



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

**Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique**

**Département de chimie.**

**Filière : chimie.**



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en chimie.

Option : **chimie appliquée.**

Présenté par :

**Djakmo Nassira**

**Bettayeb Karima**

THEME :

**Optimisation des isothermes d'adsorption du  
2-Mercaptobenzothiazole sur le charbon actif à  
base de Marc de raisin par la méthode linéaire  
et non-linéaire**

Soutenu le : --/06/2021

Devant le jury composé de :

Harrats charef	Pr.	Université de Mostaganem	Président
Belayachi Hanane	M.C. B	Université de Mostaganem	Examinatrice
Bourahla Sarra	M.C. B	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire 2020-2021

# REMERCIEMENTS

*Avant tout, nous tenons à remercier « Allah » le tous puissant, pour nous avoir donné la force et la patience.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, sous la direction de Madame Fadela NEMCHI, Maitre de conférence classe « A » à l'Université de Mostaganem.*

*Nos profonds remerciements Madame **BOURAHLA SARRA**, pour l'excellent encadrement délivré au cours de notre projet de fin d'étude, pour sa gentillesse, sa patience, sa disponibilité et surtout pour la bonne humeur qu'elle communique avec le monde.*

*Nous souhaiterons également remercier nos professeurs de la faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique*

*Nous exprimons nos vifs remerciements aux membres de jury qui vont juger notre travail :*

*Monsieur Professeur **C. HARRATS** qui nous a fait l'honneur de présider ce jury.*

*Madame **H. BELAYACHI** qui a bien voulu examiner ce travail.*

*Un remerciement spécial pour Madame **BENKHEMKHEM KAWTHER NESRINE** pour son aide précieuse et ses précieux conseils.*

*Nous voudrions rendre hommage à nos familles, pour leurs indélébiles soutiens au cours de toutes les années d'études, ainsi que nos amis qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*Enfin nous exprimons nos gratitude à l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire*

**MERCIE**

*DÉDICACE*

*Avant toute chose je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir  
donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail, fruit  
de mes années de dur labeur.*

*Je dédie ce travail*

*Aux deux personnes que j'ai tant aimées, mon adorable Mère qui m'a  
beaucoup donné, et mon cher père*

*A mes chères sœurs A. H. A. N. K.*

*Les maris de mes sœurs et ses enfants*

*A tous mes amis*

*A toute ma famille, proche ou éloignée*

*Enfin je le dédie à tous mes amis que je n'ai pas cités et à*

*Tous ceux qui me connaissent.*

*A tous ceux que j'aime*

*Nassira*

## *DEDICACE*

*À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre À cet source de tendresse, de patience et de générosité, À ma mère « Y, Boutiba ».*

*À Mon très cher père « Ahmed » ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation le long de ces années.*

*À tous mes frères « M, Ah, B, Ah » et sœurs (K, H, F, A), ainsi que leurs enfants et à toute ma famille.*

*À tous mes amis et collègues (hanaa, Lyna, khadidja, marwa, kheira, aisha, halima, naima, souad, sakina, nadia, linda).*

*B. Karima*

# RÉSUMÉ

Dans ce travail nous avons examiné l'efficacité d'adsorption du 2-mercaptobenzothiazole (MBT) par le charbon activé chimiquement par  $H_3PO_4$  à une concentration de 40% suivi d'une pyrolyse  $650^\circ C$  pendant 1h. L'effet du temps de contact, du pH, de la dose et de la température ont été étudiés. Une attention particulière a été portée sur les formes linéaire et non linéaire des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich, afin de sélectionner l'isotherme optimale. Trois fonctions d'erreurs : la somme des écarts (SSE), la statistique du chi carré ( $\chi^2$ ) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE) ont été utilisés pour l'évaluation des modèles d'adsorption. Les résultats de modélisation de l'équilibre d'adsorption par les deux méthodes (linéaire et non linéaire), montrent que l'adsorption du MBT par le charbon actif est mieux représentée par le modèle de Freundlich.

**Mots clés :** Adsorption, 2-mercaptobenzothiazole (MBT), Charbon actif, Isotherme d'adsorption, Méthode linéaire et non linéaire.

# Liste des tableaux

## Chapitre I Revue bibliographique

**Tableau I.1.** Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif.....05

## Chapitre II Généralité sur l'adsorption

**Tableau II.1.** Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.....16

## Chapitre III Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

**Tableau III.1.** Quelques caractéristiques du 2-mercaptobenzothiazole.....27

**Tableau III.2.** Paramètres thermodynamiques d'adsorption du MBT.....38

**Tableau III.3.** Forme linéaire et non linéaire des isothermes de Langmuir et Freundlich ....41

**Tableau III.4.** Valeurs des paramètres des isothermes testées et des fonctions d'erreur obtenues, par la méthode linéaire, pour l'adsorption du MBT par le charbon actif à base de Marc de raisin.....41

**Tableau III.5.** Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes obtenues pour la régression non linéaire.....44

# Liste des figures

## Chapitre I Revue bibliographique

<b>Figure I.1.</b> Charbon actif granulé.....	04
<b>Figure I.2.</b> Charbon actif en poudre.....	04
<b>Figure I.3.</b> Représentation de la microstructure d'un charbon actif .....	06
<b>Figure I.4.</b> Dispersion des pesticides dans l'environnement et voies de contamination.....	13

## Chapitre II Généralité sur l'adsorption

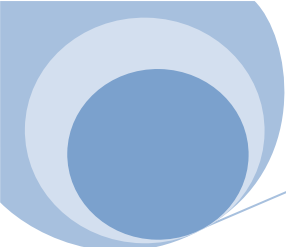
<b>Figure II.1.</b> Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	16
<b>Figure II.2.</b> Les différents types des isothermes d'adsorption.....	21
<b>Figure II.3.</b> Modèle d'adsorption en monocouche.....	22

## Chapitre III Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

<b>Figure III.1.</b> Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.....	27
<b>Figure III.2.</b> Structure de base des benzothiazoles.....	28
<b>Figure III.3.</b> Structure moléculaire du MBT.....	28
<b>Figure III.4.</b> Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.....	28
<b>Figure III.5.</b> Spectre de balayage du MBT dans le domaine ultra-violet.....	29
<b>Figure III.6.</b> Courbe d'étalonnage du MBT à 305 nm.....	30

<b>Figure III.7</b> Taux d'élimination du MBT en fonction du temps.....	32
<b>Figure III.8.</b> Taux d'élimination du MBT en fonction de la dose du charbon actif.....	33
<b>Figure III.9.</b> Taux d'élimination du MBT en fonction du pH.....	34
<b>Figure III.10.</b> Effet de la température sur l'adsorption du MBT.....	36
<b>Figure III.11.</b> Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)*0,001$ pour l'adsorption du MBT par le charbon actif à base de Marc de raisin.....	37
<b>Figure III.12.</b> Isotherme de l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base de Marc de raisin.....	39
<b>Figure III.13.</b> Isotherme de Langmuir de forme linéaire I.....	42
<b>Figure III.14.</b> Isotherme de Langmuir de forme linéaire II.....	42
<b>Figure III.15.</b> Isotherme de Langmuir de forme linéaire III.....	43
<b>Figure III.16.</b> Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich.....	43
<b>Figure III.17.</b> Régressions non linéaires de l'isotherme de Langmuir et Freundlich.....	45





# Sommaire

Introduction générale..... 01

## Chapitre I Revue bibliographique

I.1. Adsorbants.....03

I.1.1. Charbon Actif.....03

I.1.2. Différentes formes du charbon actif .....03

I.1.2.1. Charbon actif granulé (CAG).....03

I.1.2.2. Le Charbon Actif en Poudre (PAC).....04

I.1.3. Structure poreuse d'un charbon actif.....05

I.1.4. Sources du charbon actif.....06

I.1.5. Procédés de fabrication du charbon actif.....07

I.1.5.1. Carbonisation.....07

I.1.5.2. Activation.....07

I.1.5.3. Condition d'activation.....07

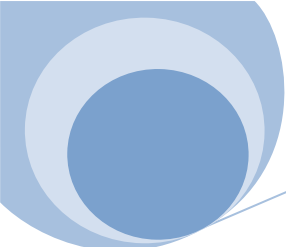
I.1.6. Utilisation du charbon actif.....08

a. Traitement de l'eau.....08

b. Traitement des effluents industriels.....08

c. Récupération des solvants organiques.....08

I.2.Adsorbat.....08



I.2.1. Historique.....	08
I.2.2. Définition.....	09
I.2.3. Classification.....	09
I.2.3.1. Premier système de classification.....	09
I.2.3.2. Deuxième système de classification.....	11
I.2.4. Influence des pesticides sur la santé.....	11
I.2.5. Influence des pesticides sur l'environnement.....	12

## **Chapitre II**

### **Généralité sur l'adsorption**

II.1. Introduction.....	14
II.2. Définition d'adsorption.....	14
II.3. Nature de l'adsorption.....	14
II.3.1. Adsorption physique.....	15
II.3.2. Adsorption chimique.....	15
II.4. Les facteurs influençant d'adsorption.....	16
II.5. Mécanisme d'adsorption.....	18
II.6. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	19
II.6.1. Concept d'isotherme d'adsorption.....	19
II.6.2. Classification des isothermes d'adsorption.....	19
II.7. Modèle des isothermes d'adsorption.....	21
II.7.1. Isotherme de Langmuir.....	21
II.7.2. Isotherme de Freundlich.....	23
II.8. Charbon actif et adsorption.....	23

**Chapitre III****Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT**

III.1. Introduction.....	25
III.2. Origine du matériau brut.....	25
III.3. Préparation de l'adsorbant .....	27
III.4. Substance étudiée .....	27
III.5. Dosage par spectrophotométrie.....	28
III.5.1. Loi d'adsorption.....	29
III.6. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du MBT.....	29
III.7. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	30
III.8. Etude de l'adsorption du MBT.....	30
III.8.1. Effet du temps d'équilibre.....	31
III.8.2. Effet de la dose de l'adsorbant.....	32
III.8.3. Etude de l'effet du pH.....	33
III.8.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du MBT.....	35
III.8.4.1. Détermination des paramètres thermodynamique.....	36
III.9. Isothermes d'adsorption du MBT.....	38
III.9.1. Isothermes de Langmuir et de Freundlich linéaires et non linéaires.....	40
III.9.1.1. Méthode linéaire.....	41
III.9.1.2. Méthode non linéaire.....	44
Conclusion générale.....	45
Références bibliographiques.....	47

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, les principales causes de pollution de l'environnement proviennent de la production et de l'utilisation de diverses sources d'énergie, de l'agriculture et des activités industrielles. En effet, les activités industrielles produisent des milliers de tonnes de déchets, l'utilisation exagérée des engrais, pesticides, des rejets des effluents industriels, ainsi que les déchets ménagers sont les principales causes de contamination [1].

Le défi lancé à la société d'aujourd'hui et de demain est non seulement de freiner cette pollution, mais aussi de revenir aux conditions naturelles des rivières en interdisant tout déversement de produits chimiques et toxiques.

Les méthodes utilisées pour l'élimination des polluants dans les eaux sont coûteuses et sont parfois inadaptées aux traitements d'effluents. L'adsorption sur charbon actif a été largement utilisée comme une technique efficace pour l'élimination des polluants. En effet la performance et l'efficacité de cette technique dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son cout, son abondance, sa régénération, etc.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé, est généralement obtenue à partir de matériaux disponibles localement tels que les matériaux naturels, les déchets agricoles et les déchets industriels [2,3].

Les pesticides sont parmi les polluants les plus dangereux de l'environnement en raison de leurs stabilités, leurs mobilités, et les effets à longue terme sur les organismes vivants. Le devenir des pesticides concerne tout le milieu naturel dans son ensemble (sol, eau et air) [4].

La rémanence des pesticides dans l'environnement peut varier de quelques heures ou jours à plusieurs années. Ils sont transformés en nombreux métabolites. [5]

C'est à la vue de tout cela que notre travail est axé sur l'étude d'un de ces pesticides. C'est 2-mercaptobenzothiazole (MBT). Ainsi l'objectif de notre travail est :



## Introduction générale

- L'étude de l'élimination de ce composé dans les traitements des eaux à travers le procédé d'adsorption.
- Une étude comparative entre l'analyse des isothermes d'adsorption par la méthode linéaire et non linéaire.

Pour cela nous avons divisé ce mémoire en trois chapitres.

Le premier chapitre ; nous exposons une étude bibliographique sur les adsorbants à savoir le charbon actif et l'adsorbant étudié (les pesticides).

Dans le deuxième chapitre, nous présentons des généralités sur le phénomène d'adsorption.

Le troisième chapitre, c'est l'étude de l'isotherme d'adsorption de MBT sur le charbon actif à base de Marc de raisin.

Notre travail se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

# I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1. Adsorbants

Tous les solides dans lesquels se produit une adsorption sont des corps poreux qui présentent une très grande surface par rapport à leur masse. Cette surface détermine la capacité d'adsorption, qui à son tour, permet d'évaluer la qualité d'un adsorbant [6] Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique [7,8].

### I.1.1. Charbon Actif

Le charbon actif (CA) est constitué d'un matériau carboné essentiellement amorphe, doté d'une porosité très développée avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface. Il est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale carbonisé, puis activé [10].

