



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid Benbadis de Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : M..... /

**Thèse pour l'obtention du**

**DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCE EN  
GÉNIE DES PROCÉDÉS**

**OPTION : CHIMIE APPLIQUÉE ET DÉVELOPPEMENT DURABLE**

Présentée par

**M<sup>r</sup> HAMZAOUI Mohammed**

**THEME**

Étude comparative des modèles d'isothermes linéaires  
et non linéaires pour l'adsorption de colorants dans un  
système simple et binaire

Soutenu le : 30/04/2018

Devant le Jury

Président	M <sup>r</sup> BENDERDOUCHE Nouredine	Professeur	Université Abdelhamid Benbadis de Mostaganem
Examineur	Mr HAMAIZI Hadj	Professeur	Université d'Essenia-Oran
Examineur	Mr BENDRAOUA Abdelaziz	Professeur	UST-Oran
Promoteur	M <sup>r</sup> BESTANI Benaouda	Professeur	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2017/2018

## الملخص

الغرض من هذه الدراسة هو تقييم فعالية الممتزات وهو في حالتنا الفحم المنشط على أساس الخشب نشارة الخشب؛ بذور العنب وحببات المشمش لإزالة أو القضاء على الأخضر الالما س ب ؛ احمر حامض 151 ؛ برتقال حامض 10 ؛ احمر قاعدي 2 في نظام أحادي ومتعدد المكونات. تم اختبار المواد الممتازة إلى حالتها الطبيعية وأيضا في الحالة التي تم تنشيطها فيزيائيا أو كيميائيا لإزالة أو تخلص منه هذه الأصباغ المذكورة أعلاه، أجريت مقارنة أخرى باستخدام مادة ماصة أخرى وهي الكربون المنشط ألدريتس. في خطوة أولى، كل ملوث موجود وحده في التعليق ثم في خطوة ثانية في المنافسة. في أجسام نقية، يتم اختبار عدة نماذج من إيسوترم الامتصاص ويتم تحديد طاقات الامتزاز. يتم تقييم تأثير المنافسة على أساس معاملات المنافسة إيج، التي يحددها نموذج RSS. وعلاوة على ذلك، يتم تطبيق نموذج لانغموير الموسعة لمحاكاة نتائج الامتزاز في المنافسة. تم تحضير المواد الممتازة في ظروف محددة من أجل تحسين قدرات الامتصاص هذه ولتحقيق معدل إزالة مثالي وبالتالي الحصول على أقصى قدر من القدرة على الامتصاص المطلوبة.

لمقارنة امتصاص الأصباغ في نظام بسيط ولها فهم جيد لعملية الامتصاص، أربعة نماذج إيسوترم لانغموير الخطية. نموذج إيسوترم الخطية فريوندليتس. تم استخدام نموذج إيسوترم لانغموير غير الخطية وتم استخدام نموذج إيسوترم فريوندليتس لمقارنة البيانات التجريبية لتفسير إيسوترم من أجل انظر إمكانية تطبيقها.

هذا العمل، تم استحضار نموذج إيسوترم ثلاثة متغيرات ، نموذج لانغموير الموسعة ونموذج شيندروف-ريبهون-شينتوش التي تم تطبيقها على امتصاص متعددة المكونات.

وقد بذلت محاولة لخطية نموذج إيسوترم لانغموير الموسعة إلى 3 أنواع إضافية.

تم الحفاظ على تركيزات أولية من الأصباغ متغيرة، لوحظت بعض المسابقات، وجد أن طاقات الامتصاص منخفضة مقارنة بتلك الموجودة في النظام البسيط مما يعني وجود منافسة بين الأصباغ.

تحديد معاملات مختلفة من نماذج إيسوترم الامتزاز لانغموير الموسعة مثل الحد الأقصى لقدرة الامتزاز وكمية كثف ومختلف الثوابت التوازن لانغموير ومعادلات نموذج تم تحديدها. وتمت دراسة حالة ثانية؛ حيث استخدمنا المعلمات التي تم الحصول عليها من نظام بسيط لحل نموذج إيسوترم مجمع متعددة. شهدنا تقارب معين بين كمية كثف من صبغ النظام التجريبي والثنائي. وبالمثل بالنسبة للخليط، كانت قدرة الامتصاص تحكمها أيضا المعادلة الخطية وغير الخطية ل شيندروف-ريبهون-شينتوش (SSR) التي تعد نموذجا تنافسيا للنظام الثنائي المستمد من إيسوترم فريوندليتس. في هذه الدراسة نحن لم تقتصر فقط على استخدام المعلمات من المحلول المائي أحادي وجدت من نموذج متساوي الحرارة فريوندليتس لحل معادلات سرس كما هو مبين في الدراسات السابقة ولكننا أيضا تحديدها في النظام الثنائي، الذي تم من خلاله دراسة ثلاث حالات، تم تحديد الشدة وكذلك طاقات الامتزاز لمختلف الاختلافات في مجال التركيز الأولي. وقد خلصنا إلى أن قدرات الامتزاز الموجودة في النظام الثنائي هي أقل بالمقارنة مع النظام البسيط مما يعني أن المنافسة قد حدثت لاحتلال المواقع الحرة المتاحة على الممتزات. من أجل تحديد صحة النموذج فمن الحاسم للتحقق من الجانب الإحصائي مع الأخذ بعين الاعتبار قيم معاملات التحديدات .

الكلمات الدالة: الامتزاز. انجمير. فروندليتس. شيندروف-ريبهون-شينتوش

## RESUMÉ

Le but de cette étude est d'évaluer l'efficacité des adsorbants à base de sciure de bois, des pépins de raisin et des noyaux d'abricots afin d'éliminer le vert de diamant B, rouge acide 151, orange acide 10 et le rouge basique 2 dans un système mono et multi-constituants. Les adsorbants ont été testés à leurs états naturels et activés physiquement ou chimiquement pour fixer ces colorants choisis selon leurs utilisations dans le domaine industriel, une autre comparaison a été faite en employant un autre adsorbant qui est le charbon actif Aldrich. Dans une première étape chaque polluant est présent seul dans la suspension puis dans une deuxième étape en compétition. En corps purs, plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont testés et les énergies d'adsorption déterminées. L'influence de la compétition est évaluée en se basant sur des coefficients de compétitions  $a_j$ , déterminés par le modèle SRS. Par ailleurs, le modèle de Langmuir étendu est appliqué pour simuler les résultats de l'adsorption en compétition. La préparation de l'adsorbant a été faite dans des conditions spécifiques afin d'améliorer ces capacités d'adsorption et d'avoir un taux d'élimination optimal ainsi obtenir une capacité maximale d'adsorption requise. Afin de comparer l'adsorption des colorants dans un système simple et d'avoir une bonne compréhension du processus d'adsorption, quatre modèles d'isothermes linéaires de Langmuir ; un modèle d'isotherme linéaire de Freundlich ; un modèle d'isotherme non-linéaire de Langmuir et un modèle d'isotherme non-linéaire de Freundlich ont été utilisés pour comparer les données expérimentales et calculer or l'utilisation d'équations empiriques est essentielle pour l'interprétation des isothermes en vue de voir leur possible applicabilités.

Dans ce travail, le modèle d'isotherme à trois-paramètres a été évoqué aussi, on cite le modèle étendu de Langmuir et le modèle de Sheindrof-Rebhun-Sheintuch qui ont été appliqués à l'adsorption des multi-constituants. Une tentative a été faite afin de faire la linéarisation du modèle d'isotherme de Langmuir étendu en 3 types additionnels. Les concentrations initiales des colorants étaient maintenues variables, quelques compétitions étaient observées, les énergies d'adsorption ont été trouvées faibles par rapport à ceux trouvés dans le système simple qui signifie l'existence de la concurrence entre les colorants. L'identification de différents paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir étendu tels que la capacité maximale d'adsorption & la quantité adsorbée & différents constantes d'équilibres de Langmuir et les équations des modèles ont été déterminées. Un 2<sup>ème</sup> cas a été étudié ; là où nous avons employé des paramètres obtenus à partir du système simple afin de résoudre le modèle d'isotherme multi-composons ; nous avons vu une certaine convergence entre la quantité adsorbée du colorant du système expérimentale et binaire. De même pour le mélange, la capacité d'adsorption a été régie aussi par l'équation linéaire et non-linéaire de Sheindrof-Rebhun-Sheintuch qui est un modèle concurrentiel pour le système binaire dérivé de l'isotherme de Freundlich. Dans cette étude nous ne sommes pas limité uniquement sur l'emploi des paramètres de la solution mono-aqueuse trouvés à partir du modèle d'isotherme de Freundlich pour résoudre les équations de SRS comme indiqué dans les études précédentes mais nous les avons identifiées également dans le système binaire, d'où trois cas étaient étudiier, les intensités ainsi que les énergies d'adsorption ont été déterminées pour diverse variation de domaine de concentration initiale. Nous avons conclu que les capacités d'adsorption trouvées dans le système binaire sont inférieures par rapport au système simple qui signifie qu'une compétition s'est produite pour occuper les emplacements libres disponibles sur l'adsorbant. Afin de déterminer la validité du modèle il est déterminant de vérifier l'aspect statistique et prendre en considération les valeurs des coefficients de déterminations, les P-Valeurs et de toutes autres fonctions d'erreurs importantes tels que le Chi-square statistic & RMSE & APE & SSE.

Mots clés: Adsorption; Langmuir; Freundlich; SRS.

## ABSTRACT

The aim of this study is to evaluate effectiveness of the adsorbent, which is in our case activated carbon prepared from the sawdust; grapes cores and apricots cores in order to remove or eliminate the diamond green B; acid red 151; acid orange 10; basic red 2 in simple and multi-constitute system. Adsorbent have been tested at their normal state and at their physical and chemical form to remove or eliminate dyes listed above, other comparison has been done by using other adsorbent that is the Activated Aldrich carbon.

In the first stage each pollutant is present alone in the suspension then in the second stage in competition. In pure substances, several adsorption isotherms models are tested and adsorption energies were identified. The influence of competition is evaluated while being based on the competition factor  $a_{ij}$ , determined by the SRS model. In addition, the extended Langmuir isotherm model is applied to simulate results of the competitive adsorption.

The preparation of the adsorbent has been done in specific conditions in order to ameliorate the adsorption capacity and get an optimal rate of elimination and thus maximum allowable adsorption capacity.

In order to compare the adsorption of dye and to have a good understanding of the adsorption process, four linear Langmuir adsorption isotherm models; one linear Freundlich isotherm model; one nonlinear Langmuir isotherm model and one nonlinear Freundlich isotherm models were used to do a comparison between the experimental and calculated data. The use of theoretical or empirical equations is mandatory for the interpretation of isotherms for the assessment of their possible applicability.

In this work, the three-parameters isotherm models has been studied, we mention the Sheindrof-Rebhun-Sheintuch and the extended Langmuir isotherm model which have been applied and tested for the multi-constituents adsorption. An attempt was done to do the linearization of the extended Langmuir isotherm model into three additional forms, various initial dyes concentrations were variables, some competitions were observed, adsorption energies were found less than those found in the simple system, which means the existence of competition between dyes.

The identification of different parameters of the extended Langmuir isotherms such as the adsorption maximal capacity & adsorption quantity and different Langmuir equilibrium constants and the models equations has been identified. Second case was studied; where we used parameters obtained from simple system to solve the multi-component isotherm model; we have seen some convergence between dye uptake from the experimental and binary system.

For the mixture, the adsorption capacity was governed by the linear and nonlinear Sheindrof-Rebhun-Sheintuch equation, which is a competitive model for the binary system derived from the Freundlich isotherm model. In this study we did not limited only to use parameters of the mono-aqueous solution which were found in the Freundlich isotherm model to solve the SRS equations as indicated in the previous studies but we did identify them also in binary system, where 3 cases were studied, adsorption intensities as well as adsorption energies were determined for various variation of the initial concentration.

We concluded that the adsorption capacities found in binary system are lower than those found in the simple system, which means that the competition occurred to occupy the free available adsorbent sites.

In order to verify the validities of these models and check the statistical aspect by taking into consideration values of coefficients of determination; P-Values and all other important errors functions such as Chi-square statistic, RMSE, APE and SSE were used.

Key words: Adsorption; Langmuir; Freundlich; SRS

## Remerciements

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur Bestani Benaouda, Professeur à l'université de Mostaganem, que je remercie très particulièrement pour le suivi ainsi que pour ses conseils et de ses orientations.

Mes sincères remerciements sont adressés à tous mes enseignants de la post graduation : Professeur Bestani Benaouda, Professeur Benderdouche Nouredine, Professeur Belouatek.Aissa, Professeur Djelloul Abdelkader, Professeur Addou.Ahmed, Professeur Kaid Omar Zohra, Professeur Benahmed Hamza et Professeur Miloudi Abdellah.

