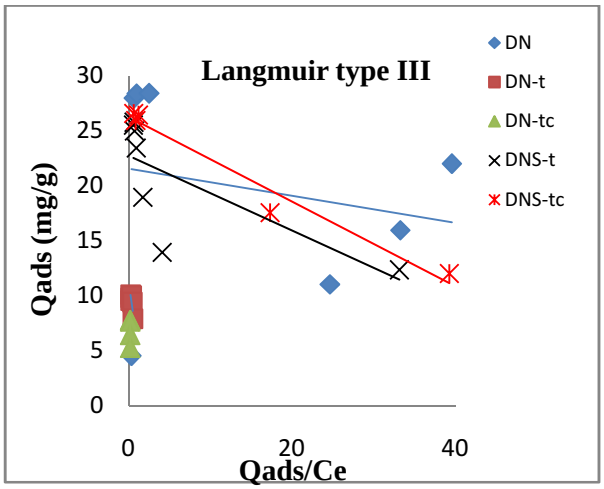



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation de Langmuir type III pour l'isotherme d'adsorption de BM sur tous les matériaux

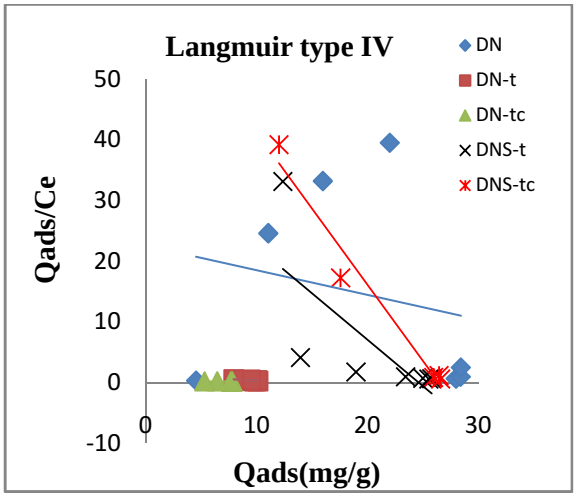



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation de Langmuir type IV pour l'isotherme d'adsorption de BM sur tous les matériaux

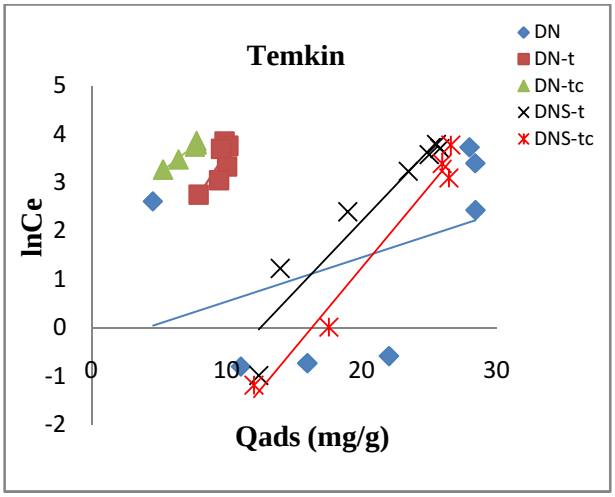



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation de Temkin pour l'isotherme d'adsorption de BM sur tous les matériaux

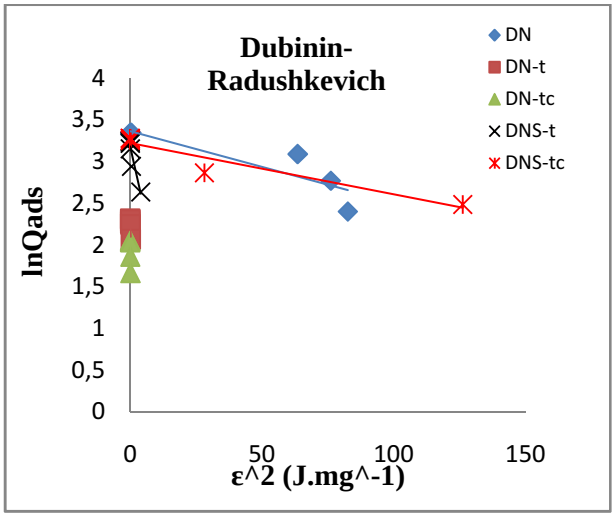



**Figure :** Représentation linéaire de l'équation de Dubinin-Radushevich pour l'isothermed'adsorption de BM sur tous les matériaux