Le charbon actif a tout d'abord été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables des mauvais goûts et odeurs, ainsi que les couleurs. Avec l'accroissement de la pollution son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants tels que les hydrocarbures, les pesticides et même certains métaux lourds [11].

### I.1.2. Différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée.

#### I.1.2.1. Charbon actif granulé (CAG)

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption.

# Chapitre I : Revue bibliographique

Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau [12].



**Figure I.1.** Charbon actif granulé [13].

## I.1.2.2. Le Charbon Actif en Poudre (PAC)

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide [14].



**Figure I.2.** Charbon actif en poudre [15].

Le tableau suivant résume les avantages et inconvénients des deux types de charbon actif [16 - 18].

**Tableau I.1.** Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif [19].

En grain		En poudre	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Peut être utilisé en lit fixe.</li> <li>✚ Utilisé surtout pour l'élimination des micropolluants résistant aux traitements physico-chimiques.</li> <li>✚ Sa régénération est possible, ce qui est intéressant du point de vue économique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Cinétique d'adsorption est lente de certains produits.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Cinétique d'adsorption est lente de certains produits.</li> <li>✚ Prix plus intéressant que le charbon en grain.</li> <li>✚ Il favorise la floculation, la décantation.</li> <li>✚ Possibilité de surdosage en cas de pollution accidentelle.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✚ Sa régénération est impossible lorsqu'il est mélangé avec des hydroxydes.</li> </ul>

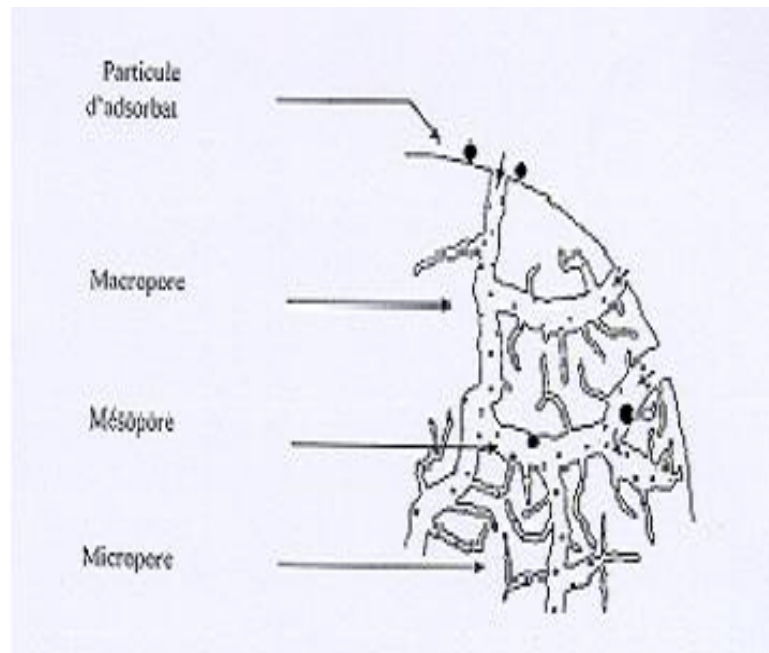
### I.1.3. Structure poreuse d'un charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre en trois types de porosité, selon la définition de l'IUPAC [20], la porosité est classifiée de la manière suivante :

- Les micropores : Le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les mésopores : Le diamètre est situé entre 2 et 50 nm.
- Les macropores : Le diamètre des pores est supérieur à 50 nm, à moindre rôle dans l'adsorption. En effet, ils jouent un rôle de couloirs au passage des molécules vers les



mésopores et les micropores [21].



**Figure I.3.** Représentation de la microstructure d'un charbon actif. [22].

#### I.1.4. Sources du charbon actif

Le charbon actif obtenu à partir de biomasses ou de sous-produits agricoles qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [23]. À l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour les procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. [24].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, le lignite, la houille, la cellulose [25], les pneus automobiles usagés [26,27], les boues [28] et le marc de café [29]. Le charbon actif préparé à partir des déchets végétaux est aussi très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [30,31].

Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix, les noyaux de fruits, les coques d'amande [32 ,33], les noyaux d'olives, les noyaux de pêches [34] et la coque de pécan. Le charbon actif peut être préparé à partir d'une diversité de matrices carbonées [35].

## I.1.5. Procédés de fabrication du charbon actif

### I.1.5.1. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que les carbones sont éliminés. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

### I.1.5.2. Activation

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

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO<sub>2</sub>, ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersé : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur.

### I.1.5.3. Condition d'activation

L'efficacité, la pureté ainsi que le domaine d'application du charbon actif sont des facteurs qui dépendent des conditions d'activation. En effet, le choix de la matière première joue un rôle très important, puisque dans des applications agroalimentaires, il est presque impératif d'utiliser un charbon actif d'origine végétale. Le choix de l'agent activant est très

important aussi puisqu'il y a un risque de contamination, même après un lavage abondant. D'autre part, l'efficacité du charbon actif dépend de la concentration de l'élément d'activation, de la température d'activation ainsi que de la durée d'activation [36]. Tous ces paramètres doivent être étudiés et pris en considération pour avoir un compromis entre le coût et la qualité du charbon actif utilisé.

### **I.1.6. Utilisation du charbon actif**

#### **a. Traitement de l'eau**

Aux Etats-Unis et en Europe, où les normes appliquées à l'eau potable sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriées par les cours d'eau.

#### **b. Traitement des effluents industriels**

Le charbon actif est utilisé comme un traitement tertiaire dans l'épuration des eaux résiduaires industrielles avant leurs évacuations dans le milieu naturel. Les industries concernées sont surtout celle du textile, des détergents et tensioactifs et des pesticides.

#### **c. Récupération des solvants organiques**

Les installations d'adsorption présentent deux avantages majeurs à savoir la purification de gaz d'émission chargés de solvants et la récupération du solvant souvent très onéreux [37].

## **I.2. Adsorbat**

Les pesticides ont été appliqués de manière préventive afin de repousser ou d'atténuer les effets des organismes nuisibles [38]. C'est un terme générique qui rassemble les insecticides, les fongicides, les herbicides, les parasitocides. Ils s'attaquent respectivement aux insectes ravageurs, aux champignons, aux « mauvaises herbes » et aux vers parasites [39].

### **I.2.1. Historique**

La première utilisation des pesticides en agriculture date de l'antiquité. Leur développement a ensuite suivi celui de la chimie minérale. Les composés alors employés étaient des dérivés de composés minéraux ou de plantes comme par exemple, ceux à base d'arsenic, de cuivre de zinc, de manganèse ou de sulfate de nicotine. Puis, à partir de la seconde guerre mondiale, les pesticides ont bénéficié du développement de la chimie organique. Les composés synthétiques majoritaires ont d'ailleurs été à l'origine de l'expansion rapide des produits phytosanitaires à partir de 1940 [40].

## I.2.2. Définition

Les pesticides ou les produits phytosanitaires, sont définis comme des substances dont les propriétés chimiques contribuent à la protection des plantes cultivées et des produits récoltés. Ce sont des formulations contenant une ou plusieurs substances chimiques minérales ou organiques. La plupart de celles utilisées aujourd'hui sont de nature organique dont un petit nombre est extrait ou dérivé de plantes [41].

## I.2.3. Classification

D'une manière générale, les substances actives peuvent être classées soit en fonction de la nature de l'espèce à combattre (1<sup>er</sup> système de classification) soit en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose (2<sup>ème</sup> système de classification) [42].

### I.2.3.1. Premier système de classification

Il repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles d'activités :

#### ✚ Les herbicides

Les herbicides présentent les pesticides les plus utilisés dans le monde, toutes cultures confondues. Ils sont destinés à éliminer les végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance [43]. Les herbicides sont employés sous différentes façons :

- ✓ **Les désherbants sélectifs** : les plus nombreux, qui détruisent les plantes indésirables sans toucher aux cultures.
- ✓ **Les débroussaillants et désherbants totaux** : qui détruisent tous les végétaux (dans cette catégorie, on retrouve le très célèbre, et le plus vendu dans le monde, le glyphosate, plus connu sous le nom de « Round Up »).
- ✓ **Les défanants** : qui détruisent la partie aérienne des végétaux, ils sont par exemple, utilisés pour la récolte mécanique de la pomme de terre ou de la betterave.

Les herbicides sont moins toxiques que les insecticides, néanmoins ils sont classés parmi les pesticides cancérigènes probables ou possibles [44].

## Les fongicides

Les fongicides permettent quant à eux de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons ou encore des bactéries [45]. On distingue :

- ❖ Les produits préventifs empêchant le développement des spores (structure de multiplication végétative ou de reproduction) à la surface de la plante.
- ❖ Les produits curatifs qui stoppent le développement du champignon déjà installé dans la plante.
- ❖ Le fongicide « multi site » (qui agissent sur plusieurs paramètres à la fois).
- ❖ Ceux qui inhibent la synthèse des acides aminés.
- ❖ D'autres qui perturbent la division cellulaire.
- ❖ Les fongicides sont moins toxiques que les herbicides et les insecticides mais cependant, certains d'entre eux sont considérés comme des pesticides cancérigènes probables [46].

## Les insecticides

Les insecticides sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction, différents types existent [47] :

- **Les organophosphorés** : Ce sont des inhibiteurs du cholinestérase, qui est bloquée sous une forme inactive : l'acétylcholine (neurotransmetteur) s'accumule au niveau de la synapse (liaison entre deux neurones), empêchant la transmission de l'influx nerveux et entraînant la mort de l'insecte. Ce mode d'action explique leur haute toxicité vis-à-vis de l'homme et des animaux à sang chaud.
- **Les organochlorés** : Il agit sur l'insecte par contact et ingestion, induisant un tremblement généralisé (incoordination motrice) puis une paralysie qui met parfois 24 h pour s'installer. Aujourd'hui, il est interdit de l'utiliser car il présente d'énormes dangers pour la santé humaine.
- **Les pyréthrinoïdes** : Dotés d'une toxicité considérable et agissante par contact, ils tuent presque instantanément les insectes par effet choc neurotoxique, permettant de les utiliser à des doses très réduites (10 à 40 g de matière active par ha).

Les insecticides sont donc les pesticides les plus toxiques [48].

### I.2.3.2. Deuxième système de classification

Le deuxième système de classification tient compte de la nature chimique de la substance active qui compose majoritairement les produits phytosanitaires. Compte tenu de la

# Chapitre I : Revue bibliographique

variété des propriétés physico-chimiques des pesticides disponibles sur le marché, il existe un très grand nombre de familles chimiques. Les plus anciens et principaux groupes chimiques sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les triazines et les urées substituées.

Ce deuxième système de classification ne permet pas de définir de manière systématique un composé. Certains pesticides peuvent en effet être composés de plusieurs fonctionnalités chimiques. Ils peuvent alors être classés en une ou plusieurs familles chimiques [49].

## I.2.4. Influence des pesticides sur la santé

La contamination de l'homme par les pesticides peut se faire de différentes voies. Il peut les absorber via les aliments et l'eau ou par contact avec la peau ou encore par inhalation. Certains produits qui présentent une toxicité aiguë importante peuvent être éliminés facilement par l'organisme.

A l'inverse, d'autres substances de toxicité moindre sont susceptibles de s'accumuler dans l'organisme et d'induire des effets à plus long terme qui sont difficilement quantifiables.

Par ailleurs ces produits sont transformés parallèlement en différents métabolites susceptibles d'engendrer d'autres répercussions sur l'organisme humain [50].

Parmi les principales conséquences d'une exposition chronique aux pesticides, on retrouve :

- Anomalies congénitales.
- Neurotoxicose.
- Troubles de comportement.
- Perturbations du système immunitaire et endocrinien.
- Différentes formes de cancer (leucémie, cancer du cerveau, etc.) [51].

On retrouve donc 2 types d'intoxication :

➤ **Les intoxications aiguës** : Elle se manifeste généralement immédiatement ou peu de temps (quelques minutes, heures ou jours) après une exposition unique ou de courte durée à un pesticide.

Les cas d'intoxication aiguë par les pesticides représentent une morbidité et une mortalité conséquentes dans l'ensemble du monde. Les pays en développement sont particulièrement vulnérables en raison d'un manque de réglementation, de systèmes de surveillance, d'application des règles et de formation et d'une insuffisance de l'accès aux systèmes d'information [52].

# Chapitre I : Revue bibliographique

Selon la Mutualité sociale agricole (MSA) et le laboratoire GRECAN, de premières études MSA ont conclu en France qu'environ 100 à 200 intoxications aiguës (irritations cutanées, troubles digestifs, maux de têtes) par an sont imputées aux pesticides.