Je remercie aussi le staff du service de post graduation pour les facilités qu'on a eu durant nos études ainsi que le Chef de département de Génie des procédés, la faculté des Sciences et de la technologie de l'université Abdelhamid Benbadis de Mostaganem ou j'ai passé d'agréables et inoubliables moments.

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour l'attention qu'ils ont bien voulu porter à ce travail. Je remercie aussi tous les responsables et directeurs de recherche du "Laboratoire of Structure, Elaboration et Application Matériaux Moléculaires SEAMM" pour leur chaleureux accueil et orientations et esprit de recherches

Je suis également reconnaissant à mes nombreux amis et collègues pour l'aide morale qu'ils m'ont accordé à leurs tête M<sup>me</sup> Z. Mekkibes ; O. Douinet ; H. Belmouden ; M. Haloua ; A. Gueremeriene ; K. Attaf et A. Belaid.

A tous ceux qui ont pu m'aider au cours de ces années de post graduation reçoivent le témoignage de mon affection et de ma gratitude absolue.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et que j'ai involontairement oublié de citer le nom.

## Dédicaces

Je dédie ce travail

À la mémoire de ma Grande Mère

À ma Mère

À mon Frère et ma Sœur

À tous ceux qui m'on appris et veillé sur mon orientation

À tous ce qui contribuent au développement durable

et préservent notre univers

# SOMMAIRE

<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS</b>	21
<b>NOTATION</b>	23
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	24
<b>1<sup>ère</sup> PARTIE-ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	28
<b>CHAPITRE I</b>	29
<b>LES COLORANTS SYNTHÉTIQUES</b>	
I.1. Généralités	29
I.2. Vert de diamant B	29
I.3. Orange acide 10	30
I.4. Rouge acide 151	30
I.5. Rouge basique 2	30
I.6. Dangers des rejets textiles	31
I.7. Traitements des colorants	31
I.8. Conclusion	32
<b>CHAPITRE II</b>	33
<b>GÉNÉRALITÉS SUR LE PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION</b>	
II.1. Introduction	33
II.2. Définition générale de l'adsorption	34
II.3. Adsorption en corps purs	34
II.4. Description du mécanisme d'adsorption	35
II.5. Différents types d'adsorption	35
II.5.1. Adsorption chimique	36
II.5.2. Adsorption physique	36
II.6. Application de l'adsorption en phase gazeuse	36
II.7. Application de l'adsorption en phase liquide	36
II.8. Les adsorbants	37
II.9. Qualités des adsorbants	37
II.10. Critères du choix d'un adsorbant	37
II.11. Utilisation industrielle de l'adsorption	37
II.12. Conclusion	38
<b>CHAPITRE III</b>	39
<b>ÉQUILIBRE ET ISOTHERMES D'ADSORPTION</b>	

III.1. L'équilibre adsorption-désorption	39
III.2. Les isothermes d'adsorption	39
III.3. Isothermes de désorption	39
III.4. Classification des isothermes d'adsorption	40
III.5. Modèles d'isothermes	41
III.5.1. Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté	41
III.5.2. Adsorption compétitive	41
III.6. Conclusion	42
<b>2<sup>ème</sup> Partie- EXPÉRIMENTATION ET MODÉLISATION</b>	<b>43</b>
<b>CHAPITRE IV- CALCULS D'ERREURS ET MODÈLES D'ISOTHERMES</b>	<b>44</b>
<b>LINÉAIRES ET NON LINÉAIRES DANS UN SYSTÈME SIMPLE ET BINAIRE</b>	
IV.1. Isotherme d'adsorption	44
IV.2. Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir et de Freundlich dans un système simple	45
IV.3. Isothermes d'adsorption en mélange	46
IV.3.a. Types d'isothermes en mélange	47
IV.3.b. Modèles mathématiques en mélange	47
IV.3.b.1. Modèle de Langmuir généralisé	48
IV.3.b.2. Modèle de Langmuir - Freundlich généralisé	49
IV.3.b.3. Théorie de l'adsorption multiple (théorie de la solution adsorbée idéale)	49
IV.4. Modèles d'isothermes dans un système binaire	49
IV.4.1. Modèle d'isotherme de Langmuir étendu (LE)	49
IV.4.2. Modèle d'isotherme non-linéaire du Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)	50
IV.4.3. Modèle d'isotherme linéaire du Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)	51
IV.5. Chi-square $\chi^2$ & <i>RMSE</i> & <i>SSE</i> et <i>APE</i>	52
IV.6. Conclusion	53
<b>CHAPITRE V</b>	<b>54</b>
<b>ADSORPTION DANS UN SYSTÈME SIMPLE</b>	
<b>CHAPITRE V.1</b>	<b>55</b>
<b>Préparation des adsorbants</b>	
V.1.1. Préparation d'adsorbants à base de la sciure de bois pour l'adsorption du vert de diamant B	55
V.1.2. Préparation d'adsorbants à base des pépins de raisin pour l'adsorption du rouge acide	55



V.1.3. Préparation d'adsorbants à base des pépins de raisin pour l'adsorption d'orange acide 10	55
V.1.4. Préparation d'adsorbants à base de noyaux d'abricots pour l'adsorption du vert de diamant B et du rouge basique 2	55
V.1.5. Préparation d'adsorbants à base des pépins de raisin pour l'adsorption d'orange acide 10 et du rouge acide 151	56
V.1.6. Conclusion	56
<b>CHAPITRE V.2</b>	57
<b>Adsorption du vert de diamant B par le charbon actif à base de la sciure de bois</b>	
V.2.1. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B par le « SD-1 » charbon actif issue de la sciure de bois activée par le $H_3PO_4$	57
V.2.2. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B par le « SD-2 » charbon actif à base de la sciure de bois activée par le KOH	59
V.2.3. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B par le « SD-3 » charbon actif à base de la sciure du bois activée par $(NH_4)_2S_2O_8$	62
V.2.4. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B par le charbon actif de Merck	64
V.2.5. Conclusion	69
<b>CHAPITRE V.3</b>	71
<b>Adsorption du rouge acide 151 par le charbon actif à base des pépins de raisin activés par le <math>CaCl_2</math>, <math>H_3PO_4</math> et KOH</b>	
V.3.1. Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-1 » charbon actif à base des pépins de raisin activés par le $CaCl_2$	71
V.3.2. Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le $H_3PO_4$	73
V.3.3. Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-3» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le KOH	75
V.3.4. Comparaison entre les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption du rouge acide 151 par le «GC» charbon actif à base des pépins de raisin activés chimiquement	79
V.3.5. Comparaison des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Freundlich pour l'adsorption du rouge acide 151 par le «GC» charbon actif à base des pépins de raisin activés chimiquement	80
V.3.6. Conclusion	81
<b>CHAPITRE V.4</b>	82
<b>Adsorption du rouge acide 151 par le charbon actif issu des pépins de raisin à l'état naturel, activation mixte, activation physique et par le charbon actif d'Aldrich</b>	

V.4.1. Isotherme d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-4 » charbon actif à base des pépins de raisin à l'état naturel	82
V.4.2. Isotherme d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-5» charbon actif à base des pépins de raisin-activation mixte	84
V.4.3. Isotherme d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-6» charbon actif à base des pépins de raisin-activation physique	86
V.4.4. Isotherme d'adsorption du rouge acide 151 par le charbon actif d'Aldrich	88
V.4.5. Comparaison des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaire de Langmuir pour l'adsorption du rouge acide 151 par le charbon actif à base des pépins de raisin et par le charbon actif d'Aldrich	92
V.4.6. Comparaison des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Freundlich pour l'adsorption du rouge acide 151 par le charbon actif à base des pépins de raisin et par le charbon actif d'Aldrich	93
V.4.7. Conclusion	94
<b>CHAPITRE V.5</b>	95
<b>Adsorption d'orange acide 10 par le charbon actif issu des pépins de raisin activés par le CaCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et KOH</b>	
V.5.1. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-1» charbon actif à base des pépins de raisin activé par le CaCl <sub>2</sub>	95
V.5.2. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	97
V.5.3. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-3» charbon actif à base des pépins de raisin activés par KOH	99
V.5.4. Comparaison des isothermes	102
V.5.5. Résultats des différentes isothermes	103
V.5.6. Conclusion	105
<b>CHAPITRE V.6</b>	106
<b>Adsorption d'orange acide 10 par le charbon actif issu des pépins de raisin à l'état naturel, activation physique et par le charbon actif d'Aldrich</b>	
V.6.1. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-4» charbon actif à base des pépins de raisin à l'état naturel	106
V.6.2. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-6» charbon actif à base des pépins de raisin-Activation physique	108
V.6.3. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le Charbon actif d'Aldrich	110
V.6.4. Comparaison entre les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption d'orange acide 10 par le charbon actif issu des pépins de raisin à l'état	114

naturel, activation physique et par le charbon actif d'Aldrich	
V.6.5. Comparaison entre les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Freundlich pour l'adsorption d'orange acide 10 par le charbon actif issu des pépins de raisin à l'état naturel, activation physique et par le charbon actif de d'Aldrich	115
V.6.6. Conclusion	116

## CHAPITRE VI 118

### ADSORPTION COMPÉTITIVE

#### CHAPITRE VI.1 119

##### **Système Binaire-Modèle de Langmuir étendu**

##### **Adsorption du vert de diamant B et du rouge basique 2 par le charbon actif issu des noyaux d'abricots**

VI.1.1. Adsorption du vert de diamant B en absence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par $H_3PO_4$ ) dans un système simple	119
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

VI.1.2. Adsorption du rouge basique 2 en absence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par $H_3PO_4$ ) dans un système simple	119
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

VI.1.3. Modèle d'isotherme linéaire de Langmuir étendu (LLE) appliqué pour l'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ )	121
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

VI.1.4. Modèle d'isotherme linéaire de Langmuir étendu appliqué (LLE) pour l'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ )	124
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

VI.1.5. Modèle d'isotherme non-linéaire de Langmuir étendu (NLLE) appliqué pour l'adsorption vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ )	126
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

VI.1.5.a. "2 <sup>ème</sup> cas" Utilisation des paramètres du système simple pour déterminer les quantités de substances adsorbées dans le système binaire.	129
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

VI.1.6. Modèle d'isotherme non-linéaire de Langmuir étendu (NLLE) appliqué à l'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ )	131
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

VI.1.6.a. "2 <sup>ème</sup> cas" Utilisation des paramètres du système simple pour la détermination des quantités de substance adsorbées dans le système binaire	132
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

VI.1.7. Conclusion	135
--------------------	-----

#### CHAPITRE VI.2 136

##### **Système Binaire-Modèle de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch**

##### **Adsorption du vert de diamant B et du rouge basique 2 par le charbon actif à base des noyaux d'abricots**

VI.2.1. Isothermes d'adsorptions linéaires et non-linéaires de Freundlich dans un système simple	136
VI.2.1.1. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B en absence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système simple	136
VI.2.1.2. Isotherme d'adsorption du rouge basique 2 en absence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système simple	136
VI.2.2. Modèles d'isothermes non-linéaires de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch dans un système binaire	137
VI.2.2.1. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système binaire	138
VI.2.2.2. Isotherme d'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système binaire	143
VI.2.3. Modèle d'isotherme linéaire de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) dans un système binaire	148
VI.2.3.1. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système binaire	148
VI.2.3.2. Isotherme d'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système binaire	150
VI.2.4. Conclusion	152
<b>CHAPITRE VI.3</b>	153
<b>Système Binaire-Modèle non-linéaire de <i>Langmuir étendu</i></b>	
<b>Adsorption simple et compétitive d'orange acide 10 et du rouge acide 151 par un charbon actif préparé à base des pépins de raisin et par le charbon actif d'Aldrich</b>	
VI.3.1. Isotherme non-linéaire de <i>Langmuir</i> dans un système simple	153
VI.3.2. Modèle d'isotherme non-linéaire de <i>Langmuir étendu</i> (NLLE) dans un système binaire	155
VI.3.2.a. Adsorption d'orange acide 10 en présence du rouge acide 151 par le «GC-2» charbon actif préparé à base des pépins de raisin (activés par le $H_3PO_4$ )	155
VI.3.2.b. Adsorption du rouge acide 151 en présence d'orange acide 10 par le charbon actif à base des pépins de raisin activés par $H_3PO_4$	158