## Annexe 2

**Tableau :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d'erreurs NSD, ARE des modèles cinétiques sur DN.

| Modèles | $R^2$ | NSD | ARE | Paramètres | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Elovich** | 0,918 | 2,6984 | 2,0158 | β=1,432 | α=5025492,8 |
| **Puissance fractionnaire** | 0,927 | 2,4211 | 1,885 | v=0,048 | k=23,289 |
| **Ordre Zéro** | 0,806 | 4,169 | 3,558 | $q_e$=27,73 | $k_0$=-0,004 |
| **1er Ordre** | 0,796 | 89,547 | 88,359 | $q_e$= 3,321 | $k_1$=-1.10$^{-4}$ |
| **Pseudo-1erOrdre** | 0,812 | 80,070 | 78,600 | $q_e$= 8,628 | k1p= 0,015 |
| **2ème Ordre** | 0,784 | 4,309 | 3,746 | $q_e$=27,778 | $k_2$=-5.10$^{-6}$ |
| **Pseudo-2èmeOrdre: Type I** | 0,999 | 19,5387 | 9,152 | $q_e$=33,33 | $k_{2p}$=2,24.10$^{-3}$ |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type II** | 0,243 | 8,401 | 7,286 | $q_e$=0,057 | $K_{2p}$=31,25 |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type III** | 0,226 | 8,184 | 7,3937 | $q_e$=30,77 | $k_{2p}$=0,055 |
| **Diffusion intraparticulaire** | 0,929 | 88,6256 | 87,1317 | $k_p$=0,204 | |

**Tableau :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d'erreurs NSD, ARE des modèles cinétiques sur DN-t.

| Modèles | $R^2$ | NSD | ARE | Paramètres | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Elovich** | 0,493 | 145,411 | 52,8733 | β= 4,257 | α= 0,03 |
| **Puissance fractionnaire** | 0,796 | 81,4582 | 29,283 | v= 0,341 | k= 1,798 |
| **Ordre Zéro** | 0,584 | 147,467 | 47,9747 | $q_e$= 4,68 | $k_0$= -0,016 |
| **1erOrdre** | 0,738 | 97,6789 | 79,2565 | $q_e$= 1,87 | $k_1$= -0,001 |
| **Pseudo-1er Ordre** | 0,699 | 78,1817 | 74,271 | $q_e$= 42,8626 | $k_{1p}$= 0,0002 |
| **2ème Ordre** | 0,00015 | 561,5477 | 183,7523 | $q_e$= 19,417 | $k_2$=7.10$^{-6}$ |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type I** | 0,69 | 42,018 | 32,188 | $q_e$= 22,727 | $k_{2p}$=2,39.10$^{-4}$ |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type II** | 0,727 | 168,4235 | 106,7426 | $q_e$= 7,194 | $K_{2p}$=6,45.10$^{-3}$ |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type III** | 0,075 | 646,6858 | 141,7666 | $q_e$= 16,07 | $k_{2p}$=2,65.10$^{-3}$ |
| **Diffusion intraparticulaire** | 0,532 | 54,994 | 37,324 | $k_p$=0,664 | |

**Tableau :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d'erreurs NSD, ARE des modèles cinétiques sur DN-tc.

| Modèles | $R^2$ | NSD | ARE | Paramètres | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Elovich** | 0,969 | 8,1228 | 5,5289 | β= 1,96 | α=2,78 |
| **Puissance fractionnaire** | 0,939 | 19,120 | 7,659 | v= 0,178 | k= 5,1397 |
| **Ordre Zéro** | 0,718 | 50,845 | 22,110 | $q_e$=9,096 | $k_0$=-0,01 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **1er Ordre** | 0,52 | 65,8848 | 43,8949 | $q_e$=2,139 | $k_1$=-9.$10^{-4}$ |
| **Pseudo-1er Ordre** | 0,765 | 115,2667 | 106,088 | $q_e$= 36,307 | $k_{1P}$=0,015 |
| **2ème Ordre** | 0,288 | 50,3759 | 34,2707 | $q_e$=7,633 | $k_2$=1.$10^{-4}$ |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type I** | 0,997 | 32,3518 | 17,9655 | $q_e$=17,241 | $k_{2p}$=2.$10^{-3}$ |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type II** | 0,892 | 99,8775 | 96,178 | $q_e$=14,493 | $K_{2p}$=0,011 |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type III** | 0,698 | 17,542 | 14,509 | $q_e$=14,84 | $k_{2p}$=0,0105 |
| **Diffusion intraparticulaire** | 0,881 | 66,1413 | 61,7387 | $k_p$=0,361 | |