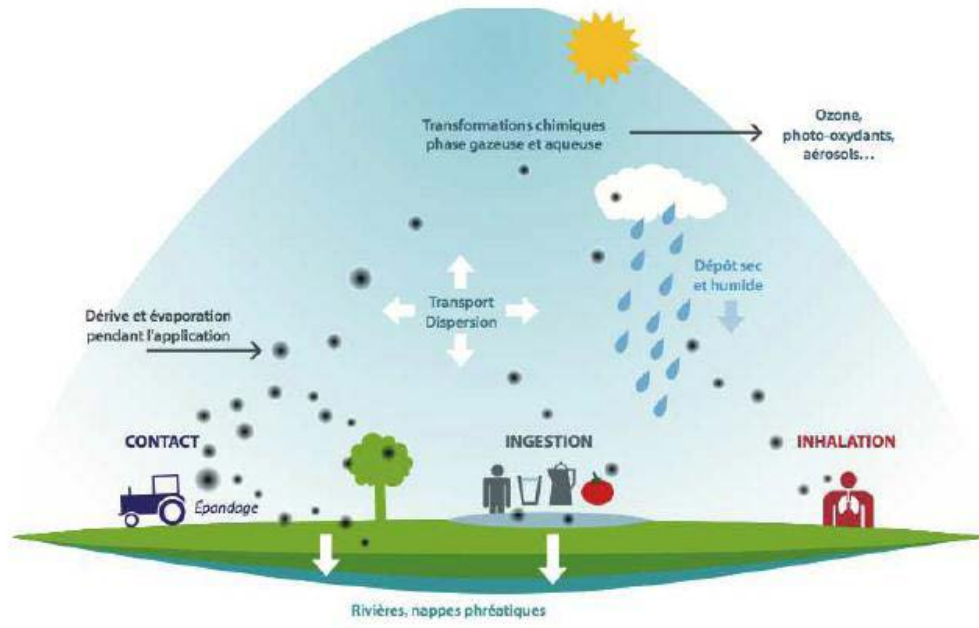
➤ **Les intoxications chroniques** : L'intoxication chronique survient après des expositions répétées à faibles doses de Pesticides. Le délai avant l'apparition des symptômes peut être parfois très long [53]. La toxicité chronique est encore mal connue du fait de la nécessité de prendre en compte le lien entre certaines pathologies ainsi que les expositions anciennes parfois longues et à faibles doses [54]. On ne prend alors pas en compte les risques de toxicité chronique si les quantités absorbées aux cours des phases d'exposition dépassent la dose journalière admissible (DJA) [55]. La DJA d'un pesticide s'accompagne d'une limite maximale de résidus LMR, au-delà la commercialisation n'est plus autorisée. Elle est déterminée afin que la quantité de résidus d'un pesticide ingérée par une population donnée ne dépasse pas la DJA [56].

## I.2.5. Influence des pesticides sur l'environnement

Les pesticides sont devenus un besoin pour les agriculteurs, car ils permettent l'intensification de l'agriculture afin de couvrir la demande exprimée dans les marchés sur les produits agricoles. En vérité les pesticides ont un avantage concernant la protection des cultures et l'augmentation de la production, mais malheureusement leurs risques ont dépassé l'utilité de ces derniers, parce qu'ils endommagent l'environnement.

Les pesticides ont contaminé presque toutes les parties de notre environnement [57], c'est vrai qu'ils tuent quelques espèces visées comme les insectes, champignons et les plantes indésirables. Les effets des pesticides sur l'environnement sont nombreux ; ils ont un effet sur [58] :

- ✓ La santé humaine.
- ✓ La faune et la flore.
- ✓ La contamination des eaux.
- ✓ Le sol.
- ✓ L'air.



**Figure I.4.** Dispersion des pesticides dans l'environnement et voies de contamination [59].



# II. GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION

### II.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [60].

### II.2. Définition d'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Keyser en 1881. L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) appelée adsorbat vers une phase solide appelée adsorbant d'une manière plus ou moins réversible. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat [61].

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimique de l'adsorbat.

### II.3. Nature de l'adsorption

Il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

#### II.3.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption est dû aux liaisons de type « van der Waals », lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviennent

supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles, sans modification des charges chimiques. L'adsorption s'effectue en monocouches et multicouches, elle est due à des faibles énergies mises en jeu : de l'ordre de quelques kcal/mol (2 à 10 kcal/mol).

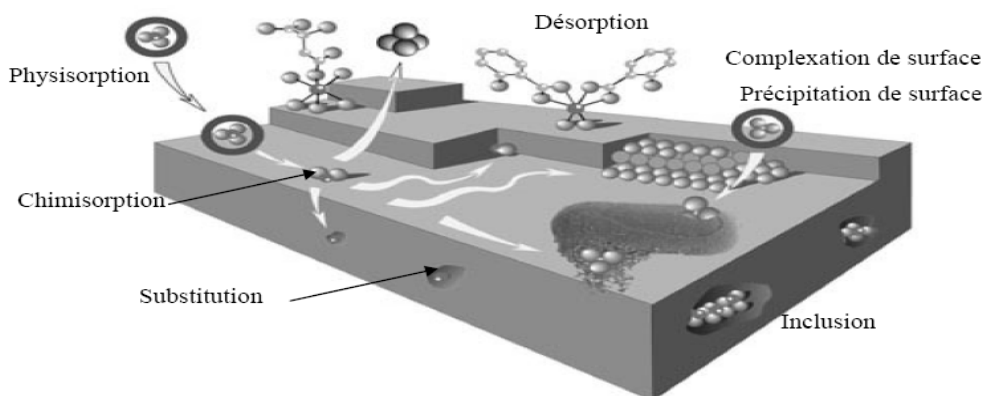
Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut désorber les molécules fixées : Le phénomène est réversible.

### II.3.2. Adsorption chimique

Chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane. La couche adsorbée est au mieux mono moléculaire. Ce phénomène est plus lent très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. On a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée.

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant [62].

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption



**Figure II.1.** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [63].

Le tableau résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau II.1.** Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [64].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mol	Quelque dizaine de kcal/mol
Nature de liaison	Van der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

### II.4. Les facteurs influençant d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

### ❖ Nature de l'adsorbant

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide à, en général, des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, une grande capacité d'adsorption est liée à une surface interne très développée, et le diamètre des capillaires qui engendrent cette surface doit être juste suffisant pour permettre la pénétration des molécules dans ces capillaires. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent, tout d'abord, par leur surface externe. L'adsorption en volume qui est la plus importante, en phase liquide, l'adsorption a lieu le plus souvent par mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent, il est ensuite séparé par filtration. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée. Le gel de silice, par exemple, est un adsorbant énergique de l'eau et des alcools, le charbon actif, au contraire, est un adsorbant médiocre de l'eau et il est souvent classé comme hydrophobe. La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont ainsi appelés « hydrophiles » et les aluminosilicates tels que les zéolithes l'alumine poreuse, le gel de silice sont des exemples d'adsorbants de ce type. D'autre part, les adsorbants non polaires sont, en général, « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, les adsorbants carbonés, sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [65,66].

### ❖ Nature de l'adsorbat

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre.

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, toutes choses égales par ailleurs. De même, moins une substance est polaire plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

### ❖ Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide, un exemple sur l'adsorption des gaz, c'est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage au travers d'une cartouche de masque à gaz ne dure qu'une fraction de seconde.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité, par chauffage, on accroît la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides.

### ❖ La concentration

Pour les faibles concentrations de produit dissous, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de FREUNDLICH. Cette loi ne s'applique plus à des solutions de concentration élevée ; on observe fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative [67].

### ❖ Surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [68].

### ❖ Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [69].

## II.5. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption d'un soluté sur le charbon actif se déroule comme suit :

- ❖ Diffusion des molécules à travers le film liquide entourant les particules de charbon actif.

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

- ❖ Diffusion le long des parois des macropores et des mésopores.
- ❖ Diffusion dans les micropores : cette étape est la plus lente et déterminante.

Au niveau de la surface du charbon actif, les centres actifs du charbon rivalisent avec le solvant pour s'associer à la substance dissoute, dans le but de briser l'association substance dissoute – solvant et d'établir une association substance dissoute – substrat solide [70].

### II.6. Différents types d'isothermes d'adsorption

#### II.6.1. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement :

- ❖ Déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- ❖ D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- ❖ De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat [71,72].

#### II.6.2. Classification des isothermes d'adsorption

Brunauer, Deming, Deming et Teller (1940) ont établi une classification des cinq types d'isothermes rencontrés, de I à V (B.D.D.T.), auxquels on a ultérieurement ajouté un type particulier, numéroté VI. Les six catégories constituent la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), elles sont représentées sur la figure ci-dessous.

##### ❖ *Isotherme de type I*

Isotherme de Langmuir, faible surface externe, adsorption monocouche à saturation.

##### ❖ *Isotherme de type II*

Isotherme en S, physisorption, adsorption multicouche sur des solides non (ou peu) poreux. Le point B a été pendant longtemps considéré comme le point où la monocouche est atteinte.



## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

### ❖ *Isotherme de type III*

Elle est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction, donc il y a formation de multicouches dès le début de l'adsorption, de plus, la surface du solide n'est pas homogène et il existe des sites énergiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et seront donc les premiers à attirer les molécules de gaz ou de liquide [73].

### ❖ *Isotherme de type IV et V*

Caractérisent bien la présence de pores et de capillaires dans l'adsorbant : les parties inférieures de ces courbes sont analogues à celles des types II et III, et ceci pour les mêmes raisons, mais leurs parties supérieures pourraient s'expliquer par le remplissage des capillaires, qui est terminé à une pression inférieure à la pression saturante, par suite des forces d'attraction très développées régnant dans ces capillaires et qui provoquent une condensation rapide de l'adsorbat.

### ❖ *Isotherme de type VI*

Présente plusieurs "marche" : processus d'adsorption par couche, surface non poreuse uniforme, hauteur de la marche représente la capacité de la monocouche.

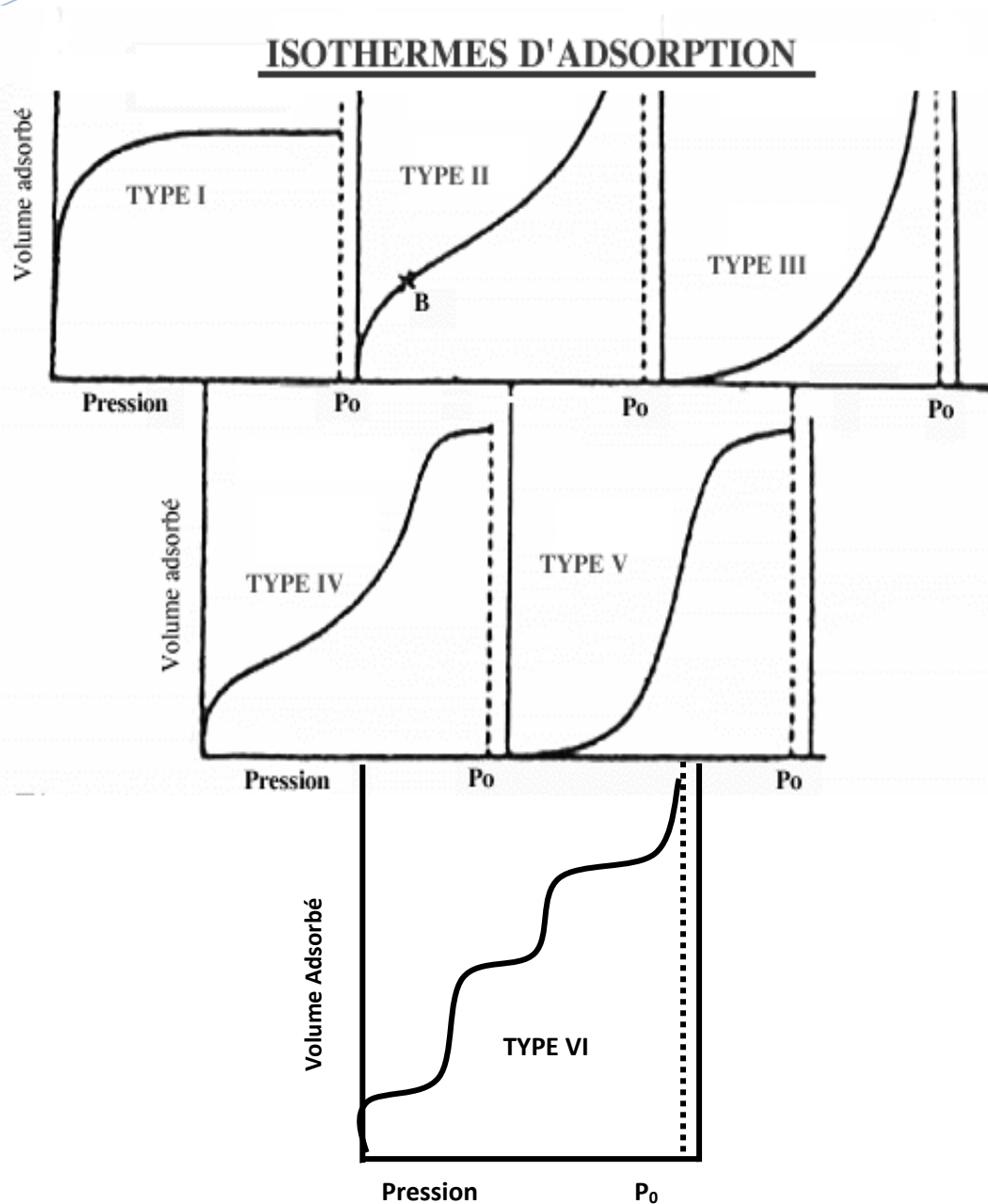


Figure II.2. Les différents types des isothermes d'adsorption [74].