VI.3.2.c. Adsorption d'orange acide 10 en présence du Rouge Acide 151 par le charbon actif d'Aldrich	162
VI.3.2.d. Adsorption du rouge acide 151 (AR-151) en présence d'orange acide 10 (AO-10) par le charbon actif d'Aldrich	166
VI.3.3. Conclusion	168
<b>CHAPITRE VI.4</b>	169
<b>Système Binaire-Modèle linéaire de <i>Langmuir étendu</i></b>	
<b>Adsorption simple et compétitive d'orange acide 10 et du rouge acide 151 par les pépins de raisin transformés en charbon actif et par le charbon actif d'Aldrich</b>	
VI.4.1. Isotherme linéaire et non-linéaire de <i>Langmuir</i> dans un système simple	169
VI.4.1.a. Adsorption d'orange acide 10 en absence du rouge acide 151 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	169
VI.4.1.b. Adsorption du rouge acide 151 en absence d'orange acide 10 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	169
VI.4.1.c. Adsorption d'orange acide 10 en absence du rouge acide 151 par le charbon actif d'Aldrich	170
VI.4.1.d. Adsorption du rouge acide 151 en absence d'orange acide 10 par le charbon actif d'Aldrich	170
VI.4.2. Modèle d'isotherme linéaire de <i>Langmuir étendu</i> dans un système binaire	172
VI.4.2.a. Modèles d'isotherme linéaire de <i>Langmuir étendu</i> (LLE) pour l'adsorption d'orange acide 10 en présence du rouge acide 151 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	172
VI.4.2.b. Modèles d'isotherme linéaire de <i>Langmuir étendu</i> pour l'adsorption du rouge acide 151 en présence d'orange acide 10 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	173
VI.4.2.c. Modèles d'isotherme linéaire de <i>Langmuir étendu</i> pour l'adsorption d'orange acide 10 en présence du rouge acide 151 par le charbon actif d'Aldrich	174
VI.4.2.d. Modèles d'isotherme linéaire de <i>Langmuir étendu</i> pour l'adsorption du rouge acide 151 en présence d'orange acide 10 par le charbon actif d'Aldrich	175
VI.4.3. Conclusion	176
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	177
<b>Annexe</b>	184
<b>RÉFÉRENCE</b>	188

## LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau I.2.1</u> : Les différentes formes du vert de diamant B	29
<u>Tableau II.1.1</u> : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979)	34
<u>Tableau IV.2.1</u> : Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> et de <i>Freundlich</i> dans un système simple	46
<u>Tableau IV.3.1</u> : Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs	48
<u>Tableau IV.4.1</u> : Modèle d'isotherme de <i>Langmuir étendu</i> dans un système binaire	50
<u>Tableau V.2.a</u> : Résultats des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i>	68
<u>Tableau V.2.b</u> : Résultats des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Freundlich</i>	69
<u>Tableau V.3.a</u> : Résultats des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i>	78
<u>Tableau V.3.b</u> : Résultats des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Freundlich</i>	79
<u>Tableau V.4.a</u> : Paramètres des isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i>	91
<u>Tableau V.4.b</u> : Paramètres des isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Freundlich</i>	92
<u>Tableau V.5.a</u> : Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Freundlich</i>	103
<u>Tableau V.5.b</u> : Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i>	104
<u>Tableau V.6.a</u> : Paramètres des différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i>	113
<u>Tableau V.6.b</u> : Paramètres des différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Freundlich</i>	114
<u>Tableau VI.1.a</u> : Constantes des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i>	120
<u>Tableau VI.1.3.a</u> : Adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	123
<u>Tableau VI.1.3.b</u> : Adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	123
<u>Tableau VI.1.4.</u> : Adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	125
<u>Tableau VI.1.5.a</u> : Paramètres du modèle d'isotherme non-linéaire de <i>Langmuir étendu</i> appliqué pour l'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	127
<u>Tableau VI.1.5.b</u> : Modèle d'isotherme non-linéaire de <i>Langmuir étendu</i> appliqué pour l'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )-utilisation des paramètres du système simple dans le système binaire	129
<u>Tableau VI.1.6.a</u> : Modèles d'isothermes non-linéaires de <i>Langmuir étendu</i> appliqué pour l'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif	132

à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ )	
<u>Tableau VI.1.6.b</u> : Modèles d'isothermes non-linéaires de Langmuir étendu appliqué pour l'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ )-utilisation des paramètres du système simple dans le système binaire	132
<u>Tableau VI.2.1</u> : Isothermes d'adsorption du vert de diamant B et du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système simple	136
<u>Tableau VI.2.2.1.a</u> : Isothermes d'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système binaire- Modèle <i>SRS</i> .	141
<u>Tableau VI.2.2.1.b</u> : Isothermes d'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système binaire- Modèle <i>SRS</i> .	142
<u>Tableau VI.2.2.2.a</u> : Isothermes d'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système binaire- Modèle <i>SRS</i>	145
<u>Tableau VI.2.2.2.b</u> : Isothermes d'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système binaire- Modèle <i>SRS</i>	146
<u>Tableau VI.2.3.1</u> : Isotherme d'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système binaire- Modèle linéaire <i>SRS</i> .	149
<u>Tableau VI.2.3.2</u> : Isotherme d'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le $H_3PO_4$ ) dans un système binaire- Modèle linéaire <i>SRS</i> .	151
<u>Tableau VI.3.1</u> : Modèles d'isothermes non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption d'OA-10 AR- 151 par le GC-2 et par le charbon actif d'Aldrich dans un système simple	154
<u>Tableau VI.3.2.a.1</u> : Adsorption d'orange acide 10 (AO-10) en présence du rouge acide 151 (AR-151) dans un système binaire par le GC-2 - Modèle d'isotherme non-linéaire de <i>Langmuir étendu</i> (NLLE)	156
<u>Tableau VI.3.2.a.2</u> : Utilisation des paramètres du système simple pour le calcul des quantités de substance adsorbée $q_{ei}$ du système binaire- Modèle NLLE	157
<u>Tableau VI.3.2.b.1</u> : Adsorption du rouge acide 151 (AR-151) en présence d'orange acide 10 (AO-10) dans un système binaire par le charbon actif GC-2 issu des pépins de raisin activés par le $H_3PO_4$ - Modèle d'isotherme non-linéaire de <i>Langmuir étendu</i> (NLLE)	159

<u>Tableau VI.3.2.b.2</u> : Utilisation des paramètres du système simple afin de calculer les quantités de substance adsorbé $q_{ei}$ du système binaire	160
<u>Tableau VI.3.2.c.1</u> : Adsorption de l'orange acide 10 en présence du rouge acide 151 par le charbon actif Aldrich - Modèle d'isotherme non-linéaire de <i>Langmuir étendu</i> (NLLE)	163
<u>Tableau VI.3.2.c.2</u> : Utilisation des paramètres du système simple pour le calcul des quantités de substance adsorbées $q_{ei}$ du système binaire	164
<u>Tableau VI.3.2.d</u> : Utilisation des paramètres du système simple pour le calcul des quantités de substances adsorbées $q_{ei}$ du système binaire	167
<u>Tableau VI.4.1</u> : Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> dans un système simple	170
<u>Tableau VI.4.2</u> : Variation de $q_e$ des différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> dans un système simple	171
<u>Tableau VI.4.2.C</u> : Adsorption d'AO-10 en présence du AR-151 par le charbon actif d'Aldrich-Modèles d'isothermes linéaires de <i>Langmuir étendu</i>	171



## LISTE DES FIGURES

<u>Figure I.2.1</u> : Structure du vert de diamant B	29
<u>Figure I.3.1</u> : Structure d'orange acide 10	30
<u>Figure I.4.1</u> : Structure moléculaire du rouge acide 151	30
<u>Figure I.5.1</u> : Structure moléculaire du rouge basique 2	30
<u>Figure I.6.1</u> : Dangers des rejets textiles	31
<u>Figure I.7.1</u> : Traitements des colorants	31
<u>Figure III.4.1</u> : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	40
<u>Figure III.4.2</u> : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles <i>et al.</i>	40
<u>Figure IV.3.1</u> : Types d'isothermes en mélange binaire	47
<u>Figure V.2.1.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption du DG-B, cas du SD-1	58
<u>Figure V.2.1.b</u> : Isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-1	58
<u>Figure V.2.1.c</u> : Evolution du $K_d$ pour les d'isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-1	59
<u>Figure V.2.2.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption du DG-B, cas du SD-2	60
<u>Figure V.2.2.b</u> : Isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-2	61
<u>Figure V.2.2.c</u> : Evolution du $K_d$ pour les d'isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-2	61
<u>Figure V.2.3.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption du DG-B, cas du SD-3	63
<u>Figure V.2.3.b</u> : Isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-3	63
<u>Figure V.2.3.c</u> : Evolution du $K_d$ pour les d'isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-3	64
<u>Figure V.2.4.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption du DG-B, cas du charbon actif de Merck	65
<u>Figure V.2.4.b</u> : Isothermes d'adsorption du DG-B, cas du charbon actif de Merck	66
<u>Figure V.2.4.c</u> : Evolution du $K_d$ pour les d'isothermes d'adsorption du DG-B, cas du charbon actif de Merck	66
<u>Figure V.2</u> : Evolution du $R_E$ pour les d'isothermes d'adsorption du DG-B, cas des SD-1 ; SD-2 ; SD-3 et cas du charbon actif de Merck	67
<u>Figure V.3.1.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption de l'AR-151, cas du GC-1	72
<u>Figure V.3.1.b</u> : Isothermes d'adsorption de l'AR-151, cas du GC-1	72
<u>Figure V.3.2.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption de l'AR-151, cas du GC-2	74

<u>Figure V.3.2.b</u> : Isothermes d'adsorption de l'AR-151, cas du GC-2	74
<u>Figure V.3.3.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption de l'AR-151, cas du GC-3	76
<u>Figure V.3.3.b</u> : Isothermes d'adsorption de l'AR-151, cas du GC-3	76
<u>Figure V.3.a</u> : Evolution de $K_d$ pour l'adsorption de l'AR-151, cas des GC-1 ; GC-2 et GC-3	77
<u>Figure V.3.b</u> : Evolution de $R_E$ pour l'adsorption de l'AR-151, cas des GC-1 ; GC-2 et GC-3	77
<u>Figure V.4.1.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption du AR-151, cas du GC-4	83
<u>Figure V.4.1.b</u> : Isothermes d'adsorption du AR-151, cas du GC-4	83
<u>Figure V.4.2.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption du AR-151, cas du GC-5	85
<u>Figure V.4.2.b</u> : Isothermes d'adsorption du AR-151, cas du GC-5	85
<u>Figure V.4.3.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption du AR-151, cas du GC-6	87
<u>Figure V.4.3.b</u> : Isothermes d'adsorption du AR-151, cas du GC-6	87
<u>Figure V.4.4.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption du AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich	89
<u>Figure V.4.4.b</u> : Isothermes d'adsorption du AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich	89
<u>Figure V.4.a</u> : Evolution de $K_d$ pour l'adsorption du AR-151, cas des GC-4 ; GC-5 ; GC-6 et cas du charbon actif d'Aldrich	90
<u>Figure V.4.b</u> : Evolution de $R_E$ pour l'adsorption du AR-151, cas des GC-4 ; GC-5 ; GC-6 et cas du charbon actif d'Aldrich	90
<u>Figure V.5.1.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption du AO-10, cas du GC-1	96
<u>Figure V.5.1.b</u> : Isothermes d'adsorption du AO-10, cas du GC-1	96
<u>Figure V.5.2.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption du AO-10, cas du GC-2	98
<u>Figure V.5.2.b</u> : Isothermes d'adsorption du AO-10, cas du GC-2	98
<u>Figure V.5.3.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption du AO-10, cas du GC-3	100
<u>Figure V.5.3.b</u> : Isothermes d'adsorption du AO-10, cas du GC-3	100
<u>Figure V.5.a</u> : Evolution du $K_d$ pour les d'isothermes d'adsorption de l'AO-10, cas du GC-1; GC-2; GC-3	101
<u>Figure V.5.b</u> : Evolution du $\%R_E$ pour les d'isothermes d'adsorption de l'AO-10, cas du GC-1; GC-2; GC-3	101