**Tableau :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d'erreurs NSD, ARE des modèles cinétiques sur DNS-t.

| Modèles | $R^2$ | NSD | ARE | Paramètres | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Elovich** | 0,949 | 21,0893 | 11,1596 | β=5,893 | α=0,0115 |
| **Puissance fractionnaire** | 0,91 | 20,2493 | 15,9147 | v=0,501 | k=0,8269 |
| **Ordre Zéro** | 0,668 | 106,9895 | 38,5865 | $q_e$=11,53 | $k_0$=-0,012 |
| **Premier Ordre** | 0,585 | 15,346 | 19,164 | $q_e$=2,626 | $k_1$=-0,0006 |
| **Pseudo-1er Ordre** | 0,948 | 20,2306 | 18,542 | $q_e$=29,224 | $k_{1P}$=0,005 |
| **2ème Ordre** | 0,536 | 26,308 | 19,562 | $q_e$=12,82 | $k_2$= -4.$10^{-5}$ |
| **Pseudo-2èmeOrdre: Type I** | 0,668 | 58,8624 | 48,8078 | $q_e$=83,33 | $k_{2p}$=1,25.$10^{-5}$ |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type II** | 0,999 | 5,278 | 4,606 | $q_e$=31,25 | $K_{2p}$=1,41.$10^{-4}$ |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type III** | 0,951 | 11,3137 | 8,2177 | $q_e$=30,52 | $k_{2p}$=1,51.$10^{-4}$ |
| **Diffusion intraparticulaire** | 0,84 | 27,603 | 24,5277 | $k_p$=0,638 | |

**Tableau :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d'erreurs NSD, ARE des modèles cinétiques sur DNS-tc.

| Modèles | $R^2$ | NSD | ARE | Paramètres | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Elovich** | 0,984 | 3,844 | 2,8205 | β=2,763 | α=4,20118 |
| **Puissance Fractionnaire** | 0,994 | 2,0246 | 1,4886 | v=0,146 | k=9,4972 |
| **Ordre Zéro** | 0,801 | 15,377 | 10,492 | $q_e$=16,36 | $k_0$=-0,009 |
| **1er Ordre** | 0,713 | 82,372 | 79,905 | $q_e$=2,777 | $k_1$=-5.$10^{-4}$ |
| **Pseudo-1erOrdre** | 0,954 | 75,310 | 70,151 | $q_e$=13,105 | $k_{1P}$=0,002 |
| **2ème Ordre** | 0,582 | 28,197 | 17,879 | $q_e$=15,873 | $k_2$=-3.$10^{-4}$ |
| **Pseudo-2èmeOrdre: Type I** | 0,801 | 63,522 | 54,502 | $q_e$=111,11 | $k_{2p}$=4,9.$10^{-6}$ |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type II** | 0,755 | 5,139 | 4,883 | $q_e$=23,255 | $K_{2p}$=0,01 |
| **Pseudo-2ème Ordre: Type III** | 0,613 | 18,679 | 14,461 | $q_e$=23,66 | $k_{2p}$=8,69.$10^{-3}$ |
| **Diffusion intraparticulaire** | 0,939 | 67,433 | 63,452 | $k_p$=0,413 | |

## Annexe 3

**Tableau :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d'erreurs MPSD, HYBRID des modèles des isothermes sur DN.

| Modèles | $R^2$ | MPSD | HYBRID | Paramètres | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Freundlich** | 0,682 | 22,9243 | 1454,2636 | $K_f$=17,549 | n=6,8 |
| **Langmuir : Type I** | 0,999 | 27,2422 | 1100,9224 | $q_m$=28,571 | $K_L$=3,5 |
| **Langmuir : Type II** | 0,693 | 19,0722 | 1066,6556 | $q_m$=30,303 | $K_L$=2,062 |
| **Langmuir : Type III** | 0,05 | 171,1145 | 10328,7323 | $q_m$=21,561 | $K_L$=8,123 |
| **Temkin** | 0,179 | 174,3794 | 8925,4959 | $q_m$=1,963 | $K_T$=5623,68 |
| **Dubinin-Radushkevich** | 0,381 | 40,383 | 4139,6172 | $q_m$= 23,999 | D= 0,006 |