### II.7. Modèle d'isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation existante entre le développement de l'adsorption et la pression du gaz à adsorber à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

#### II.7.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :



## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

- On admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres à la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{II.1})$$

Où

$C_{eq}$  : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

$q_e$ : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

$K_L$  : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

$b$  : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).



**Figure II.3.** Modèle d'adsorption en monocouche.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation,  $R_L$ , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{II.2})$$

$C_0$  étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de  $R_L$  renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- ✚ Défavorable pour  $R_L > 1$ .
- ✚ Irréversible pour  $R_L = 0$ .
- ✚ Favorable pour  $0 < R_L < 1$ .

## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

### II.7.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (II.3).

La constante  $K_F$  est égale à la valeur de  $q_e$  lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

$$q_e = k_F C_{e,q}^{1/n} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$K_F$  et  $n$  : constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Des valeurs de  $n > 1 \Rightarrow n \in [2,10] \Rightarrow$  On a une adsorption favorable.

Des valeurs de  $n < 1 \Rightarrow$  on a une faible adsorption [75].

### II.8. Charbon actif et adsorption

Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisés pour enlever seulement les différents types de colorants [76 - 80] mais sont également employés pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les ions en métal [81,82], les phénols [83 - 85] les hydrocarbures chlorés [86] ...etc. Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour enlever la couleur et d'autres polluants des pertes de textile. Il y a plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs, nous allons présenter quelques études. Parmi ces études, on cite :



## Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Dawood et Sen [87] ont étudié l'élimination de rouge gongo à partir des solutions aqueuses par pin cru et un cône de pin traité par un acide (HCl). Ils ont constaté que l'adsorption de rouge gongo sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de RG, le temps de contact, la température du système et elle diminue avec l'augmentation de pH de la solution et la quantité d'adsorbant utilisée.

Gaspard et al. [88] ont fait une étude comparative de l'adsorption de bleu de méthylène et du phénol sur un charbon actif préparé à partir de la racine de vétiver par voie chimique ont utilisé  $H_3PO_4$  comme agent activant. Le but était de déterminer les principales caractéristiques de charbon préparé à savoir la caractérisation de leur porosité, de leurs groupes fonctionnels à la surface et d'arriver à mieux comprendre la relation qui existe entre leur structure poreuse de l'adsorbant et les polluants. Les résultats ont montré que le BM (masse moléculaire élevée 373.9 g/mole) s'adsorbe mieux que le phénol (94.1 g/mole) sur les mésopores où les micropores larges de CA et les groupements acides tels que le groupement carboxylique favorisent l'adsorption de BM et les groupements basiques favorisent l'adsorption du phénol. [89].

## III. ÉTUDE ET MODÉLISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DE MBT

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le protocole expérimental qui a conduit à la préparation du matériau adsorbant. Ce dernier est synthétisé à base de Marc de raisin.

Les propriétés physico-chimiques du MBT seront énoncées, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à la technique d'élimination à savoir : l'adsorption.

### III.2. Origine du matériau brut

Le matériau brut que nous avons choisi de valoriser est le Marc de Raisin récupéré comme rejet agricole au niveau de la région de Sidi Ali -Mostaganem.

### III.3. Préparation de l'adsorbant (charbon actif)

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire SEA2M. En effet, les Marcs de raisin sont lavés avec de l'eau distillée en abondance et séchés à 110°C pendant une nuit, ils sont par la suite broyés pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. En dernier lieu, les particules broyées sont tamisées pour obtenir une granulométrie oscillant inférieure à 250 µm.

Le Marc de raisin subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, qui n'est que l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  dont la pureté est de 40% m/m. Le matériau est imprégné pendant 3 heures à une température de 170°C. Cette opération d'imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Après filtration et séchage, le matériau est pyrolysé à 650°C pendant 1 heures puis lavé avec HCl (0,1N) suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée chaude jusqu'à test négatif à l'acétate de plomb. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à 110°C pendant une nuit. Les particules de charbon obtenues vont être tamisées à une granulométrie <250 µm. Finalement, le charbon actif sera

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

stocké dans des récipients hermétiques confinés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi. La figure (III.1) montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation.

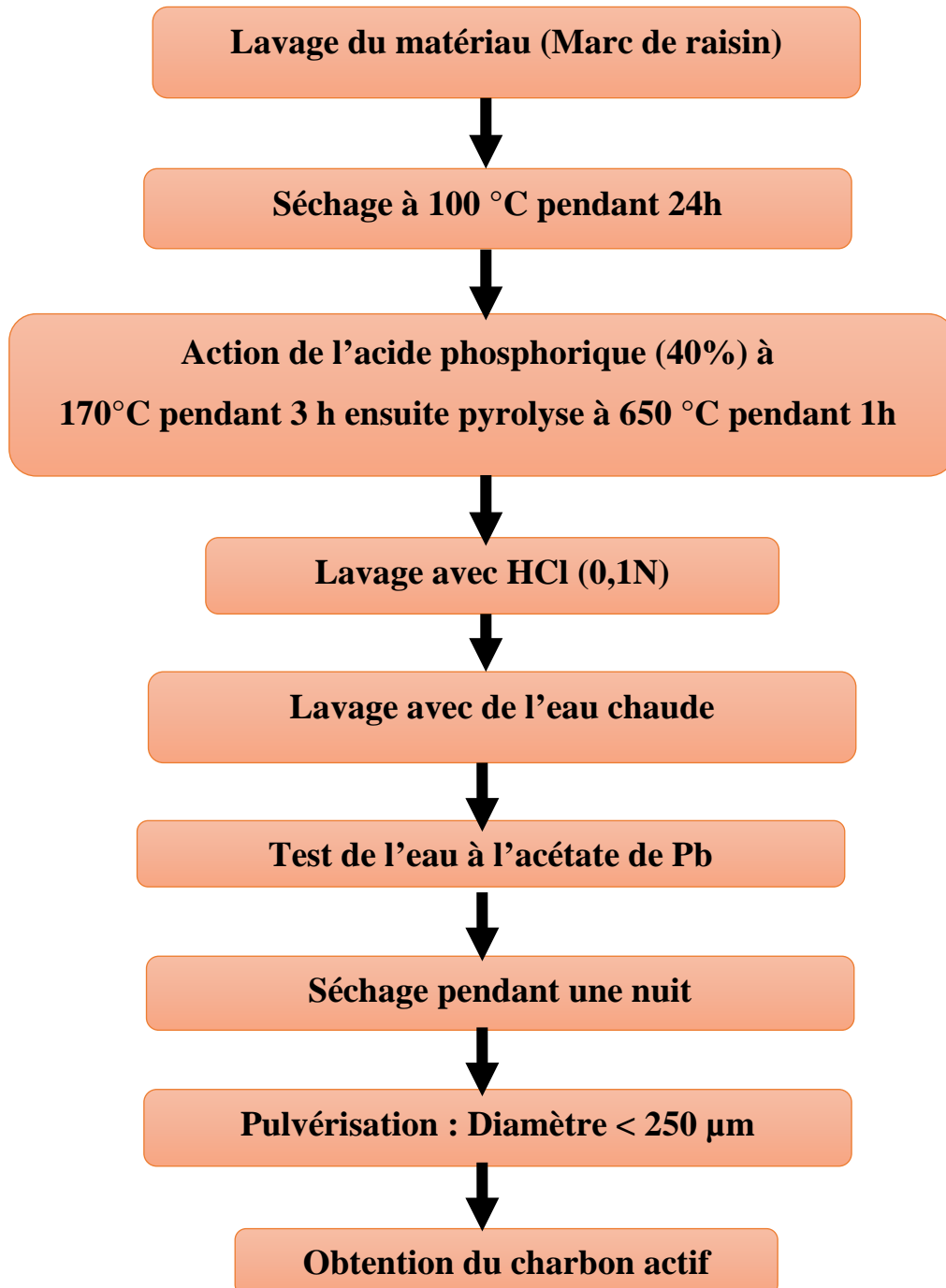


Figure III.1. Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

### III.4. Substance étudiée

Nous avons étudié l'adsorption sur le charbon actif en poudre à base de marc de raisin d'un polluant synthétique largement dans les industries. Le choix est porté sur le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) car le MBT est le composé le plus important des composés aromatiques hétérocycliques avec un groupement benzothiazole. Ses domaines d'applications sont variés et on le retrouve principalement comme agents de vulcanisation dans l'industrie pneumatique, mais il est aussi utilisé comme fongicide et bactéricide. Une importante quantité de MBT se retrouve dans les compartiments aquatiques au cours de la fabrication des produits caoutchouteux et aussi par le biais des produits finis qui en contiennent. En effet, le MBT a été souvent identifié dans les eaux de rejet, dans les stations d'épuration et dans les eaux de surface. Sa présence pose un problème de santé publique dans la mesure où ce composé, au-delà d'une forte odeur désagréable, s'est avéré allergène et toxique pour les organismes aquatiques et très faiblement biodégradable.

**Tableau III.1.** Quelques caractéristiques du 2-mercaptobenzothiazole [90].

<b>Numéro de CAS</b>	<b>149-30-4</b>
<b>Formule chimique</b>	<b>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NS<sub>2</sub></b>
<b>Masse moléculaire</b>	<b>176,25</b>
<b><math>\lambda_{\max}</math></b>	<b>320</b>
<b>Pka</b>	<b>6,95</b>
<b>Etat</b>	<b>En poudre</b>
<b>Caractéristique chimique</b>	<b>Pesticide à la fois anionique et cationique</b>
<b>Couleur</b>	<b>Jaune</b>
<b>Odeur</b>	<b>Forte odeur</b>
<b>Densité apparente</b>	<b>1,42</b>
<b>Solubilité dans l'eau</b>	<b>0,1g 0,1g/100ml</b>
<b>pH</b>	<b>6,3</b>

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

Les benzothiazoles sont dans leur majorité des cénobitiques hétérocycliques dont la structure chimique de base est constituée de deux cycles : un cycle benzénique accolé à un cycle thiazole.

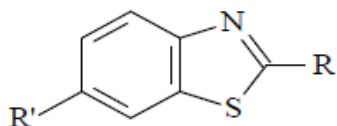


Figure III.2. Structure de base des benzothiazoles [90].

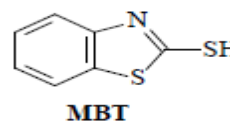


Figure III.3. Structure moléculaire du MBT [90].

### III.5. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant de la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

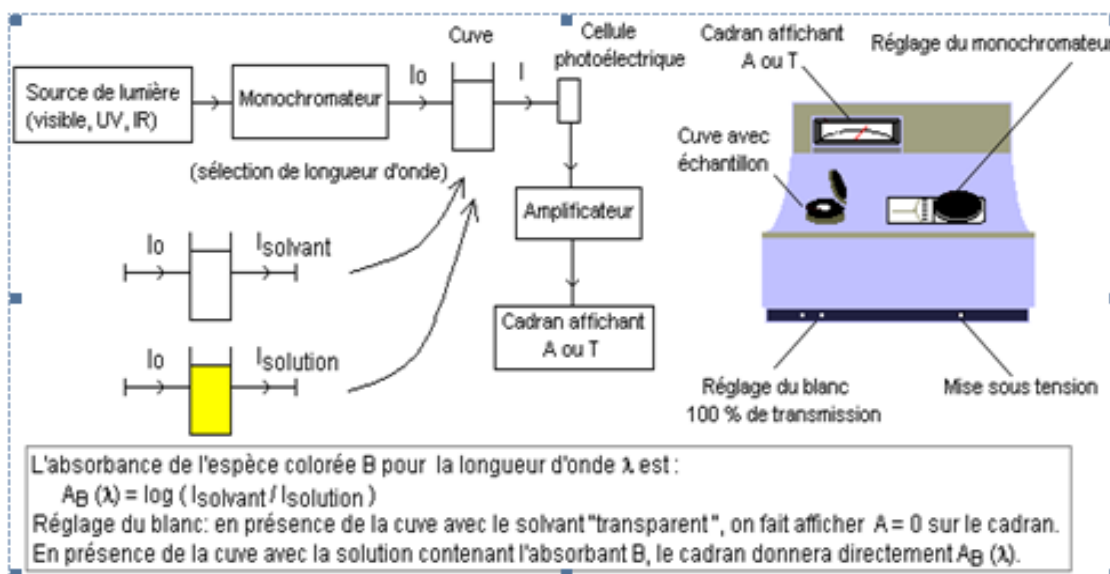


Figure III.4. Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible [90].