<u>Figure V.6.1.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption d'AO-10, cas du GC-4	107
<u>Figure V.6.1.b</u> : Isothermes d'adsorption d'AO-10, cas du GC-4	107
<u>Figure V.6.2.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption d'AO-10, cas du GC-6	109
<u>Figure V.6.2.b</u> : Isothermes d'adsorption d'AO-10, cas du GC-6	109
<u>Figure V.6.3.a</u> : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de <i>Langmuir</i> pour l'adsorption d'AO-10, cas du charbon actif d'Aldrich	111
<u>Figure V.6.3.b</u> : Isothermes d'adsorption d'AO-10, cas du charbon actif d'Aldrich	111
<u>Figure V.6.a</u> : Evolution de $K_d$ pour l'adsorption d'AO-10, cas des GC-4 ; GC-6 et cas du charbon actif d'Aldrich	112
<u>Figure V.6.b</u> : Evolution de $R_E$ pour l'adsorption du AO-10, cas des GC-4 ; GC-6 et cas du charbon actif d'Aldrich	112
<u>Figure VI.1</u> : Evolution de $q_{e(Exp)}$ , $R_E$ , $K_d$ en fonction de $C_e$ des isothermes d'adsorption du DG-B, ; BR-2 cas du AC-1	120
<u>Figure VI.1.4</u> : Variation de $q_{ei}$ DG-B + BR-2, cas du AC-1 $C_{0(DG-B)}=500 ; 600 ; 700 ; 800\text{mg/L}$ $C_{0(BR-2)}=800\text{ mg/L}$ Modèle d'isotherme NLLE	128
<u>Figure VI.1.5</u> : Variation de $q_{ei}$ BR-2+ DG-B, cas du AC-1 $C_{0(DG-B)}=500 ; 600 ; 700 ; 800\text{mg/L}$ $C_{0(BR-2)}=800\text{ mg/L}$ Modèle d'isotherme NLLE	128
<u>Figure VI.1.6</u> : Variation de $q_{e-DG-B}$ Modèle NLLE- DG-B + BR-2, cas du AC-1 $C_{0(DG-B)}=500;600;700;800\text{mg/L}$ $C_{0(BR-2)}=800\text{ mg/L}$	129
<u>Figure VI.1.7</u> : Variation de $q_{e- BR-2}$ /Modèle NLLE- DG-B + BR-2, cas du AC-1 $C_{0(DGB)}=500;600;700;800\text{mg/L}$ $C_{0(BR-2)}=800\text{ mg/L}$	129
<u>Figure VI.1.8</u> : $q_{e-BR-2}$ / Modèle NLLE - BR-2+ DG-B, cas du AC-1 $C_{0(BR-2)}=500;600;700\text{ et }800\text{mg/L}$ $C_{0(DG-B)}=800\text{ mg/L}$	133
<u>Figure VI.1.9</u> : $q_{e-DG-B}$ / Modèle NLLE-BR-2+ DG-B , cas du AC-1 $C_{0(BR-2)}=500;600;700\text{ et }800\text{mg/L}$ $C_{0(DG-B)}=800\text{ mg/L}$	133
<u>Figure VI.1.10</u> : $q_{e-BR-2}$ /Modèle NLLE- BR-2+ DG-B, cas du AC-1 $C_{0(BR-2)}=500, 600, 700\text{ et }800\text{mg/L}$ $C_{0(DG-B)}=800\text{ mg/L}$	133
<u>Figure VI.1.11</u> : $q_{e-DG-B}$ /Modèle NLLE-BR-2+DG-B, cas du AC-1 $C_{0(BR-2)}=500, 600, 700\text{ et }800\text{mg/L}$ $C_{0(DG-B)}=800\text{ mg/L}$	134
<u>Figure VI.2.2.1.a</u> : DG-B + BR-2/AC-1 $q_{e-DG-B}$ à $C_{0(BR-2)}=500$ ; $q_{e1} = 62.58 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.68 * C_{e2})^{(1/2.499)-1}$	140
<u>Figure VI.2.2.1.b</u> : DG-B + BR-2, cas du AC-1 $q_{e-BR-2}$ à $C_{0(BR-2)}=500\text{ mg/L}$ ; $q_{e2} = 70.56 * C_{e2} * (C_{e2} + 0.18 * C_{e1})^{(1/4.035)-1}$	140
<u>Figure VI.2.2.1.c</u> : DG-B + BR-2, cas du AC-1 $q_{e-DG-B}$ Modèle SRS à $C_{0(BR-2)}=500\text{ mg/L}$	141

<u>Figure VI.2.2.1.d</u> : DG-B + BR-2, cas du AC-1 $q_{e-BR-2}$ Modèle SRS à $C_{0(BR-2)}=500$ mg/L.	141
<u>Figure VI.2.2.2.a</u> : BR-2+ DG-B/AC-1 $q_{e-BR-2}$ à $C_{0(DG-B)}=600$ ; $q_{e1} = 70.57 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.19 * C_{e2})^{(1/4.035^{11})}$	147
<u>Figure VI.2.2.2.b</u> : BR-2+DG-B, cas du AC-1 $q_{e-BR-2}$ Modèle SRS à $C_{0(DG-B)}=600$ mg/L	147
<u>Figure VI.2.2.2.c</u> : BR-2+DG-B, cas du AC-1 $q_{e-DG-B}$ Modèle SRS à $C_{0(DG-B)}=600$ mg/L	147
<u>Figure VI.3.1</u> : Modèles d'isothermes non-linéaires de <i>Langmuir</i> dans un système simple pour l'adsorption du AO-10 et du AR-151, cas du GC-2 et cas du charbon actif d'Aldrich	154
<u>Figure VI.3.2.a.1</u> : AO-10+ AR-151, cas du GC-2 /NLLE $q_{e-AO-10}$ $C_{0(AO-10)} = 98,5 ; 199,26 ; 294,07 ; 405,19$ mg/L $C_{0(AR-151)} = 105,67 ; 103,33 ; 102,02 ; 101$ mg/L	157
<u>Figure VI.3.2.a.2</u> : AO-10+AR-151, cas du GC-2 /NLLE $q_{e-AO-10}$ $C_{0(AO-10)} = 96,3 ; 200 ; 302,22 ; 406,67$ mg/L $C_{0(AR-151)} = 198,98 ; 200,22 ; 202,22 ; 207,78$ mg/L	157
<u>Figure VI.3.2.b.1</u> : $q_{e-AR-151}/q_{e-AO-10} \cdot 3^{eme}$ cas Adsorption du AR-151 en présence d'AO-10 dans un système binaire, cas du GC-2	160
<u>Figure VI.3.2.b.2</u> : NLLE $q_{e-AR-151}$ AR-151+ AO-10, cas du GC-2 $C_{0(AR-151)} = 102,22 ; 202,22 ; 294,44 ; 403$ mg/L $C_{0(AO-10)} = 100 ; 102,96 ; 103,65 ; 101,12$ mg/L	161
<u>Figure VI.3.2.b.3</u> : NLLE $q_{e-AR-151}$ AR-151+ AO-10, cas du GC-2 $C_{0(AR-151)} = 104,44 ; 201,11 ; 306.67$ 403,33 mg/L $C_{0(AO-10)} = 208,15 ; 202,96 ; 201.45 ; 199,75$ mg/L	161
<u>Figure VI.3.2.b.4</u> : NLLE $q_{e-AR-151}$ AR-151+ AO-10, cas du GC-2 $C_{0(AR-151)} = 107,78 ; 205,5 ; 304,44 ; 398,89 ; C_{0(AO-10)} = 411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23$ mg/L	161
<u>Figure VI.3.2.b.5</u> : NLLE $q_{e-AO-10}$ AR-151+ AO-10, cas du GC-2 $C_{0(AR-151)} = 107,78 ; 205,5 ; 304,44 ; 398,89 ; C_{0(AO-10)} = 411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23$ mg/L	161
<u>Figure VI.3.2.c.1</u> : NLLE $q_{e-AO-10}$ AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich $C_{0(AO-10)} = 102,22 ; 202,22 ; 294,44 ; 403$ mg/L $C_{0(AR-151)} = 100 ; 102,96 ; 103,65 ; 101,12$ mg/L	164
<u>Figure VI.3.2.c.2</u> : NLLE $q_{e-AR-151}$ AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich $C_{0(AO-10)} = 102,22 ; 202,22 ; 294,44 ; 403$ mg/L $C_{0(AR-151)} = 100 ; 102,96 ; 103,65 ; 101,12$ mg/L	164
<u>Figure VI.3.2.c.3</u> : NLLE $q_{e-AO-10}$ AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich $C_{0(AO-10)} = 104,44 ; 201,11 ; 306,67 ; 403,33$ mg/L $C_{0(AR-151)} = 208,15 ; 202,96 ; 201,45 ; 199,7$ mg/L	165
<u>Figure VI.3.2.c.4</u> : NLLE $q_{e-AR-151}$ AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich $C_{0(AO-10)} = 104,44 ; 201,11 ; 306,67 ; 403,33$ mg/L $C_{0(AR-151)} = 208,15 ; 202,96 ; 201,45 ; 199,7$ mg/L	165
<u>Figure VI.3.2.c.5</u> : NLLE $q_{e-AO-10}$ AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich $C_{0(AO-10)} = 107,78 ; 205,56 ; 304,44 ; 398,89$ mg/L $C_{0(AR-151)} = 411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23$ mg/L	165
<u>Figure VI.3.2.c.6</u> : NLLE $q_{e-AR-151}$ AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich $C_{0(AO-10)} = 107,78 ; 205,56 ; 304,44 ; 398,89$ mg/L $C_{0(AR-151)} = 411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23$ mg/L	165

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

$a_{ij}$	Coefficient de compétition pour l'adsorbât $i$ en présence du composé $j$ .
AC	Charbon actif à base des noyaux d'abricots
AC-1	Charbon actif à base des noyaux d'abricots activé par $H_3PO_4$
AO-10	Orange acide 10
<i>APE</i>	Pourcentage moyen des erreurs
AR-151	Rouge acide 151
$b$	Constante de Langmuir correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg)
BR-2	Rouge basique 2
$C_0$	Concentration initiale de l'adsorbât (mg/L)
$c_{eq}$	Concentration à l'équilibre de l'adsorbât (mg/L)
$c_{ei}$ et $c_{ej}$	sont les concentrations à l'équilibre du soluté $i$ et $j$ respectivement (mg/L)
DG-B	Vert de diamant B
<i>Exp</i> et <i>Cal</i>	sont les valeurs expérimentales et calculées
GC	Charbon actif à base des pépins de raisin
GC-1	Charbon actif à base des pépins de raisin activés par $CaCl_2$
GC-2	Charbon actif à base des pépins de raisin activés par $H_3PO_4$
GC-3	Charbon actif à base des pépins de raisin activés par KOH
GC-4	Charbon actif à base des pépins de raisin à l'état naturel
GC-5	Charbon actif à base des pépins de raisin qui ont subi une activation mixte
GC-6	Charbon actif à base des pépins de raisin qui ont subi une activation physique
$H_3PO_4$	Acide Phosphorique
$K_d$	Coefficient de distribution (L/g)
$K_F$	Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption (mg/g)
KOH	Hydroxyde de Potassium
LE	Langmuir étendu
LF	Modèle d'isotherme linéaires de Freundlich
LL	Modèle d'isotherme linéaires de Langmuir
LLE	Modèle d'isotherme linéaire de Langmuir étendu
$m$	Masse de l'adsorbant (g)
$n$	Constante de Freundlich indiquant l'intensité de l'adsorption
$N$	Nombre d'observations des données expérimentales.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulfate d'Ammonium
NLF	Modèle d'isotherme non-linéaires de Freundlich
NLL	Modèle d'isotherme non-linéaires de Langmuir
NLLE	Modèle d'isotherme non-linéaire de Langmuir étendu
$q_e$	Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g)
$q_m$	Capacité maximale d'adsorption en (mg/g)
$q_{ei}$	Quantité du soluté $i$ adsorbé par unité de masse en présence du soluté $j$ (mg/g)
$R_L$	Facteur de séparation de Langmuir ou paramètre d'équilibre
$R_E$	Pourcentage d'élimination (%)
$R^2$	Coefficient de détermination
<i>RMSE</i>	Root mean square error (Erreurs résiduelle)
SD	Charbon actif à base de la Sciure de bois
SD-1	Charbon actif à base de la Sciure de bois activé par $\text{H}_3\text{PO}_4$
SD-2	Charbon actif à base de la Sciure de bois activé par KOH
SD-3	Charbon actif à base de la Sciure de bois activé par $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
<i>SRS</i>	Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch
<i>SSE</i>	Sum of square error (Somme d'erreur quadratique)
U.I.C.P.A.	Union Internationale de Chimie Pur et Appliquée
$V$	Volume de l'adsorbât (ml)
$\chi^2$	Chi-square

## NOTATION

AO-10+ AR-151/GC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Adsorption d'orange acide 10 en présence du rouge acide 151 par le charbon actif (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

AR-151+ AO-10 /GC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Adsorption du rouge acide 151 en présence d'orange acide 10 par le charbon actif (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

AO-10+ AR-151 / charbon actif Aldrich

Adsorption d'orange acide 10 en présence du rouge acide 151 par le charbon actif d'Aldrich

BR-2/AC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Adsorption du rouge basique 2 par les noyaux d'abricots activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

BR-2+ DG-B /AC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B (charbon actif activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

DG-B /AC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Adsorption du vert de diamant B par les noyaux d'abricots activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

DG-B + BR-2/AC-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 (charbon actif activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les activités industrielles agricoles et domestiques représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement, étant donné que généralement les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements coûteux ; certains rejets sont parfois recyclés ou tout simplement rejetés dans la nature sans traitement. Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on-y trouve celles du textile et de la tannerie, ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires car ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, de sels et autres éléments. La présence de colorants synthétiques dans ces rejets, présente un danger potentiel suite à leur nature cancérigène, mutagène en plus de leurs effets négatifs sur la photosynthèse.