**Tableau :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d'erreurs MPSD, HYBRID des modèles des isothermes sur DN-t.

| Modèles | $R^2$ | MPSD | HYBRID | Paramètres | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Freundlich** | 0,625 | 6,1774 | 32,4253 | $K_f$=5,414 | n=6,135 |
| **Langmuir : Type I** | 0,987 | 5,8018 | 25,9675 | $q_m$=10,869 | $K_L$=0,244 |
| **Langmuir : Type II** | 0,741 | 5,3486 | 25,2491 | $q_m$=11,494 | $K_L$=0,166 |
| **Langmuir : Type III** | 0,559 | 6,6999 | 36,0975 | $q_m$=11,109 | $K_L$=0,205 |
| **Temkin** | 0,627 | 6,0786 | 30,5296 | $q_m$=1,461 | $K_T$=21,865 |
| **Dubinin-Radushkevich** | 0,834 | 4,1093 | 15,2738 | $q_m$= 10,36 | D= 1,045 |

**Tableau :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d'erreurs MPSD, HYBRID des modèles des isothermes sur DN-tc.

| Modèles | $R^2$ | MPSD | HYBRID | Paramètres | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Freundlich** | 0,966 | 3,58746 | 6,5220 | $K_f$=0,604 | n=1,49 |
| **Langmuir : Type I** | 0,9 | 3,17158 | 166,7501 | $q_m$=19,608 | $K_L$=0,014 |
| **Langmuir : Type II** | 0,978 | 3,32708 | 5,9440 | $q_m$=21,739 | $K_L$=0,012 |
| **Langmuir : Type III** | 0,778 | 9,42527 | 36,1577 | $q_m$=18,254 | $K_L$=0,016 |
| **Langmuir : Type IV** | 0,778 | 4,93543 | 13,3191 | $q_m$=21,48 | $K_L$=0,013 |
| **Temkin** | 0,975 | 2,76612 | 3,9432 | $q_m$=4,4 | $K_T$=0,13 |
| **Dubinin-Radushkevich** | 0,994 | 1,4975 | 1,3389 | $q_m$=9,51 | D= 6,993 |

**Tableau :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d'erreurs MPSD, HYBRID des modèles des isothermes sur DNS-t.

| Modèles | $R^2$ | MPSD | HYBRID | Paramètres | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Freundlich** | 0,93 | 9,2298 | 203,3863 | $K_f$=13,289 | n=5,988 |
| **Langmuir : Type I** | 0,994 | 33,7289 | 1850,3303 | $q_m$=27,027 | $K_L$=0,37 |
| **Langmuir : Type II** | 0,627 | 23,7318 | 1819,4945 | $q_m$=21,739 | $K_L$=3,538 |
| **Langmuir : Type III** | 0,521 | 26,6816 | 1847,5304 | $q_m$=22,755 | $K_L$=2,941 |
| **Temkin** | 0,901 | 13,3558 | 381,8335 | $q_m$=3,063 | $K_T$=77,124 |
| **Dubinin-Radushkevich** | 0,857 | 9,719 | 399,1478 | $q_m$= 24,119 | D= 0,142 |

**Tableau :** Résultats de calcul des coefficients de corrélation, des pourcentages de déviation d'erreurs MPSD, HYBRID des modèles des isothermes sur DNS-tc.

| Modèles | $R^2$ | MPSD | HYBRID | Paramètres | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Freundlich** | 0,95 | 8,9734 | 269,0493 | $K_f$=15,721 | n=6,579 |
| **Langmuir : Type I** | 0,999 | 6,9139 | 100,3963 | $q_m$=27,027 | $K_L$=2,176 |
| **Langmuir : Type II** | 0,983 | 5,9456 | 119,5229 | $q_m$=26,316 | $K_L$=2,714 |
| **Langmuir : Type III** | 0,968 | 8,1007 | 186,8589 | $q_m$=26,285 | $K_L$=2,595 |
| **Temkin** | 0,977 | 6,5442 | 132,3955 | $q_m$=2,908 | $K_T$=283,296 |
| **Dubinin-Radushkevich** | 0,914 | 12,8787 | 599,5119 | $q_m$= 25,103 | D= 0,006 |