#### III.5.1. Loi d'adsorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra-violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

### ❖ Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur  $L$  de solution d'un corps adsorbant. Soit  $I_0$  la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et  $I$  la puissance rayonnante à la sortie,  $C$  la concentration du corps absorbant et  $\epsilon$  l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer- Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log (I_0/I) = \log (1/T) = \epsilon LC$$

Avec :

**T** : Facteur de transmission ou transmittance.

**A** : Absorbance ou densité optique.

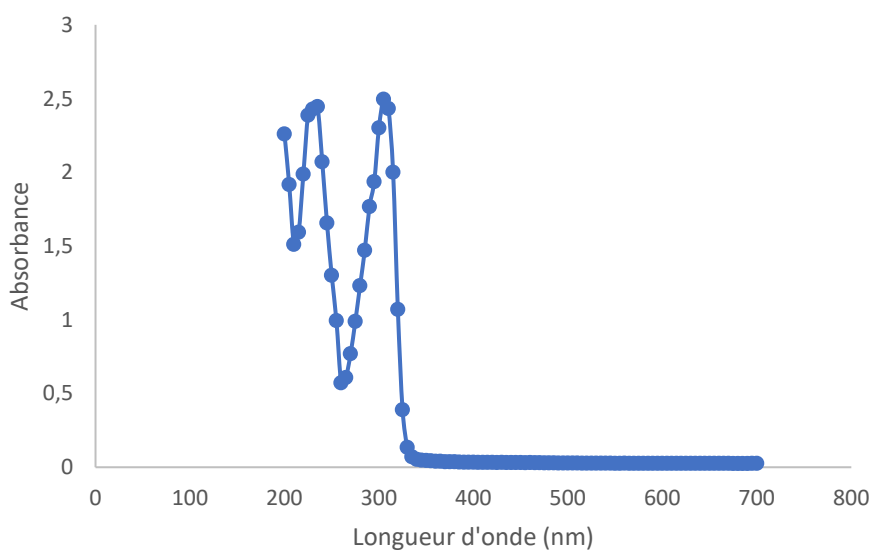
**C** : Concentration massique du composé dosé.

**I, I<sub>0</sub>** : Intensité du faisceau émergent et incident

**$\epsilon$**  : Coefficient d'extinction moléculaire.

**L** : Epaisseur de la cuve [90].

### III.6. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du MBT



**Figure III.5.** Spectre de balayage du MBT dans le domaine ultra-violet.

On remarque, que le spectre d'absorption du MBT présente deux bandes principales dans l'ultra-violet. C'est à partir de ces résultats qu'on a pu savoir que le MBT possède deux formes structurales. Une forme moléculaire (correspondant à la bande sur 305 nm) et une forme anionique (correspondant à celle sur 235 nm).



### III.7. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Le spectromètre utilisé est un appareil (Shimadzu 1240 UV-Vis). La longueur d'onde du maximum d'absorption est 305 nm. L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 2mg/l à 14 mg/, la courbe d'étalonnage du MBT est donnée par la courbe de la figure III.6. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 14 mg/L, avec un coefficient de détermination,  $R^2$  égal à 0,9998.

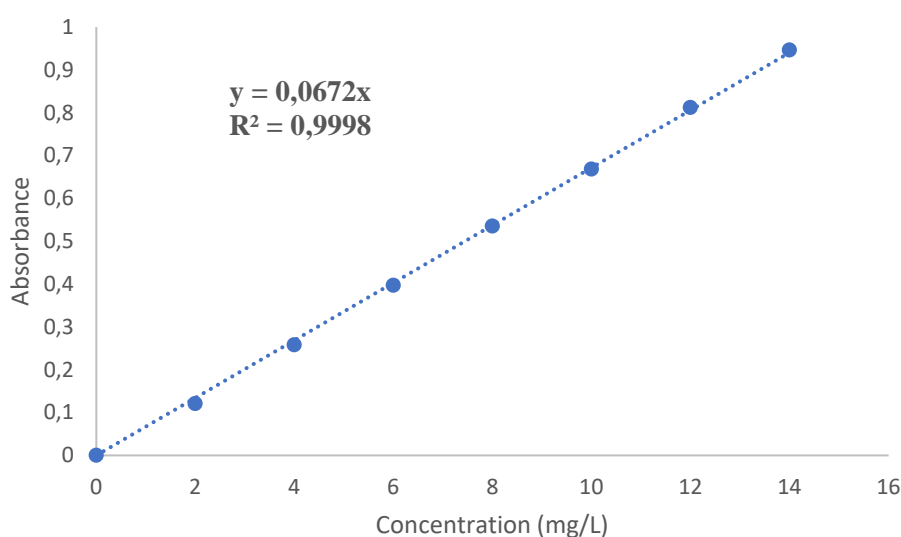


Figure III.6. Courbe d'étalonnage du MBT à 305 nm.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égale à 0.99 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation,  $A = 0.067 C$  pour déterminer la concentration en MBT d'une solution donnée.

### III.8. Etude de l'adsorption du MBT

Cette partie sera consacrée à l'étude de l'adsorption du MBTle charbon actif à base de Marc de raisin. Pour chaque expérience d'adsorption réaliser via un procédé de bain thermostaté à l'issue de l'équilibre la suspension est centrifugée et la quantité adsorbée est déterminer par la différence entre les concentrations initiale et finale. L'étude de l'adsorption de MBT sur notre support, implique la détermination de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques, tel que : le temps d'équilibre, la dose, le pH, la température.

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_{eq}) \cdot V/m \quad (III.1)$$

Où :

$C_0$  : concentration initiale de colorant (mg/L).

$C_{eq}$  : concentration de colorant à l'équilibre (mg/L).

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

$m$  : Quantité d'adsorbant (g).

### III.8.1. Effet du temps d'équilibre

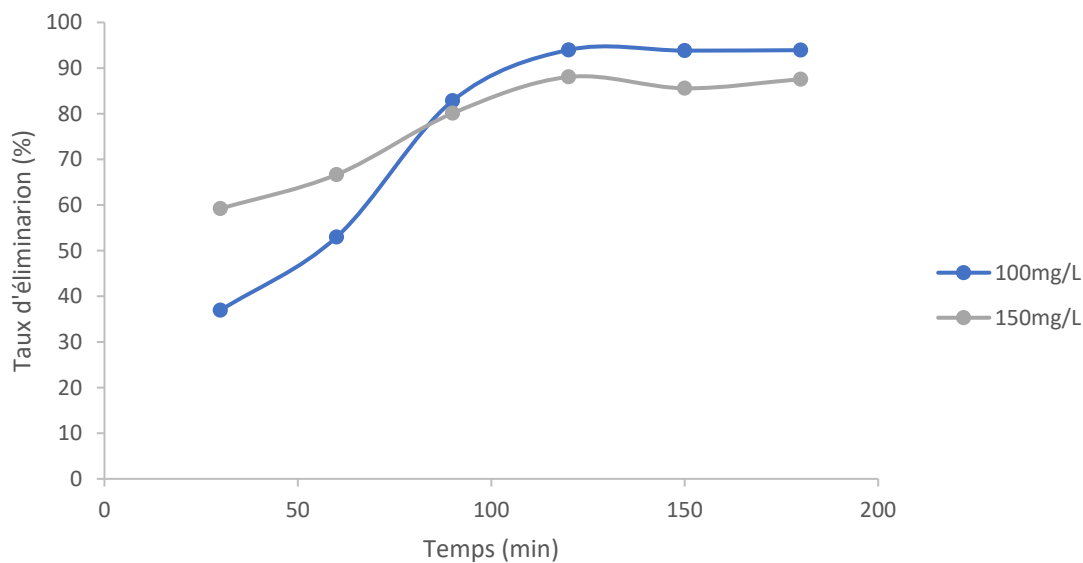
L'étude de l'adsorption du MBT en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbant nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Cette étude a été menée dans le but de déterminer le taux d'élimination du MBT depuis leur mise en contact jusqu'à 180 min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 0,025L prélevés des deux solutions du MBT de concentrations 100 et 150 mg/L. Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.025 g le charbon actif. Les solutions ont été analysées au bout de 30 min jusqu'à 180 min.

La centrifugation en vue de la séparation du charbon actif et de l'adsorbant a été effectuée à 2000 tr/min pendant 30 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000U/min). Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

L'évolution du taux d'élimination du MBT adsorbée en fonction du temps est présentée sur la figure III.7.

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT



**Figure III.7.** Taux d'élimination du MBT en fonction du temps.

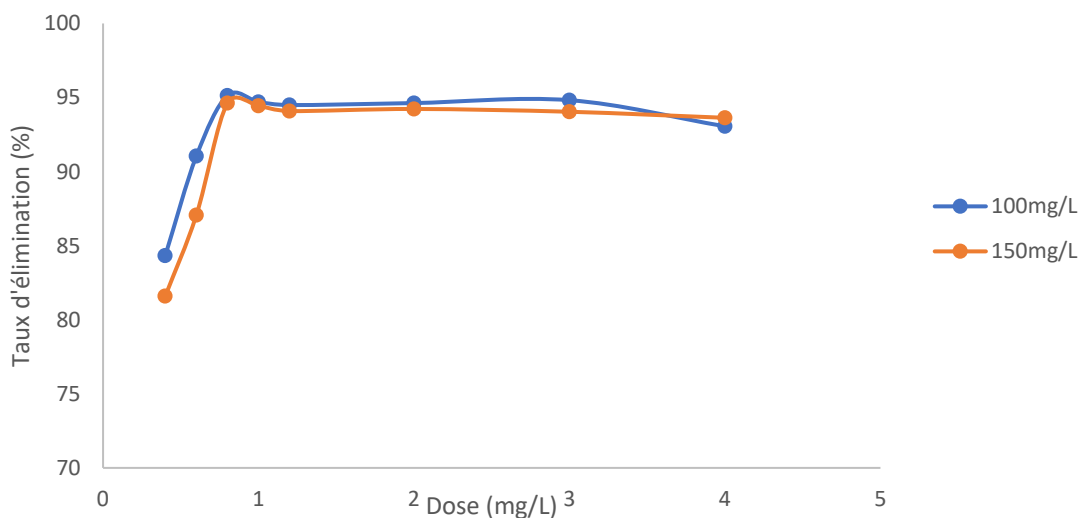
On constate d'après la figure III.7 que le taux d'élimination du MBT augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et Le MBT. Ainsi le temps d'équilibre retenu est de 120 minutes parce qu'au-delà de ce temps le pourcentage d'élimination est presque constant.

### III.8.2. Effet de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le cout du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 0.025L des deux solutions de concentration 100 et 150 mg/L ont été mélangés et agité respectivement avec 0.01, 0.15, 0.02, 0.025, 0.03, 0.05, 0.075 et 0.1 g d'adsorbants étudiés pendant 120 minutes.

Après centrifugation, les solutions ont été analysées afin de déterminer leurs concentrations qui permettra la détermination du taux d'élimination de la substance à fixer. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la figure III.8.

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT



**Figure III.8.** Taux d'élimination du MBT en fonction de la dose du charbon actif.

D'après les résultats de la figure III.8, on remarque que l'augmentation de la concentration initiale en substrat, entraîne une augmentation appréciable de sa quantité adsorbée pour le charbon utilisé. Cette amélioration peut être justifiée par une augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse. Pour la suite des travaux, nous allons prendre une concentration de 0,8 g/L.

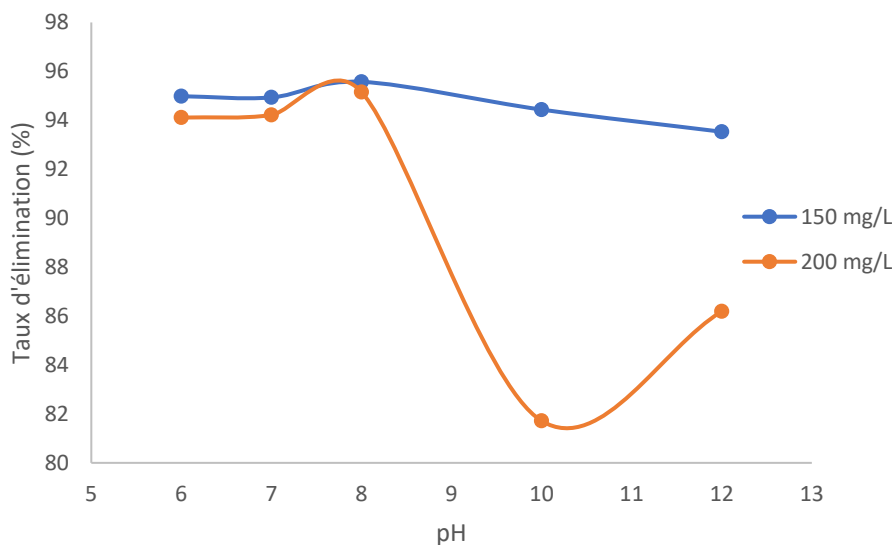
### III.8.3. Etude de l'effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [91,92].

Dans notre travail, l'étude de l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base de Marc de raisin est effectuée, selon les cas pour les valeurs de pH entre 6 et 12 (Pour éviter la précipitation du MBT, les pH acides n'ont pas été considérés). Cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce composé associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction de pH. Ce dernier est ajusté le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés.

La figure III.9 montre la variation du taux d'adsorption du MBT en fonction du pH.

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT



**Figure III.9.** Taux d'élimination du MBT en fonction du pH.

La figure III.9 montre le pourcentage d'élimination du MBT en fonction du pH de la solution pour le charbon actif. On peut observer que pour ce système, l'augmentation du pH de la solution entraîne une meilleure rétention du MBT jusqu'à un pH = 8, suivie par une diminution. Nous pouvons donc conclure que la forme moléculaire présente une meilleure rétention que la forme anionique. Ceci est dû à la différence des propriétés physico-chimiques des deux formes. Plusieurs auteurs ont montré que la solubilité des composés organiques augmente considérablement avec le pH. En effet, une augmentation du pH entraîne un caractère hydrophile plus grand des composés organiques. Par contre les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte [93].