Les colorants sont des composés utilisés dans beaucoup de domaine industriels, leur élimination représente un des principaux problèmes car ces composés sont toxiques et difficilement biodégradables. En effet un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent tel que la coagulation-floculation, l'adsorption sur le charbon actif et l'électrocoagulation se sont révélés efficaces mais dans la plupart des cas très onéreuses.

Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant des matériaux naturels tels que les argiles, les déchets agro-alimentaires et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts. Cela entre dans le contexte de la valorisation de ces matériaux et surtout contribuera profondément au développement durable.

L'utilisation d'adsorbants préparés localement à partir des restes de végétation afin de les utiliser dans le processus de décoloration d'effluents provenant de l'industrie textile est une méthode très efficace. La sciure de bois, les pépins de raisin et les noyaux d'abricots font l'objet de cette étude car ils sont employés comme adsorbants. Ce genre de déchets agricoles possède toutes les caractéristiques favorables pour une adsorption en passant par des traitements préliminaires chimiques ou physiques nécessaires pour augmenter leurs capacités d'adsorption. La performance et l'efficacité des techniques d'adsorption dépendent profondément de la nature des supports employés comme adsorbants, en particulier leurs caractéristiques telles que le coût, la disponibilité et la régénération.

La majorité des études d'adsorption sont effectuées ou basées sur des modèles d'isothermes ayant un ou deux-paramètres et cela est dus à la complexité de résoudre les



modèles avec trois ou plusieurs paramètres. Sachant que dans la majorité des cas, les résidus des effluents industriels sont composés de plusieurs constituants cela rend le processus d'adsorption complexe et généralement difficile à résoudre.

L'utilisation des matériaux adsorbants comme charbon actif fait l'objet de travail de beaucoup de chercheurs. Les charbons actifs utilisés dans cette étude ont été préparé selon un protocole expérimental mis au point au laboratoire en utilisant la sciure de bois, les pépins de raisin et les noyaux d'abricots. Les deux derniers étant durs, ils peuvent être de bons précurseurs pour la préparation de charbons actifs ayant une bonne résistance mécanique, une faible teneur en cendre et des capacités d'adsorption élevées.

Ce travail consiste à étudier les isothermes d'adsorption de différent mono-constituant et aussi l'adsorption compétitive des multi-constituants en étudiant seulement l'adsorption dans le système binaire. Il consiste aussi en l'étude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires pour l'adsorption des colorants suivants : le vert de diamant B , le rouge acide 151, l'orange acide 10 et le rouge basique 2 dans divers adsorbants, tels que la sciure de bois, les pépins de raisin et les noyaux d'abricots. Ces déchets ont été utilisés à l'état naturel et modifiés en subissant diverses activations physiques et chimiques. Afin de comparer les performances des adsorbants préparés, les charbons actifs commerciaux d'Aldrich et de Merck ont été utilisés comme référence. Les données d'équilibres ont été analysées et les paramètres caractérisant chaque isotherme dans le système simple et binaire ont été déterminées et analysées en utilisant différentes méthodes de calculs d'erreurs.

Cette thèse est constitué de deux grandes parties, l'une théorique et l'autre appelée expérimentation et modélisation.

*La première partie théorique comporte trois chapitres :*

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les colorants synthétiques notamment le vert de diamant B, le rouge acide 151, l'orange acide 10 et le rouge basique 2. Les priorités physico-chimiques, les structures ainsi que la toxicité et les dangers évidents à long terme, les diverses possibilités de traiter ces colorants que ce soit physique, biologique et/ou chimique font partis de ce chapitre.

Le deuxième chapitre comprend une synthèse bibliographique des généralités sur l'adsorption et ces différents types, la sélectivité des adsorbants ainsi que ces applications.

Le troisième chapitre aborde les différentes isothermes, leurs classifications et modélisations dans un système simple et compétitives ont été représentées.

*La deuxième partie concerne l'expérimentation et la modélisation, contient trois chapitres.*

Le chapitre IV concerne les calculs d'erreurs et les modèles d'isothermes linéaires et non linéaires dans un système simple et binaire. Les différents modèles d'isothermes linéaires et non linéaires de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués dans le système simple. Différents modèles d'isothermes d'adsorption à deux constituants ont été représentés sous leurs formes non-linéaires et linéaires et leurs domaines d'application ont été pris en compte.

Concernant le système binaire, la linéarisation du modèle non-linéaire de Langmuir étendu en sous ses quatre formes et la forme non-linéaire et ces deux formes linéaires du modèle de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch ont été étudiés. La convergence des modèles a été contrôlée par l'étude de différentes fonctions d'erreurs de même que les cas linéaires et non-linéaires ont été traités.

Le chapitre V concerne l'adsorption dans un système simple. Il est divisé en six sous-chapitres, dans lequel une partie est réservée à la préparation des adsorbants, et le reste à l'application des différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir et de Freundlich dans le système simple pour l'adsorption des colorants choisis sur les supports préparés dans états naturels et activés. Une comparaison a été faite en utilisant le charbon actif commercial de Merck et d'Aldrich.

Le chapitre VI se base sur l'adsorption compétitive et comporte quatre sous chapitres, dans lequel l'adsorption des colorants dans leurs systèmes simples et binaires a été étudiée dans différents intervalle de concentrations. Le modèle de Langmuir étendu dans sa forme non-linéaire et ces quatre formes linéaires de même que le modèle non-linéaire de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch et ces deux formes linéaires ont été étudiés. Les différents paramètres ont été déterminés d'une façon directe et indirecte. Il est inclus aussi dans ce chapitre

1. L'étude d'adsorption du vert de diamant B et du rouge basique 2 par les noyaux d'abricots seul et en compétition en utilisant le modèle d'isothermes non-linéaire et linéaires de Langmuir et ceux étendus dans leurs deux formes.
2. L'étude d'adsorption du vert de diamant B et du rouge basique 2 par les noyaux d'abricots et par le charbon actif Aldrich seul et en compétition en utilisant le modèle d'isotherme non-linéaire et linéaires de Freundlich et celui du SRS non-linéaire et ces deux formes linéaires.
3. La résolution du modèle non-linéaire de SRS a été faite selon le protocole suivant :
  1. Utilisation des paramètres d'isotherme non-linéaire de Freundlich du système simple
  1. Utilisation des paramètres d'isotherme linéaire de Freundlich du système simple
  1. Détermination directe des paramètres du modèle SRS dans le système binaire

2. L'adsorption simple et compétitive d'orange acide 10 et du rouge acide 151 par les pépins de raisin et par le charbon actif commercial d'Aldrich. Les isothermes non-linéaires de Langmuir dans un système simple étaient étudiées et les paramètres des modèles non-linéaires de Langmuir étendu ont été aussi déterminés.
3. Les paramètres du système simple ont été utilisés afin de calculer les quantités de substances adsorbées du système binaire représentant le cas étudié précédemment.

Dans un système simple, les différents paramètres des isothermes non-linéaires et linéaires de Langmuir ont été déterminés. En compétition, les quatre formes ainsi que les différents paramètres du modèle d'isotherme de Langmuir étendu étaient largement identifiés et leurs convergences, en se basant sur les fonctions d'erreurs étaient discutées.

Enfin une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de cette étude ainsi que la sélectivité des supports et les recommandations futures pour une éventuelle amélioration.

## **1<sup>ere</sup> PARTIE**

# **ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

# CHAPITRE I

## LES COLORANTS SYNTHETIQUES

### I.1. Généralités

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements lui permettant sa fixation appelés auxochromes. Ils sont en générale de structure aromatique conjuguées. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm).

En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués tels que : la résistance à l'abrasion, la stabilité photolytique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [26].

### I.2. Vert de diamant B

Le nom vert de diamant B, ou 4-[(4-diméthylaminophenyl)-phenyl-méthyl]- N, N-diméthyl-aniline  $C_{23}H_{25}ClN_2$ ) provient du nom d'un carbonate minéral : qui est un produit toxique connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Il possède une masse moléculaire égale à 364,911 g/mol. Il est employé comme colorant des matériaux comme la soie, le cuir et le papier. Il possède d'autres caractéristiques intéressantes comme un indicateur coloré de pH, il possède deux zones de virages, un en milieu très acide et un en milieu très basique, d'où il est utilisé comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques. Il possède trois formes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution.

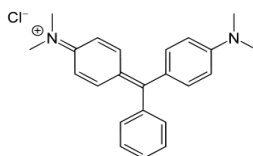


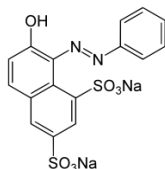
Figure I.2.1 : Structure du vert de diamant B

Tableau I.2.1 : Les différentes formes du vert de diamant B

Couleurs du vert diamant B	forme acide jaune	zone de virage 1 pH 0.2 à pH 1,8	forme classique bleu-vert	zone de virage 2 pH 11.5 à pH 13.2	forme basique incolore
----------------------------	----------------------	-------------------------------------	------------------------------	---------------------------------------	---------------------------

### I.3. Orange acide 10

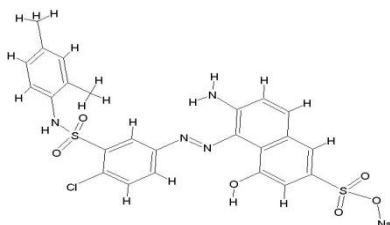
L'orange acide 10 de formule brute ( $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$ ) est un colorant acide, il possède une masse moléculaire égale à 452 g/mol, il est inodore soluble dans l'eau à 120 g/L ( $90^\circ C$ ), destiné à la teinture des fibres protéiques et de polyamide. Les colorants acides sont généralement des sels sodiques de sulfo-acides aromatiques selon leurs structures chimiques. Ces colorants appartiennent aux colorants azoïques diazoïques anthraquinoniques.



[Figure I.3.1](#) : Structure d'orange acide 10

### I.4. Rouge acide 151

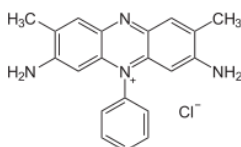
Le rouge acide 151 de formule brute ( $C_{22}H_{15}N_4NaO_4S$ ) qui est appelé aussi acide Benzenesulfonique, 4((4-((2-Hydroxy-1 Naphthalenyl) Azo) Phenyl) Azo), sel mono-sodique d'une masse moléculaire égale à 454,44 g/mol. Il est solide poudreux, inodore instable et se décompose à plus de  $250^\circ C$ . Sa solubilité dans l'eau est de 10 g/L à  $20^\circ C$ . Il est incompatible avec les agents oxydants forts et les agents réducteurs.



[Figure I.4.1](#) : Structure moléculaire du rouge acide 151

### I.5. Rouge basique 2

De formule brute ( $C_{20}H_{19}ClN_4$ ) et de masse molaire 350,845 g/mol est un colorant rose utilisé comme un indicateur redox en chimie analytique.



[Figure I.5.1](#) : Structure moléculaire du rouge basique 2

## I.6. Dangers des rejets textiles

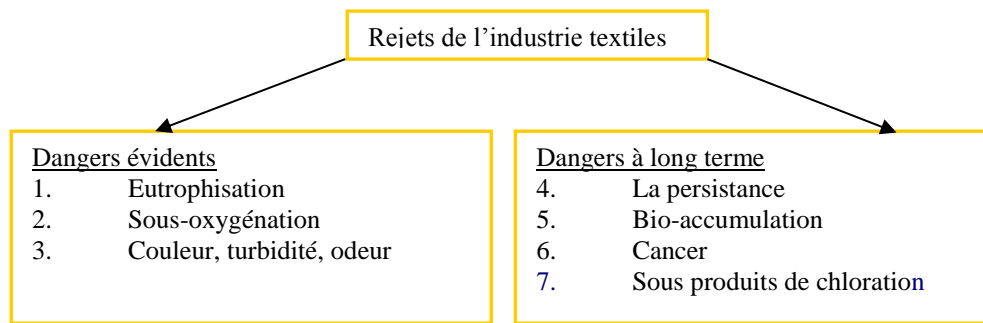


Figure I.6.1 : Dangers des rejets textiles

## I.7. Traitements des colorants

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape d'après Barclay, Buckley et Kurbus et al. [62] se divisent en trois types :

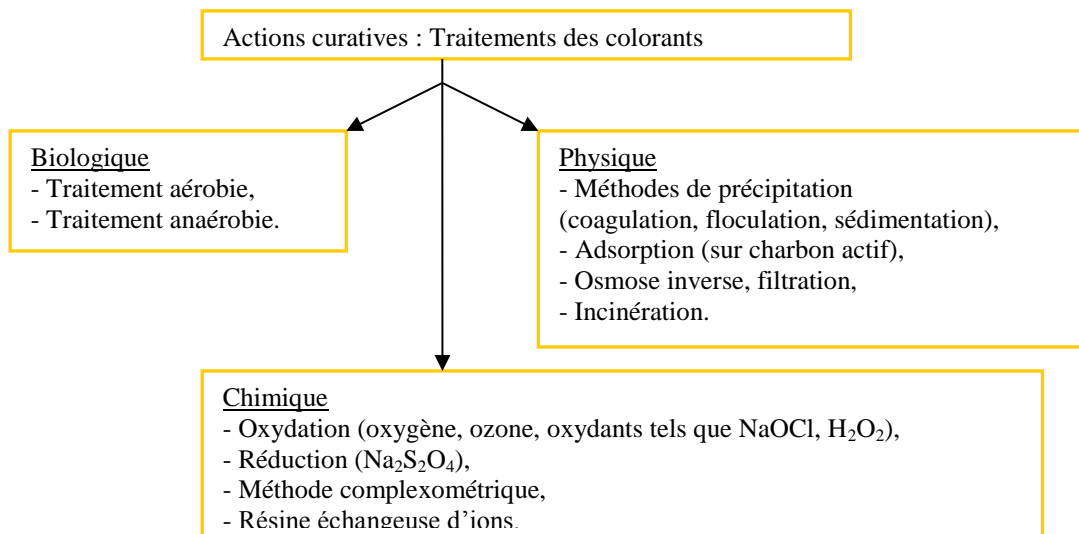


Figure I.7.1 : Traitements des colorants

## **I.8. Conclusion**

Bien que l'industrie des colorants est très utile pour supporter autres industries notamment celles du textile qui consomme de grande quantités de colorants ce qui signifie que les rejets par ces dernières sont importantes d'où son impact négatif sur le sol est tous les êtres vivants est très significatif. Donc, il est très important de traiter ces eaux résiduaires par différentes voies ; que ce soit physique ou chimique ou combinées à n'importe quel coût puisque la santé des êtres est mise en jeu. La mise en œuvre de procédés capables d'éliminer ou au moins de neutraliser ou capturer et régénérer ces colorants s'avère nécessaire et comme la majorité des colorants sont de structure organique, il faut penser à synthétiser des colorants à base minérale facile à les neutraliser, éliminer ou régénérer, mêmes à faibles concentrations. Partons du principe rien ne se perd tous se transforme et comme alternative la récupération et la transformation des déchets agricoles qui sont considérés comme rejets, il est donc très important de fabriquer des adsorbants capables de fixer ces colorants à partir des effluents.



## CHAPITRE II

### GÉNÉRALITÉS SUR LE PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION

#### II.1. Introduction

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique et qui conduisent à deux types d'adsorption : l'adsorption chimique (chimisorption) ou l'adsorption physique (physisorption).

En phase liquide la capacité d'adsorption augmente lorsque :

4. La concentration du ou des solutés adsorbables augmente.
5. La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
6. Le poids moléculaire du soluté augmente.
7. Le pH diminue qui s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés.

Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont les suivants :

- La surface spécifique : ou aire massique (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) constitue la surface disponible pour les substances adsorbées, d'où elle est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme décrite par la méthode B.E.T. (Gregg et Sing, 1982) [34] qui permet d'obtenir la surface spécifique, le volume microporeux et mésoporeux par adsorption physique d'azote [16].

\*Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ .

\*La nature physico-chimique de la surface : la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc..., conditionnera la nature des liaisons adsorbant-adsorbât.

\*La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant en séjournant plus longtemps.

\*La densité des particules : qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, a une certaine influence sur l'adsorption.

\*La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption mais il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout si elles sont amenées à subir des cycles de régénération.

\*Les caractéristiques de l'adsorbât conditionnent également la capacité d'adsorption, notamment sa taille moléculaire, sa solubilité dans l'eau, sa forme moléculaire, etc.

\*La Température et le pH de la solution à traiter, éventuellement la présence d'autres substances dissoutes, etc., sont également des facteurs à prendre en compte lors de l'évaluation de la capacité d'adsorption.

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) [50] est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies comme cité dans le (Tableau II.1.1.) Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau II.1.1 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979) [50]

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)
Micropores	<2
Mésopores	2-50
Macropores	>50

## II.2. Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (Gaz ou liquide) est appelées adsorbât, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbât sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbât à la surface de l'adsorbant [42]. L'adsorption, définie comme le passage d'un soluté d'une phase liquide à une phase solide, qui entraîne son accumulation à l'interface solide-liquide [15, 52].

## II.3. Adsorption en corps purs

La connaissance des données des équilibres connus sous le nom des isothermes d'adsorption sont des nécessités de base pour la conception ou la modélisation des systèmes d'adsorption. Pour optimiser un système adsorbant-adsorbât pour l'élimination de polluants organiques ou minéraux, il est très important d'établir les corrélations plus appropriées permettant de représenter les données expérimentales d'équilibres.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption peuvent être modélisés par différents modèles basés sur des principes thermodynamiques. 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, l'énergie d'adsorption, ainsi que les mécanismes d'adsorption et les réactions mis en jeu à l'interface liquide-solide.

Plusieurs fonctions d'erreurs sont utilisées dans la littérature pour évaluer la validité des modèles théoriques d'adsorption avec les résultats expérimentaux. Dans ce contexte, on a choisi quatre types de fonction d'erreur parmi les plus utilisées dans la littérature. En outre, un autre paramètre a été utilisé pour évaluer la validité des isothermes théoriques, il s'agit du coefficient de détermination  $R^2$ . Il est bien clair que plus les valeurs des erreurs sont faibles et  $R^2$  tend vers l'unité, plus le modèle décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption [10, 43, 47, 64].

#### **II.4. Description du mécanisme d'adsorption**

L'adsorption se produit en quatre étapes, avant d'être adsorbé, le soluté va passer par :

1. La diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. La diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Le transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
4. La réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [56].

La capacité d'adsorption correspond à la quantité maximale de soluté adsorbée dans les conditions opératoires fixées par unité de masse d'adsorbant frais, elle dépend donc de :

1. la surface développée ou surface spécifique du matériau.
2. la nature de la liaison adsorbât-adsorbant entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.
3. le temps de contact entre le solide et les solutés. [12, 24]

#### **II.5. Différents types d'adsorption**

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbât et la surface d'adsorption, on distingue en générale les types d'adsorption suivants :

### **II.5.1. Adsorption chimique**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

### **II.5.2. Adsorption physique**

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorptions souvent inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

## **II.6. Application de l'adsorption en phase gazeuse**

- Le stockage des gaz permanents.
- Fractionnement des mélanges gazeux.
- La récupération des solvants.
- Dessiccation des gaz.
- La purification de l'hydrogène.

## **II.7. Application de l'adsorption en phase liquide**

- La décoloration.
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs etc....).
- La dessiccation des produits organiques industriels.

## **II.8. Les adsorbants**

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité et sa cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbât et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition de l'adsorbât, etc...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte telles que la résistance mécanique, la chaleur d'adsorption, la résistance thermique, et la conductivité thermique.

Enfin, le coût de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant, ce choix est souvent limité à des matériaux poreux [53, 59].

Différents types d'adsorbants existent tels que le charbon actif ; Zéolithes ; Argiles activés, etc.

## **II.9. Qualités des adsorbants**

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes [9] :

1. Une haute capacité d'adsorption.
2. Une grande efficacité pour adsorber des substances à faibles concentrations.
3. Une sélectivité élevée.
4. Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
5. Une grande inertie chimique.
6. Un coût peu élevé.

## **II.10. Critères du choix d'un adsorbant**

1. La surface spécifique qui est une mesure de capacité de sorption de l'adsorbant.
2. La distribution de tailles des grains détermine la perte de charge lors de l'écoulement.
3. Le facteur de forme ou de rugosité est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance.
4. La distribution des tailles de pores, joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [54, 63].

## **II.11. Utilisation industrielle de l'adsorption**

Parmi les applications, on cite : le séchage, la purification et la désodorisation des gaz (air), le raffinage des produits pétroliers, la catalyse de contact, la déshumidification, la récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation, la décoloration des liquides, la chromatographie gazeuse (méthodes de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes sur un adsorbant donné).

## **II.12. Conclusion**

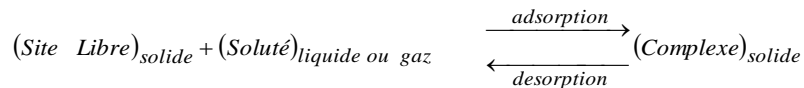
La microporosité joue un rôle très important dans le processus d'adsorption, plus la surface spécifique de l'adsorption est grande, plus le matériau possédera un pouvoir d'adsorption important. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbât sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbât à la surface de l'adsorbant. La capacité maximale d'adsorption des solides dépend notamment de : la surface développée, la nature de la liaison adsorbât-adsorbant entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface et le temps de contact entre le solide et les solutés. Pour étudier le système adsorbant-adsorbât, il est très important d'établir les corrélations les plus appropriées permettant de représenter les données expérimentales d'équilibres sous forme de modèles d'isothermes, en étudiant l'aspect statistique afin de les valider. Le développement de nouveau produit aux laboratoires de recherche ou adsorbants ne cesse à accentuer notamment ceux qui présentent de bonnes caractéristiques et faibles coûts aussi.

## CHAPITRE III

### ÉQUILIBRE ET ISOTHERMES D'ADSORPTION

#### III.1. L'équilibre adsorption-désorption

Selon l'approche thermodynamique, la sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide (sol, charbon actif, zéolithe, oxyde métallique, résidus divers) est un équilibre entre les réactions d'adsorption et de désorption, qui peut être schématisé par :



Par suite, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard ( $K_0$ ) et par des constantes de vitesse d'adsorption ( $k_{ads}$  ou  $k_1$ ) et de désorption ( $k_{dés}$  ou  $k_{-1}$ ) [27].

#### III.2. Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par une masse initiale d'adsorbant à la concentration restante en phase fluide après équilibre. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant-adsorbât sont multiples. On peut avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non [16].

#### III.3. Isothermes de désorption

La désorption se traduit par la capacité d'une surface adsorbante à libérer en solution une molécule adsorbée. Son étude est primordiale puisqu'au même titre que l'adsorption, elle régit les phénomènes de transport, de biodisponibilité et de dégradation de molécules.

Généralement il y a un décalage entre les isothermes d'adsorption et de désorption, correspondant au phénomène d'hystérésis et qui se traduit par la non réversibilité de l'adsorption, et cela serait l'indice d'une modification des interactions phase solide-molécule qui aboutirait à une plus grande affinité de cette molécule pour la surface [3, 4, 11].

### III.4. Classification des isothermes d'adsorption

Avant son adsorption, le soluté va suivre plusieurs étapes selon le schéma ci-dessous:

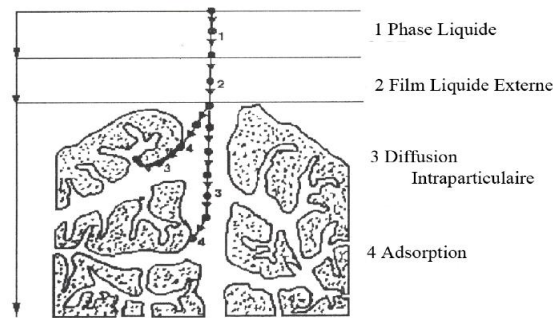


Figure III.4.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Plusieurs auteurs, dont Giles *et al.* (1974) [33], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de Hinz (2001) [39] et, plus récemment, de Limousin *et al.* (2007) [46] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification.

D'après Hinz (2001) [39], une autre interprétation possible des données expérimentales est de tracer le coefficient de distribution  $K_d = q_e/C_e$  en fonction de  $q_e$ , en échelle linéaire ou logarithmique, notamment quand les expérimentations ont été effectuées sur plusieurs ordres de grandeur de concentration.