### III.8.4. Étude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du MBT

La dépendance de la température du processus d'adsorption est un phénomène complexe. Les paramètres thermodynamiques, comme la chaleur de l'adsorption et l'énergie d'activation jouent un rôle important en prévoyant le comportement d'adsorption et tous les deux dépendent fortement de la température [94].

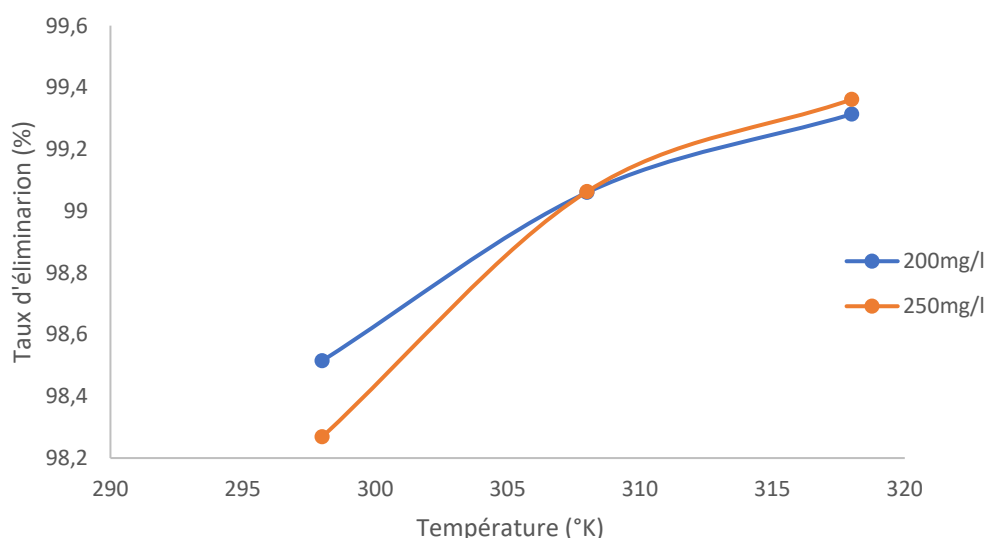
Les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

température sur l'adsorption [95 - 98]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du MBT par notre adsorbant. Des flacons contenant 0,025 L des solutions de concentration connues du MBT auxquelles nous avons ajouté la dose trouvée pour le charbon actif, l'ensemble est placé dans un bain marie à l'aide d'un thermostat réglé successivement à différentes températures pour chaque concentration, l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis filtré et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats d'adsorption du MBT en fonction de la température sont représentés graphiquement sur la figure III.10.



**Figure III.10.** Effet de la température sur l'adsorption du MBT.

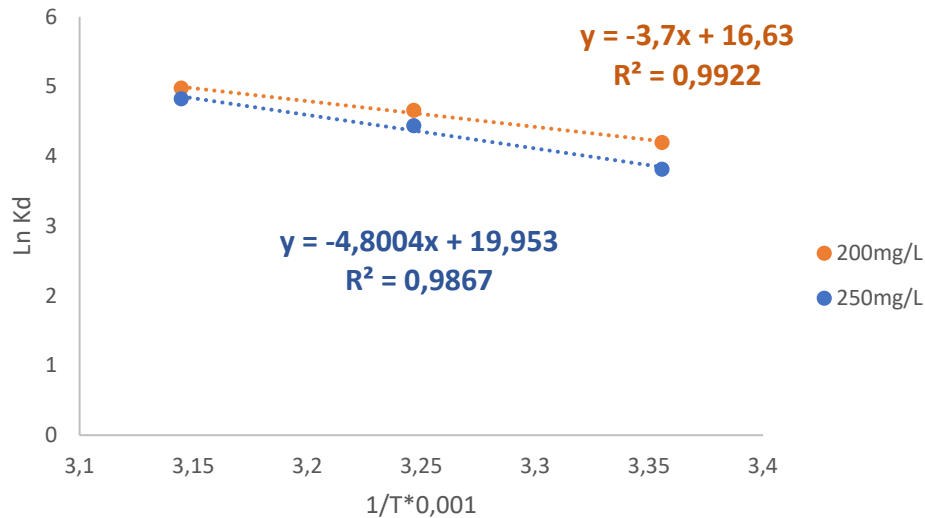
La figure présentée ci-dessus montre le taux d'adsorption aux trois températures différentes. Pour le composé étudié, le taux d'élimination augmente avec une augmentation de la température. Par conséquent, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption.

### III.8.4.1. Détermination des paramètres thermodynamiques

Pour l'adsorption du MBT sur le charbon actif, les paramètres thermodynamiques comme le changement d'enthalpie ( $\Delta H$ ), changement de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) ainsi que l'entropie ( $\Delta S$ )

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

peut être estimé en utilisant des constantes d'équilibre qui changeant avec la température. La figure ci-dessous représente la variation du coefficient de distribution en fonction de la température qui nous permet de calculer les valeurs de ces paramètres.



**Figure III.11.** Variation de  $\ln K_d$  en fonction de  $(1/T) * 0,001$  pour l'adsorption du MBT par le charbon actif à base de Marc de raisin.

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution [99, 100] Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_{ad,é}}{C_{éq}} = \frac{(C_0 - C_{éq})}{C_{éq}} \quad (III.2)$$

Avec

$K_d$  : Coefficient de distribution (L/g).

$C_{ad,é}$  : Est la quantité du solide (mg) adsorbée sur l'adsorbant par L de la solution à l'équilibre (mg/L).

$C_{éq}$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (III.3)$$

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

Nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{III.4})$$

Le tracé de la droite  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée et la pente.

Les résultats sont résumés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2.** Paramètres thermodynamiques d'adsorption du MBT.

Type de charbon	Concentration (mg/L)	Équation	$\Delta G$ (KJ/mol)			$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol)
			298	308	318		
Charbon actif à base de Marc de raisin	200	$y = -3,7x + 16,63$ $R^2 = 0,9922$	-10,39	-11,92	-13,15	0,030	0,138
	250	$y = -4,8004x + 19,953$ $R^2 = 0,9867$	-9,45	-11,35	-12,74	0,04	0.165

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative. Ceci indique que l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base du Marc de raisin est spontanée quelque soit la température.

L'adsorption est endothermique, car la valeur de  $\Delta H$  est positive. De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. La valeur de  $\Delta S$  est positive suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. L'évolution de ces grandeurs thermodynamiques révélerait une chimisorption.

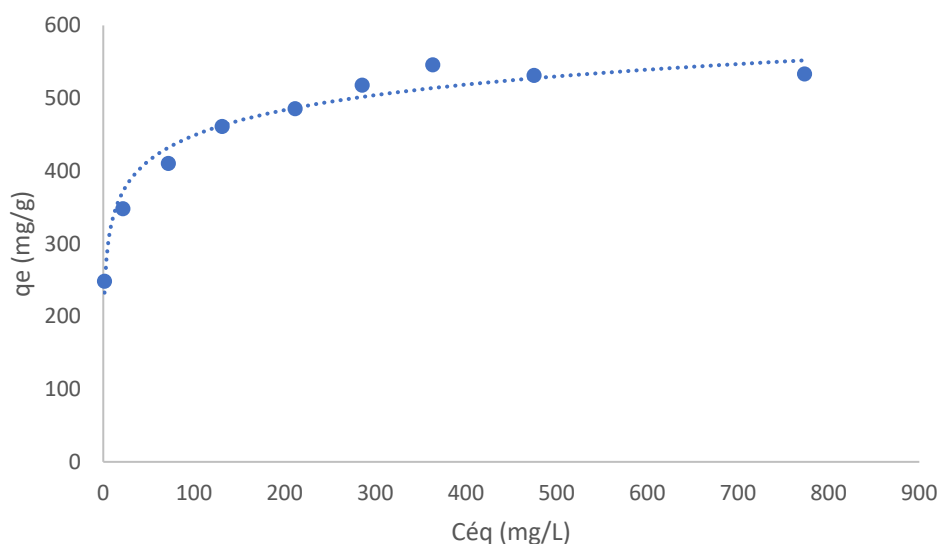
### III.9. Isothermes d'adsorption du MBT

L'isotherme d'adsorption est la courbe liante, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches.



## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

L'isotherme d'adsorption du MBT à 45°C, par charbon actif, est présenté sur la figure III.12, en coordonnées la quantité d'adsorption par gramme d'adsorbant,  $Q_e$ (mg/g), en fonction de la concentration de soluté restante en solution à l'équilibre,  $C_e$  (mg/l).



**Figure III.12.** Isotherme de l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base de Marc de raisin.

L'isotherme d'adsorption a été classée par Giles et al. En six types principaux, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, l'isotherme expérimentale obtenue est de type L (Langmuir), il indique que lorsque la concentration initiale du MBT augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites du charbon actif. Dans ce type d'adsorption, les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption peuvent être modélisés par différents modèles. Ainsi, différents modèles ont été testés dans le but de trouver une relation mathématique entre la concentration du soluté dans la solution à et la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre mg/g.

L'intérêt de l'utilisation de différents modèles est d'obtenir des informations concernant la capacité d'adsorption maximale, les interactions possibles entre les adsorbats, ainsi que les réactions mis en jeu à l'interface liquide-solide.

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

Plusieurs fonctions d'erreurs sont utilisées dans la littérature pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec les résultats expérimentaux. Dans ce contexte, on a choisi trois types de fonction erreur parmi les plus utilisés dans littérature [101, 102] :

1. La somme des carrés des écarts (SSE) :

$$SSE = \sum_i (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 \quad (III.5)$$

2. Chi-square test( $\chi^2$ ) :

$$Chi - SquareStatistic = \chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (III.6)$$

3. L'erreur quadratique moyenne (RMSE) :

$$RMSE = \sqrt{(1/N - 2) * \sum_1^N (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2} \quad (III.7)$$

Un autre paramètre a été utilisé pour évaluer la validité des isothermes théoriques, il s'agit du coefficient de corrélation  $R^2$ . Il est bien clair que plus les valeurs des erreurs sont faibles plus le modèle décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption, plus il y a un accord entre les données expérimentales et les données de calcul et plus le modèle converge et devient favorable.

### III.9.1. Isothermes de Langmuir et de Freundlich linéaires et non linéaires

Selon la nature de l'adsorbant et le type d'interaction, on peut distinguer plusieurs types d'isothermes. Afin de trouver un modèle approprié qui puisse être utilisé à des fins de conception, deux isothermes d'adsorption bien connues et largement adoptées, à savoir : Langmuir, qui suppose que l'adsorption a lieu sur des sites homogènes spécifiques au sein de l'adsorbant sans interaction latérale entre les molécules adsorbées et Freundlich [103] qui décrit l'adsorption comme ayant lieu sur une surface hétérogène de l'adsorbant, ont été ajustés aux données expérimentales pour décrire l'adsorption du MBT à l'interface solide-liquide. Le tableau III.3 résume les formes linéaires et non linéaires des modèles isothermes utilisés dans cette étude.

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

**Tableau III.3.** Forme linéaire et non linéaire des isothermes de Langmuir et Freundlich.

Isotherme	Non linéaire	Linéaire	Tracer
Langmuir I	$q_e = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	$C_{eq}/q_e = C_{eq} \frac{1}{b} + \frac{1}{bK_L}$	$C_{eq}/q_e = f(C_{eq})$
Langmuir II		$1/q_e = \frac{1}{b} + \frac{1}{bK_L} \frac{1}{C_{eq}}$	$1/q_e = f\left(\frac{1}{C_{eq}}\right)$
Langmuir III		$q_e = b - \frac{1}{b} \frac{q_e}{C_{eq}}$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_{eq}}\right)$
Freundlich	$q_e = k_F C_{eq}^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq}$	$\ln q_e = f(\ln C_{eq})$

### III.9.1.1. Méthode linéaire

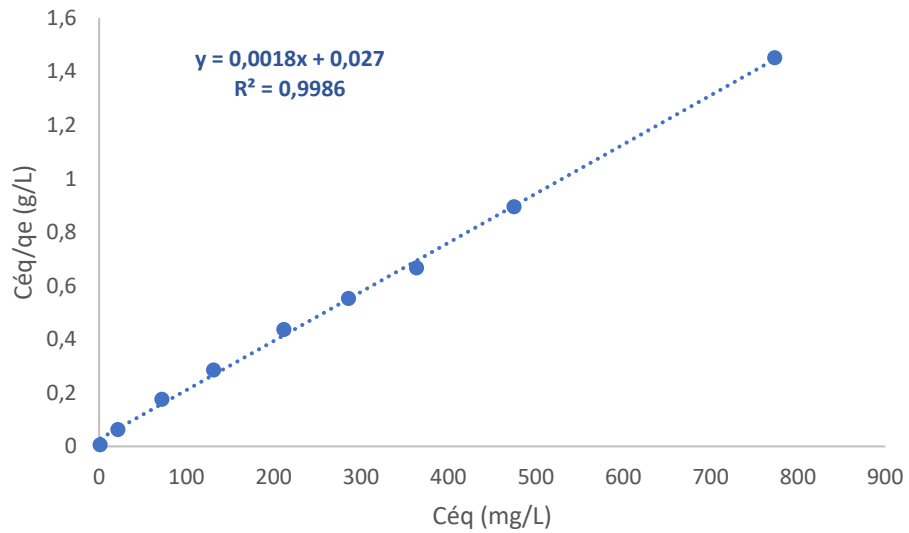
Afin de chercher l'isotherme adéquate, traitée par la méthode linéaire, pour décrire le système d'adsorption du MBT par le charbon actif à base de Marc de raisin, nous avons appliqué pour chaque isotherme les fonctions d'erreur citées ci-dessus sur les valeurs de  $q_e$  expérimentales et calculées. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4.** Valeurs des paramètres des isothermes testées et des fonctions d'erreur obtenues, par la méthode linéaire, pour l'adsorption du MBT par le charbon actif à base de Marc de raisin.