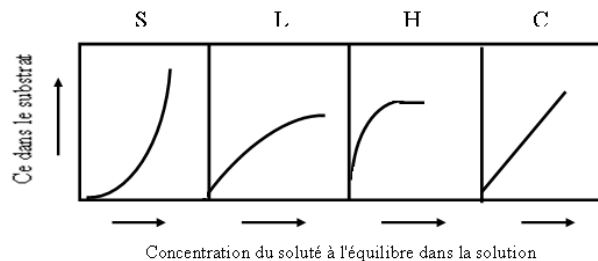


Figure III.4.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles *et al.* [17]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.



- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

### III.5. Modèles d'isothermes

Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une Température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

#### III.5.1. Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté

On distingue :

1. Les modèles à deux paramètres (*Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich, Dubinin-Radushkevich, Kiselev, Jovanovic, Hill et de Boer et Fowler-Guggenheim*)
2. Les modèles à trois paramètres (*Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Tóth, Sips ou Koble-Corridan, Redlich-Peterson, Fritz-Schluender, Radke-Prausnitz, Jossens, Kiselev, Hill-de Boer, Fowler Guggenheim*) ;
3. Les modèles à quatre paramètres ou plus. (*Weber et Van Vliet, Fritz et Schluender, Baudu*) [7, 29, 35].
4. Les modèles à cinq paramètres : *Fritz et Schluender*
5. Les modèles numériques de type régression linéaire multi-paramètres (MLR) ou non linéaire.
6. Les réseaux de neurones artificiels (ANN) [14, 27].

#### III.5.2. Adsorption compétitive

Les procédés d'adsorption industriels impliquent généralement un mélange à plusieurs adsorbats ayant des interactions entre eux. Pour ces systèmes, il est important de bien connaître non seulement les isothermes d'adsorption des corps purs, mais aussi les isothermes d'adsorption du mélange pour avoir des prédictions précises des performances des procédés.

Les mesures des isothermes d'adsorption sont nettement plus compliquées que dans le cas des corps purs, ce qui rend particulièrement intéressant le développement des modèles d'adsorption capables de prédire les comportements de mélange à partir des connaissances sur les isothermes des corps purs. En pratique, le succès des modèles d'adsorption prédictifs reste cependant souvent limité en raison des non-linéarités des systèmes d'adsorption causées par la non-linéarité de la solution adsorbée, d'une part et par l'hétérogénéité de la surface d'adsorbant, d'autre part. Parmi les modèles applicables dans l'adsorption compétitive on cite : *Shiendorf*

*Rebuhn-Sheintuch (SRS), Freundlich étendu, Langmuir étendu, Modèles étendus pour tout isotherme- Hinz (2001), IAST, IAST simplifié, Sips et Tóth.*

### **III.6. Conclusion**

La modélisation des isothermes porte un intérêt important pour l'industrie, différents modèles existent dans la littérature, leurs champ d'application dépend de différents critères, parfois les modèles non-linéaires sont difficiles à résoudre, ce qui rend les résultats obtenus à partir des modèles linéaires peut satisfaisant suite à leurs divergences de la réalité. Une autre contrainte existe lors de l'utilisation des modèles d'isothermes d'adsorption compétitives, c'est que lors de leurs résolutions en faisant appel aux résultats des modèles d'isothermes dans un système simple ; ce qui rend aussi les paramètres trouvés peut crédibles. Dans cette étude, on a essayé de les trouver avec et sans faire recours aux modèles propres aux mono-constituants.

## **2<sup>eme</sup> Partie**

# **EXPÉRIMENTATION ET MODÉLISATION**

**CHAPITRE IV**  
**CALCULS D'ERREURS ET MODÈLES D'ISOTHERMES**  
**LINÉAIRES ET NON LINÉAIRES DANS UN SYSTÈME SIMPLE ET BINAIRE**

**IV.1. Isotherme d'adsorption**

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide) à la concentration en équilibre du soluté dans la phase liquide ou gazeuse. La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à une température constante [27].

La quantité de substance adsorbée est calculée selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m * 1000} * V \quad \text{Équation (1)}$$

Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, il peut se traduire selon l'expression suivante :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_{eq} * m * 1000} * V \quad \text{Équation (2)}$$

La performance de l'adsorption est évaluée en employant le taux d'élimination, elle est comme suit :

$$RE(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad \text{Équation (3)}$$

Le paramètre d'équilibre  $R_L$  appelé aussi facteur de séparation est considéré comme une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir, il est défini par Hall *et al* [10, 40] selon l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad \text{Équation (4)}$$

et interprété comme suit :

$R_L > 1$  la nature du processus d'adsorption est défavorable ;  $R_L = 1$  le processus est linéaire ;  $0 < R_L < 1$  le processus est favorable ou irréversible si  $R_L = 0$  [1, 10, 44].

L'intensité d'adsorption  $n$  donne une indication sur la possibilité d'adsorption. Les valeurs de  $n$  se situant dans l'intervalle 2-10 indiquent une adsorption favorable, pour  $1 < n < 2$  la capacité d'adsorption est modérée et pour  $n < 1$  la capacité d'adsorption est faible.

## IV.2. Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir et de Freundlich dans un système simple

Les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur la façon dont un système d'adsorption se déroule et indiquent l'efficacité d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbât [55]. Les données d'isothermes ont été analysées en utilisant deux des modèles d'équilibres les plus généralement utilisés en l'occurrence ceux de *Langmuir* et de *Freundlich*.

Le modèle d'isotherme de *Langmuir* prévoit que l'adsorption sera effectuée sur une surface d'énergie homogène par la formation de monocouche de l'adsorbât sur la surface de l'adsorbant sans aucune interaction entre les espèces adsorbées [23, 40, 41]. Sa forme non-linéaire et ces quatre formes linéaires parfois cinq sont utiliser pour décrire la relation entre la quantité de substance adsorbée  $q_e$  et les concentrations à l'équilibre de l'adsorbât  $C_{eq}$  avec  $b$  et  $q_m$  paramètres liés à l'affinité ou à l'énergie et la capacité maximale d'adsorption respectivement.

Le modèle d'isotherme de *Freundlich* c'est une équation semi-empirique largement utilisée pour un système simple mono-soluté. Son équation empirique décrit la distribution du soluté entre le solide et la phase aqueuse sur à un point de saturation. L'équation de Freundlich donne un meilleur ajustement, particulièrement pour l'adsorption des liquides [10, 43] et elle est basée sur une adsorption multicouche sur une surface hétérogène [23, 37] avec une distribution non-uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface. L'énergie d'adsorption est distribuée selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites décroît avec le facteur d'hétérogénéité  $1/n$  [10, 38]. Avec  $K_F$  constante de *Freundlich* correspondante à l'énergie d'adsorption (mg/g),  $n$  constante de Freundlich indiquant l'intensité de l'adsorption [28].

L'isotherme de Freundlich possède aussi une deuxième forme linéaire, qui est [10, 27] :

$$K_d = \frac{1}{n} * \ln K_F + \frac{(n-1)}{n} * \ln(q_e) \quad \text{Équation (5)}$$

Avec  $K_d = q_e / C_e$  Équation (6)

D'après Halsey (1952) [10, 57, 58]

$$q_e = q_m * \left( \frac{C_e}{C_0} \right)^{1/n} \quad \text{Équation (7)}$$

Avec  $K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}}$  Équation (8)

on retrouve bien l'équation de *Freundlich*

$$q_e = K_F * C^{1/n} \quad \text{Équation (9)}$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \frac{1}{n} * \ln C_0 + \frac{1}{n} * \ln C_e \quad \text{Équation (10)}$$

Le paramètre  $n$  est lié à l'intensité de l'adsorption indique que l'adsorption est favorable (l'intensité de l'adsorption élevée) pour tous les concentrations étudiées si  $\frac{1}{n} < 1$  [10, 61].

**Tableau IV.2.1 : Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir et de Freundlich dans un système simple**

Isotherme	Non-linéaire	Linéaire	Tracé
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln(q_e) = \ln K_F + (\frac{1}{n}) * \ln(C_e)$	$\ln(q_e)$ vs $\ln(C_e)$
Langmuir-I	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = (\frac{C_e}{q_m}) + (\frac{1}{b * q_m})$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $C_e$
Langmuir-II		$\frac{1}{q_e} = (\frac{1}{b * q_m}) * (\frac{1}{C_e}) + (\frac{1}{q_m})$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
Langmuir-III		$q_e = q_m - (\frac{1}{b}) * (\frac{q_e}{C_e})$	$q_e$ vs $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir-IV		$\frac{q_e}{C_e} = b * q_m - b * q_e$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs $q_e$

### IV.3. Isothermes d'adsorption en mélange

La prédiction de l'adsorption simultanée de plusieurs constituants est l'un des problèmes les plus complexes dans le domaine de l'adsorption et de nombreux modèles ont été développés afin de prédire l'adsorption de plusieurs molécules en phase aqueuse. Un de ces modèles est celui de Langmuir généralisé, utilisable pour des molécules dont les isothermes en corps pur suivent ce modèle. Il considère que les molécules entrent en compétition pour les mêmes sites d'adsorption.

Une autre théorie utilisée couramment est l'*IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory)* qui a été développée pour l'adsorption en phase gazeuse par Myers et Prausnitz (1965) [52] et a été extrapolée ensuite à l'adsorption en phase aqueuse. Cette théorie permet de prédire les isothermes en mélange à partir des isothermes en corps pur en considérant que les différentes molécules se comportent comme des solutés idéaux en phase adsorbée [42].

### IV.3.a. Types d'isothermes en mélange

En système binaire, deux types de comportement peuvent être rencontrés (Monneyron *et coll.*, 002 ; Garcia-Araya *et coll.*, 2003 ; Baudu *et coll.*, 1989). [51, 31, 6, 16]. Le comportement de Type-1 (Figure IV.3.1) correspond à une adsorption préférentielle faible en A par rapport à B et le comportement Type-2 représente une adsorption préférentielle forte en A par rapport à B. Dans ce dernier cas, aucune forme classique de la classification de l'U.I.C.P.A. ne permet de décrire l'isotherme de la molécule B.

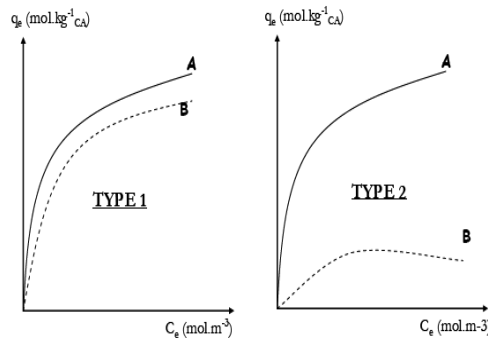


Figure IV.3.1 : Types d'isothermes en mélange binaire

### IV.3.b. Modèles mathématiques en mélange

Plusieurs modèles utilisés pour décrire les co-adsorptions ont été dérivés de données d'équilibre obtenues pour un seul composant (LeVan *et coll.*, 1981 [45] ; Fritz *et coll.*, 1981 [30], McKay *et coll.*, 1989 [48]). Certains de ces modèles sont basés sur des hypothèses peu réalistes ou sur des équations empiriques (Alkhamis *et coll.*, 2002). [2]

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les modèles les plus couramment rencontrés, ainsi que les bases théoriques sur lesquels ils reposent. Les facteurs influençant l'adsorption et la préférence d'un adsorbant pour différent adsorbât sont liés aux caractéristiques des sites d'adsorption ; par exemple les groupements fonctionnels, la structure et les propriétés de la surface, ainsi que les caractéristiques des adsorbâts comme la concentration, la taille ionique, la structure moléculaire, le poids moléculaire, la nature ionique ou pH. [13, 49].