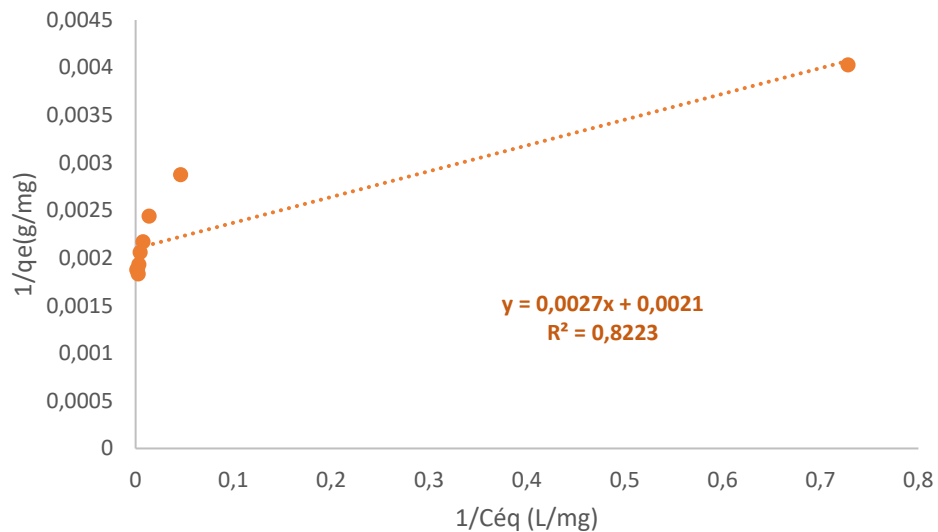
	Modèle de Langmuir			Erreurs		
	Paramètres de Langmuir I					
Régression linéaire	<b>b</b>	<b>K<sub>L</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>χ<sup>2</sup></b>	<b>SSE</b>	<b>RMSE</b>
	555,556	0,067	0,999	885,43	46492,35	81,50
	<b>Paramètres de Langmuir II</b>			<b>Erreurs</b>		
	<b>b</b>	<b>K<sub>L</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>χ<sup>2</sup></b>	<b>SSE</b>	<b>RMSE</b>
	476,190	0,778	0,822	59,05	27397,37	62,56
	<b>Paramètres de Langmuir III</b>			<b>Erreurs</b>		
	<b>b</b>	<b>K<sub>L</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>χ<sup>2</sup></b>	<b>SSE</b>	<b>RMSE</b>
	486,060	0,725	0,654	55,79	26206,42	61,19
	<b>Modèle de Freundlich</b>			<b>Erreurs</b>		
	<b>Paramètres de Freundlich</b>					
	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>χ<sup>2</sup></b>	<b>SSE</b>	<b>RMSE</b>

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

	237,674	7,593	0,981	5,30	2802,83	20,01
--	---------	-------	-------	------	---------	-------

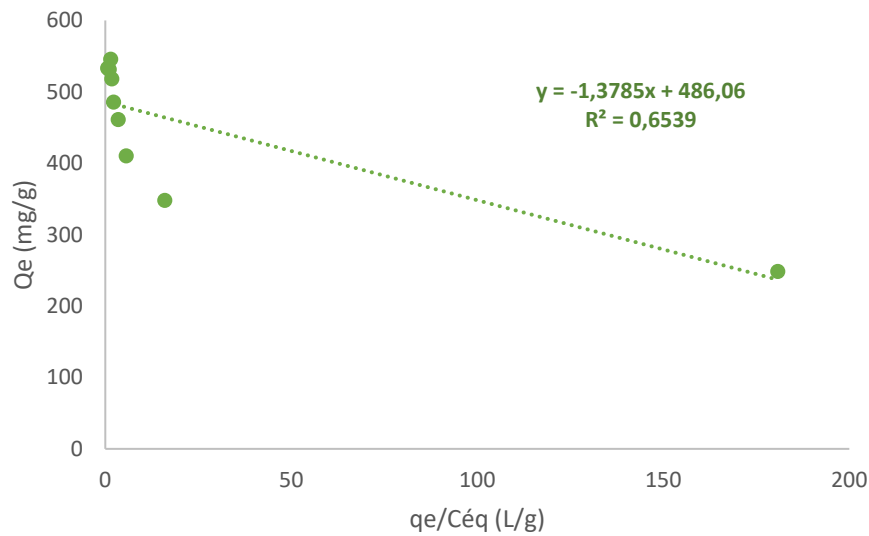


**Figure III.13.** Isotherme de Langmuir de forme linéaire I.

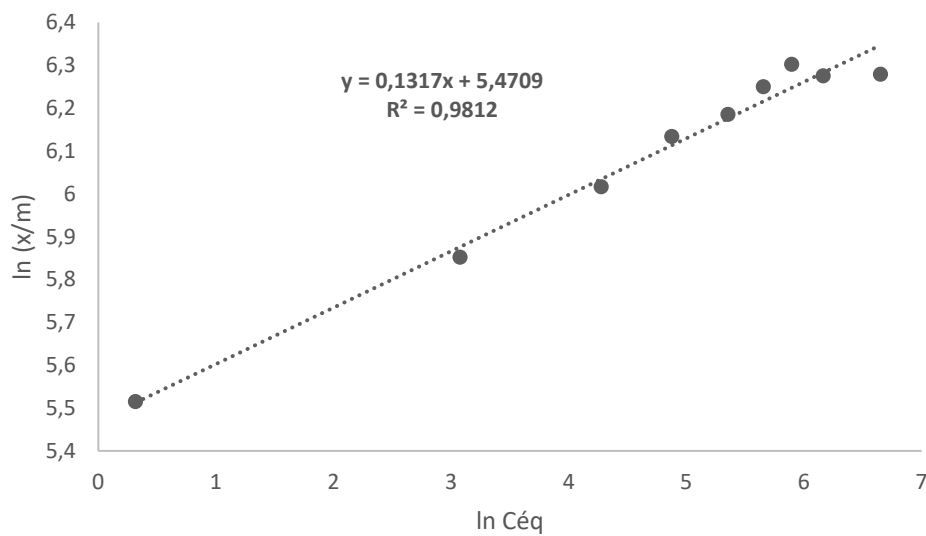


**Figure III.14.** Isotherme de Langmuir de forme linéaire II.

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT



**Figure III.15.** Isotherme de Langmuir de forme linéaire III.



**Figure III.16.** Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich.

L'analyse des résultats montre que les deux modèles, Langmuir I et Freundlich présentent le plus grand coefficient de détermination ( $R^2 > 0,98$ ) ; par contre, on remarque que le modèle de Freundlich a les plus faibles valeurs des différentes fonctions d'erreur.

D'après ces résultats on peut dire que le modèle de Freundlich représente mieux les données expérimentales de l'adsorption du MBT sur notre adsorbant.

## Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT

Bien que la régression linéaire soit une méthode qui est largement utilisée pour déterminer les paramètres des isothermes, Cependant au cours des dernières années, plusieurs chercheurs suggèrent la méthode non linéaire comme la meilleure pour déterminer les isothermes d'adsorption, en raison de sa minimisation d'erreur entre les résultats expérimentaux et calculés [104, 105]. En fait, la linéarisation des équations des isothermes non-linéaires change leurs formes primitives, ce qui peut changer la structure de distribution d'erreur et par conséquent produire des résultats différents [106].

Pour cette raison et pour trouver le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption du MBT par le charbon actif, nous avons appliqué la méthode de régression non-linéaire sur le modèle de Langmuir et Freundlich.

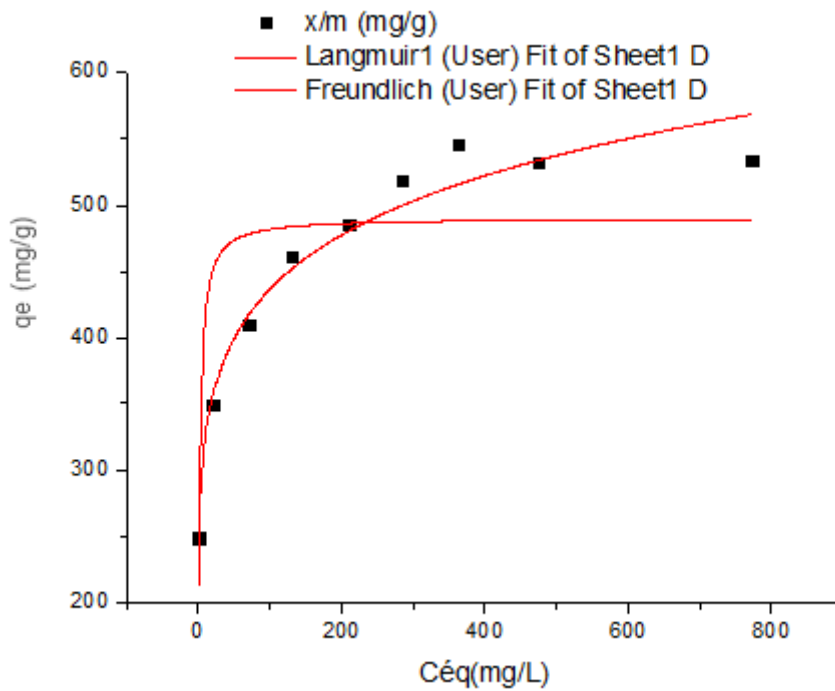
### III.9.1.2. Méthode non linéaire

Les valeurs des paramètres des isothermes, traitées par la méthode non linéaire, et des fonctions d'erreur obtenues pour l'adsorption du MBT par le charbon actif, sont regroupées dans le tableau III.5.

**Tableau III.5.** Valeurs des paramètres et des fonctions d'erreurs des isothermes obtenues pour la régression non linéaire.

Régression non linéaire	Paramètres de Langmuir non linéaire			Erreurs		
	b	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	RMSE
	490,611	0,560	0,641	57,41	25492,14	60,35
	Paramètres de Freundlich non linéaire			Erreurs		
	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	RMSE
	241,939	7,789	0,961	5,35	2765,49	19,88

### Chapitre III : Étude et modélisation des isothermes d'adsorption de MBT



**Figure III.17.** Régressions non linéaires de l'isotherme de Langmuir et Freundlich.

Les valeurs des fonctions d'erreur pour la régression non linéaire du modèle de Freundlich sont réduites par rapport à celles de Langmuir et avec un coefficient de détermination plus élevée. Plus les valeurs de la fonction d'erreur sont faibles, plus il y a un accord entre les données expérimentales et les données de calcul, donc, on peut conclure que le modèle de Freundlich devient favorable pour modéliser l'adsorption du MBT par le charbon actif à base de Marc de raisin.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

L'évolution de l'humanité et du confort de la vie quotidienne des gens a multiplié de façon continue les sources de pollution et les quantités d'éléments polluants rejetés par l'homme dans la biosphère, et la diversité de ceux-ci sans cesse a augmenté.

Dans le premier cas de notre étude qui est l'élimination de MBT par le charbon actif, nous avons valorisé un déchet alimentaire qui est le Marc de raisin en traitant chimiquement par de l'acide phosphorique selon un protocole approprié au sein du laboratoire de recherche SEA2M. Le matériau en question a été testé sur un pesticide appartenant à la famille des benzothiazoles, il s'agit de mercaptobenzothiazole.

Les résultats exposés dans la partie expérimentale ont démontré d'une part, que les pesticides pouvaient être éliminés par le procédé d'adsorption par variation des paramètres expérimentaux à savoir : le temps d'équilibre, la dose, le pH et la température.

Le pourcentage d'adsorption du MBT augmente avec l'augmentation du temps de contact et de la masse d'adsorbant. De même, la capacité d'adsorption du MBT augmente lorsque la concentration initiale de la solution augmente. L'étude de l'effet de la température montre que l'augmentation de cette dernière favorise la rétention du MBT par le charbon actif à base de Marc de raisin. Les données thermodynamiques montrent que la réaction d'adsorption est spontanée et endothermique.

La modélisation des deux isothermes d'adsorption étudiée à savoir le modèle de Langmuir et de Freundlich ont été étudiées, en nous basant sur la somme des écarts (SSE), la statistique du chi carré ( $\chi^2$ ), l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et les coefficients de corrélation  $R^2$ .

En effet, les courbes de simulation des isothermes d'adsorption du MBT sur le charbon actif nous permettent de conclure que dans le domaine de concentrations utilisées, il y a une





## Conclusion générale

bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Freundlich. Ce qui indique la formation d'un recouvrement monomoléculaire des sites de la surface du charbon actif.

Et en perspective, il est souhaitable d'utiliser d'autres modèles comparatifs par la méthode linéaire et non linéaire de cette substance.

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Lorraine Rouisse Et Al, « Déchets Et Sols Pollués », Environnement Et Santé Publique, Edisem / tec et doc action val / paris, 2003.
- [2] H.X. Li, R.J. Zhang, L.Tang, J.H. Zhang, Z.G. Mao, Bioresour. 9, 6698, 2014.
- [3] N. Douara, B. Bestani, N. Benderdouch, L. Duclaux, Desalin. Traitement de l'eau. 57, 5529, 2015.
- [4] R.CALVET Les pesticide dans le sol. Edition France Agricole 2005.
- [5] MERGHID Manel , DEBBACHE Meriem , FOUGHALI Imane, Impacts des pesticides utilisés dans la plasticulture sur la santé humaine En Algérie, Etude de cas la wilaya de Constantine ,2017.
- [6] C.E. Chitour, Physico-chimique des surface, vol 2, édition OPU 1992.
- [7] J. REUNGOAT, Etude d'un procédé hybride par l'ozone.
- [8] Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse.
- [9] Délivré par l'institut national de sciences appliquées de Toulouse. Page 74. 2007.
- [10] Bashkova, S., Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically active nitrogen, Carbon, 45, p.1354-1363, 2007.
- [11] L. Robert, Généralités sur l'adsorption, J2780-2040, 1997.
- [12] B. Bestani, Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2005.



## Références bibliographiques

- [13] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, A.P. Carvalho, Activated carbons for the adsorption of ibuprofen, *Carbon* 45:1979–1988, 2007.
- [14] Huang, L., et al., Study on mechanism and influential factors of the adsorption properties and regeneration of activated carbon fiber felt (ACFF) for Cr(VI) under electrochemical environment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(6): p. 2986-2994, 2014.
- [15] H. Le pape, Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion. Thèse doctorat, Université de Limoges 2003. [16] Deline.F, « l'épuration physico-chimique des eaux. » Éditions Cebedoc, (1988).
- [17] L. Robert, Généralités sur l'adsorption, 1997, J2780-2040.
- [18] Cyril et Gomella, Traitement des eaux publiques industrielles et privées, édition Eyrolles Paris, 2<sup>ème</sup>, 1987.].
- [19] Sites web: <http://www.charbonactif.com>. (19/10/2012).
- [20] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, 57, pp. 603, 1985.
- [21] W.W. Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, édition techniques et documentation Lavoisier, 1982.
- [22] Thermoul. M « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption des substances organiques et inorganiques », Mémoire de Magister. Université de Mostaganem (2004-2005).
- [23] Young, C.T. Nuts, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 17, 521-579, 1996.
- [24] S. Wang, S. Gao, Y. Tang, L. Wang, D. Jia, L. Liu, Facile solid-state synthesis of highly dispersed Cu nano spheres anchored on coal-based activated carbons as an efficient heterogeneous catalyst for the reduction of 4-nitrophenol, *Journal of Solid State Chemistry*, 260, 117-123, 2018.
- [25] A. Lambiotte, Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent # 2, 289- 917, 1942.



## Références bibliographiques

- [26] Whittaker, M.P.M and Grindstaff, L.I, Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3, 822, 218. 1974.
- [27] Teng, C.L. and Wang F-S, Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent # 5, 976, 484. 1999.
- [28] Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. Synthesizing carbon from sludge. US Patent # 6, 030, 922. 2000.
- [29] A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ . Journal of Hazardous Materials, B119, 189-194, 2005.
- [30] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. Carbon 32, 4, 693-702, 1994.
- [31] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. Carbon 23, 1, 19-24, 1985.
- [32] Laine, J. and Calafat, A. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. Carbon 29, 949-953, 1991.
- [33] J. Liu, B. Liu, C. Wang, Z. Huang, L. Hu, X. Ke, L. Liu, Z. Shi, Z. Guo, Walnut shell – Derived activated carbon: Synthesis and its application in the sulfur cathode for lithium–sulfur batteries, Journal of Alloys and Compounds, 718, 373-378, 2017.
- [34] Ahmadena, M., Marshall, W.E., and Rao, R.M. Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. LSU Ag Center Bulletin 809. 2001.
- [35] Kifuani Kia Mayeko, Mukana Wa muanda, Nokivesituluta, Misibonoeyul'anki, NzuziPanzi, Pungi Punzi, KuyimaBadibanga, adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales : préparation et caractérisation du charbon actif, Revue Congolaise des Science Nucléaire, Vol20, N°1/2, 216-223, 2004.
- [36] B. Girgis, S. Yunis, A. M. Soliman, Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation Materials Letters 57: 164 – 172. 2002.



## Références bibliographiques

- [37] Mozammel, H.M. Marsahiro, O., and SC. B. Activated charcoal from coconut tshellusing ZnCl<sub>2</sub> activation. Biomass and Bioenergy 22,397-400, 2002.
- [38] A.TOR; MEMIN AYDIN; S .OZCAN, J. Analytica Chimica Acta 559, 173-180, 2006.
- [39] B.Bestani, N.Benderdouche, B.Benstaali, M.Belhakem, A.Addou, «Methylene blue and iodine adsorption into an activateddesert plant», journal of bioresource technology, 2008.
- [40] Miquel la qualité de l'eau et l'assainissement en France 102-215-2/102-215-21.pdf.
- [41] index phytosanitaire ACTA. Association de coordination technique agricole, 2006.
- [42] Dahane Soraya. « La préconcentration de micro polluants organiques dans l'eau et de leur extraction par des nanomatériaux » thèse de doctorat université d'Oran. 2015.
- [43] M .A. SLASLI, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [44] TERMOUL, M. « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques ». Thèse de doctorat, Département de Chimie, Faculté des Sciences et sciences de l'ingénieur, Algérie. 2009.
- [45] [Eduterre.ens-lyon.fr/nappe/html/Ressources/pesticides](http://eduterre.ens-lyon.fr/nappe/html/Ressources/pesticides), Vu le 19/03/2017 à 22 h 43
- [46] Mekaoui M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état. 2001.
- [47] Christine Cottard : Les pesticides encore appelées produits phytosanitaires, institut français de l'éducation, P 4,2008.
- [48] M. Porta et E. Zumeta : Implementing the Stockholm treaty on persistent organic pollutants, Occupational and environmental medicine, P 59, 2002.
- [49] J.BOLAND ;I.KOOMEN ;J ,VAN LIDTH ;D,E. JEUDE ;J.OUDEJANS. Les pesticed composition, utimisation et risques. Edition Agrodok, 2004.
- [50] Perrat C., Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA,2001.



## Références bibliographiques

- [51] Lavarack, B.P. chemically activated carbons from sugarcane bagasse fractions. Hung. J. Ind. Chem., 25: 157-160. 1997.
- [52] bulletin de l'Organisation mondiale de la Santé volume 86 mars 2008,161-240.
- [53] BATSCH Dorothée : L'impact des pesticides sur la santé humaine, Op.cit, p 70.
- [54] SOCORRO Joanna Etude de la réactivité hétérogène de pesticides adsorbés sur des particules modèles atmosphériques : cinétiques et produits de dégradation, Thèse en vue de l'obtention du diplôme de docteur, France 2015, p 36.
- [55] LACHUER Eliane : les produits phytosanitaires distribution et application, Op .cit, p 43.
- [56] BATSCH Dorothée : L'impact des pesticides sur la santé humaine, Op.cit, p42.
- [57] AKTAR Md. Wasim, Dwaipayan Sengupta, and Ashim Chowdhury : Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards, Toxicol Interdiscip, Slovak Toxicology Society SETOX, Inde, p15, 2009.
- [58] VINCENT Charles et al : La lutte physique en Phytoprotection. Institut national de la recherche agronomique, Paris, 2000, p 8.
- [59] BATSCH Dorothée : l'impact des pesticides sur la santé humaine, thèse pour obtenir le Diplôme de Docteur d'Etat en Pharmacie, faculté de pharmacie, Université Henri Poincare - Nancy 1, 2011, P 50.
- [60] Shahid Ayoub «Simulation et optimisation de procédés d'adsorption modulée en pression - Formulation et résolution à l'aide de l'optimisation dynamique hybride » Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2010)
- [61] Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, p. 241-279, 1978.
- [62] M. Hemati « L'adsorption Industrielle» Inp Enciacet A7
- [63] Bourahla Sarra, Étude de l'électrosorption des cations présents dans une solution polluée, mémoire de magister, Université de Mostaganem, 2009.
- [64] C.E. Chitour, Physico-chimie des surface, vol 2, édition OPU 1992.



## Références bibliographiques

- [65] Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N. Quantitative speciation of heavymetals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49, 341-428. 2002.
- [66] Slejko, F.L. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [67] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. Am Soc Civil Eng. 1963.
- [68] W. J. Masschelein, "processus unitaires du traitement de l'eau potable " Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.
- [69] R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen- Jimenez, C. Moreno-Castilla, "Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones " Microporous and Mesoporous Materials, Vol.92, pp. 64-70, 2006.
- [70] M. JELLY, LURGI, Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération, information chimie n° 166, mai 1997.
- [71] A. Bénard. Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p, 2003.
- [72] C. Blanchard, « Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués » ; Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p, 2000.
- [73] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [74] Nabila boualla et ahmed benziane, «Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran » Afrique science 07(2) ,56 – 73, 2011.
- [75] BELAYACHI.H et BELAYACHI.A « élimination du rouge de Congo par adsorption », mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem, 2006.

- [76] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls: optimisation, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 44, p. 646-653, 2013.
- [77] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, p. 220-229, 2014.
- [78] F.A. DiGiano, A.S. Natter. Disperse dye-carrier interactions on activated carbon. *J. Water Pollut. Control Fed.*, vol.49, p. 235–244, 1977.
- [79] G.M. Walker, L.R. Weatherley. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water Res.*, vol. 33, p. 1895–1899, 1999.
- [80] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N.A. Ahmad. Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons. *Sep. Sci. Technol.*, vol. 36, p. 91–102, 2001.
- [81] R.W. Kuennen, R.M. Taylor, K. Van Dyke, K. Groenevelt. Removing lead from drinking water with a point-of-use GAC fixed-bed adsorber. *J. Am. Water Works Assoc.*, vol. 84, p. 91–101, 1992.
- [82] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, J.M.V. Nabais. Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chloro complexes by activated carbons. *Carbon*, vol. 36, p. 11–17, 1998.
- [83] J.S. Zogorski, S.D. Faust, J.H. Haas. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 55, p. 329–341, 1976.
- [84] J.T. Paprowicz. Activated carbons for phenols removal from wastewaters. *Environ. Technol.*, vol. 11, p. 71–82, 1990.
- [85] P.A.M. Mourao, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbon prepared from cork. *Carbon*, vol. 44, p. 2422–2429, 2006.





## Références bibliographiques

- [86] K. Urano, E. Yamamoto, M. Tonegawa, K. Fujie. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Water Res.*, vol. 25, p. 1459–1464, 1991.
- [87] S. Dawood, T.K. Sen. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetic, mechanism and process design, *Water Research*, vol. 46, p. 1933-1946, 2012.
- [88] S1. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, JJ. Ehrhardt, S. Gaspard. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *J. Hazardous Materials*, vol. 165, p. 1029-1039, 2009.
- [89] S. Bourahla, Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF, thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2018.
- [90] Tahirou Sidi Mahamadou, Traitement d'une substance polluante par un procédé de fixation et un procédé de dégradation, Master en Chimie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2016
- [91] N. Hamaidi, « Etude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif ; modélisation par les plans d'expériences », Thèse de Magister, Université de Bejaia, 2002.
- [92] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005.
- [93] Nouzha BOUZIANE, « élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » ; Magister en chimie, université Mentouri de Constantine ; 2007.
- [94] Hicham El Bakouri. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat. Université Abdel malek Essaadi., Tanger (Maroc), 2006.
- [95] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed\*. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154, 337–346, 2008.



## Références bibliographiques

- [96] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosannanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* 153, 152–156, 2008.
- [97] Raghuvanshi et al, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase, *Applied ecology and environmental research* 2(2): 35-43. 2004.
- [98] K. Djamel Belaid, S. Kacha, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Revue des Sciences de l'Eau* (2012), 24, 131-144.
- [99] Selhan Karagoz, Turgay Tay, Suat Ucar, Murat Erdem. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99, 6214–6222, 2008.
- [100] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005.
- [101] S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, E.P. Kouvelos, N.K. Kanellopoulos „Prediction of binary adsorption isotherms of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> on calcium alginate beads from single adsorption data“ *Journal of Hazardous Materials* 162, 1347–1354, 2009.
- [102] John U. K. Oubagaranadin, Z. V. P. Murthy and P. S. Rao „Applicability of Three-parameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon“ *Indian Chemical Engineer* 49, 196-204, 2007.
- [103] K.V. Kumar, S. Sivanesan, V. Ramamurthi, *Process Biochem.* 40 2865. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361, 2005.
- [104] K.V. Kumar, S. Sivanesan, Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, vol. 123, p. 288-292, 2005.
- [105] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon, *J. Hazard. Mater.* vol. 150, p. 158-165, 2008.



## Références bibliographiques

- [106] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chem. Eng. J., vol. 156, p. 2–10, 2010.