Tableau IV.3.1 : Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs [16, 32, 60]

Modèle	Equations	Description
<i>Brunauer-Emmet-Teller</i>	$q = \frac{q_{\max} * K_1 * C}{(1 - K_2 * C) * (1 + (K_1 - K_2) * C)}$	Adsorption multicouche sur surface homogène (interactions adsorbant adsorbât et entre les molécules adsorbées)
<i>Langmuir-Freundlich</i>	$q = q_{\max} * \frac{(K * C)^\gamma}{[1 + (K * C)^\gamma]}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène)
<i>Fowler-Guggenheim</i>	$C = \frac{q}{q_{\max}} * e^{\frac{Z * E_*}{R * T} * \frac{q}{q_{\max}}}$ $K * \left(1 - \frac{q}{q_{\max}}\right)$	Prise en considération approximative des interactions latérales à partir du modèle de Langmuir
<i>Jovanovic</i>	$q = q_{\max} * (1 - e^{-K * C})$	Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécaniques entre les molécules adsorbées et désorbées
<i>Jovanovic-Freundlich</i>	$q = q_{\max} * (1 - e^{-(K * C)^\gamma})$	Modèle semi-empirique d'adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle de Jovanovic
<i>Radke-Prausnitz</i>	$q = \frac{q_{\max} * K * C}{[1 + (K * C)^\gamma]}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif)
<i>Tóth</i>	$q = \frac{q_{\max} * K * C}{[1 + (K * C)^\gamma]^{\frac{1}{\gamma}}}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène

#### IV.3.b.1. Modèle de Langmuir généralisé

Ce modèle suppose que l'adsorption de chacun des constituants pris séparément obéit à un isotherme de type *Langmuir* (adsorption monocouche et surface d'adsorbant homogène), que les espèces du mélange sont en compétition pour les mêmes sites et que la capacité maximale d'adsorption est identique pour toutes. Il n'est rigoureusement exact d'un point de vue thermodynamique que si la 3<sup>ème</sup> condition est vérifiée, son équation est la suivante :

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max} * K_{L,i} * C_{e,i}}{1 + \sum_j K_{L,j} * C_{e,j}} \quad \text{Équation (11)}$$

Pour une meilleure précision, la capacité de la monocouche peut être considérée comme dépendante du constituant et de la température (Bart et Von Gemmingen, 2005) [5, 16].

$$q_{\max} = q_{\max,i}(T) \quad \text{Équation (12)}$$



### IV.3.b.2. Modèle de Langmuir - Freundlich généralisé

Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, le modèle de *Langmuir-Freundlich* généralisé au cas du mélange peut être utilisé. Ce modèle doit être utilisé avec précaution en raison de son inconsistance thermodynamique dans le domaine de Henry [16].

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max} * K_{L,i} * C_{e,i}^{m,i}}{1 + \sum_j K_{L,j} * C_{e,j}^{m,j}} \quad \text{Équation (13)}$$

### IV.3.b.3. Théorie de l'adsorption multiple (théorie de la solution adsorbée idéale)

La théorie *I.A.S.* de la solution adsorbée idéale (*I.A.S.-Ideal Adsorbed Solution*) a été développée par Myers et Prausnitz (1965) [52] pour prédire l'équilibre thermodynamique entre la phase adsorbée et la phase gazeuse d'un système multi-constituant à partir des isothermes des produits purs. Elle s'inspire directement des théories d'équilibre liquide-vapeur (loi de Raoult). Cette théorie a ensuite été extrapolée aux systèmes phase liquide- phase adsorbée.

La théorie *I.A.S.* repose sur les hypothèses suivantes (Choy et coll., 2004) [20] :

1. Tous les constituants du mélange se comportent comme des solutés idéaux en phase adsorbée. Par conséquent, à l'équilibre, la concentration de chaque espèce dans la phase fluide ( $C_{e,i}$ ) doit être proportionnelle à sa fraction massique ou molaire en phase adsorbée.
2. L'état de référence est choisi de sorte que la pression d'étalement exercée par les molécules adsorbées sur la surface du solide est la même pour le mélange que pour chacun des constituants purs.

## IV.4. Modèles d'isothermes dans un système binaire

### IV.4.1. Modèle d'isotherme de Langmuir étendu (LE)

Il suppose que la compétition entre différents composés dépend seulement de la proportion des concentrations des solutés et peut être appliqué pour prévoir le comportement de l'adsorption du composé dans un système multi-composant, en exploitant les paramètres des composés caractérisant l'adsorption en corps purs [64,10].

Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir étendu* est représenté dans le ([Tableau IV.4.1](#)), sa linéarisation en 4 types à été réussite, on note que le modèle type-I porte référence [41, 56]. Par ailleurs on a pu faire linéarisation de ce modèle non-linéaire en trois autres formes qui sont le modèle Type-II, III et IV. Le modèle d'isotherme de *Langmuir étendu* a été employé pour décrire les données d'équilibre du système, on a utilisé ce modèle d'isotherme et démontrer son application on utilisant différent adsorbants-adsorbâts. En général, un mélange de différents

adsorbât peut montrer trois types de comportement qui sont : Synergisme, antagonisme et non-interaction [65].

**Tableau IV.4.1 : Modèle d'isotherme de Langmuir étendu dans un système binaire**

Modèle d'isotherme de Langmuir étendu	Différentes formes des Modèles d'isothermes linéaires de Langmuir étendu dans un système binaire	
$q_i = \frac{b_i q_{mi} C_{ei}}{1 + \sum_{k=1}^N b_k C_{ek}}$ <p style="text-align: center;">avec <math>k = 1, \dots, N</math></p>	Type-I	$\frac{1}{q_{ei}} = \left( \frac{1}{q_{mi}} \right) + \left[ \frac{(1 + b_k * C_{ek})}{(b_i * q_{mi})} \right] * \left( \frac{1}{C_{ei}} \right)$ $P_i = \left( \frac{1}{b_i * q_{mi}} \right) + \left[ \frac{(b_k / b_i * q_{mi})}{(b_i * q_{mi})} * C_{ek} \right] \text{ avec } i \neq k$
	Type-II	$\frac{C_{ei}}{q_{ei}} = \left( \frac{C_{ei}}{q_{mi}} \right) + \left[ \frac{(1 + b_k * C_{ek})}{(b_i * q_{mi})} \right]$ $C_{stei} = \left( \frac{1}{b_i * q_{mi}} \right) + \left[ \frac{(b_k / b_i * q_{mi})}{(b_i * q_{mi})} * C_{ek} \right] \text{ avec } i \neq k$
	Type-III	$q_{ei} = q_{mi} - \left[ \frac{(1 + b_k * C_{ek})}{b_i} \right] * \left( \frac{q_{ei}}{C_{ei}} \right)$ $P_i = - \left( \frac{1}{b_i} \right) - \left( \frac{b_k * C_{ek}}{b_i} \right) \text{ avec } i \neq k$
	Type-IV	$\frac{q_{ei}}{C_{ei}} = b_i * q_{mi} - \left[ \frac{(b_i * C_{ei} + b_k * C_{ek})}{C_{ei}} \right] * q_{ei}$ $P_i = -b_i - b_k * \left( \frac{C_{ek}}{C_{ei}} \right) \text{ avec } i \neq k$

#### IV.4.2. Modèle d'isotherme non-linéaire du Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)

Dans un système binaire l'équilibre d'adsorption a été analysé aussi en utilisant le modèle du *Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)* qui est dérivé du modèle d'isotherme de *Freundlich* pour multi-constituant. Les hypothèses incorporées dans la dérivation sont [18, 21, 22] :

1. Chaque constituant doit obéir à l'isotherme de *Freundlich*
2. Ils existent une distribution exponentielle des énergies aux sites d'adsorption pour chaque élément dans un système multi-constituant d'adsorption adsorbant.
3. La couverture de chaque molécule d'adsorbât à chaque niveau d'énergie est gouvernée par l'équation d'isotherme de Langmuir pour multi-adsorbâts.

L'expression générale du modèle non-linéaire du *SRS* est comme suit :

$$(q_e)_i^j = K_{Fi} * C_{ei} * \left( \sum_{aj} C_{ej} \right)^{\left( \left( \frac{1}{n_j} \right) - 1 \right)} \quad \text{Équation (14)}$$

Avec,

$q_{ei}$  : la quantité du soluté  $i$  adsorber par unité de masse en présence du soluté  $j$

$K_{Fi}$  et  $1/n$  sont les constante de *Freundlich* correspondante à l'énergie et l'intensité d'adsorption du soluté  $i$  issue du système simple (corp purs)

$C_{ei}$  et  $C_{ej}$  sont les concentrations à l'équilibre du soluté  $i$  et  $j$  respectivement.

$a_{ij}$  est le coefficient de compétition pour l'adsorbât  $i$  en présence du composé  $j$ .

Pour un système binaire le modèle non-linéaire du *SRS* devient :

$$q_{ei} = K_{Fi} * C_{ei} * (C_{ei} + a_{ij} * C_{ej})^{(1/n_i)-1} \quad \text{Équation (15)}$$

Afin de résoudre ce modèle de *SRS* dans un système binaire, trois cas ont été étudiés :

1<sup>er</sup> cas : L'utilisation des paramètres du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* du système simple dans le modèle *SRS* du système binaire et par la suite la détermination du facteur de compétition et les différentes valeurs des fonctions d'erreurs.

2<sup>eme</sup> cas : L'utilisation des paramètres du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* du système simple dans le modèle *SRS* du système binaire et par la suite la détermination du facteur de compétition et les différentes valeurs des fonctions d'erreurs.

3<sup>eme</sup> cas : La détermination directe des paramètres du modèle d'isotherme non-linéaire *SRS* du système binaire sans faire recours aux modèles du système simple.

#### IV.4.3. Modèle d'isotherme linéaire du Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (*SRS*)

Afin de représenter l'isotherme d'adsorption compétitive dans système binaire, les formes linéaires du *SRS* qui ont été étudiées sont comme suit :

$$\frac{C_{ei}}{C_{ej}} = \left( \frac{B_i}{C_{ej}} \right) - a_{ij} \quad \text{Équation (16)}$$

$$\text{Avec } B_i = \left( K_{Fi} * \frac{C_{ei}}{q_{ei}} \right)^{\frac{n_i}{n_i-1}} - a_{ij} \quad \text{Équation (17)}$$

$a_{ij}$  et  $a_{ji}$ , les coefficients de compétition obtenus en traçant  $\frac{C_{ei}}{C_{ej}}$  en fonction du rapport  $\left( \frac{B_i}{C_{ej}} \right)$ .

Le coefficient de compétition  $a_{ij}$  décrit l'inhibition sur l'adsorption de l'adsorbant l'adsorbât  $i$  provoqué par l'adsorbât  $j$ ,  $a_{ij}$  peut être déterminé à partir de l'interception.

Nous avons également étudié la fonction suivante :

$$\frac{B_i}{C_{ej}} = \text{ct} \left( \frac{C_{ei}}{C_{ej}} \right) \quad \text{Équation (18)}$$

#### IV.5. Chi-square $\chi^2$ & *RMSE* & *SSE* et *APE*

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 quatre types de fonction d'erreur parmi les plus utilisés dans la littérature. [10, 43, 47, 64]. Les fonctions d'erreurs  $\chi^2$ , *RMSE*, *SSE* et *APE* sont employées afin d'évaluer les modèles. Par exemple, si les données du modèle sont semblables aux données expérimentales, la valeur de  $\chi^2$  va être petite, si elles sont différentes, la valeur de  $\chi^2$  va être plus grande et la petite valeur de *RMSE* induit que l'ajustement de la courbe est meilleure.

En général, une grande différence entre les valeurs expérimentales et calculées indique que les modèles ne peuvent pas décrire les données d'équilibre, d'où plus les valeurs des fonctions d'erreurs sont petites, plus il y a un agrément entre les données expérimentales et calculées et plus le modèle converge et devient favorable. Leurs expressions relatives aux quantités de substance adsorbées sont comme suit :

$$\text{Chi-SquareStatistic} = \chi^2 = \sum \frac{(q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2}{q_{e,\text{cal}}} \quad \text{Équation (19)}$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{(1/N - 2) * \sum_1^N (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2} \quad \text{Équation (20)}$$

$$\text{SSE} = \sum_i (q_{e,\text{cal}} - q_{e,\text{exp}})^2 \quad \text{Équation (21)}$$

*APE* : entre les valeurs expérimentales et prédictives est calculée selon :

$$\text{APE} = \left( \sum_1^N (|q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}}| / q_{e,\text{exp}}) / N \right) * 100 \quad \text{Équation (22)}$$

En outre, le coefficient de détermination  $R^2$  a été aussi utilisé. Plus les valeurs des erreurs sont faibles et  $R^2$  tend vers 1 [10].

## IV.6. Conclusion

Divers modèles d'isothermes existent dans la littérature ainsi que diverses méthodes de validité et de calcul des paramètres de ces isothermes en prenant en considération les erreurs et la convergence et ou la divergence des valeurs expérimentales et calculées.

La détermination du taux d'élimination est importante afin d'avoir une idée sur le pouvoir d'adsorption et sur la qualité d'adsorbant, si sa valeur est faible il faut chercher à trouver le bon activateur qui va rendre le processus d'adsorption favorable ou tout simplement changer ou valoriser le matériau. Parmi les modèles d'isothermes les plus couramment utilisés dans un système mono-constituant, on-y trouve les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir et de Freundlich, leurs applications ne sont pas limitées que pour les corps pur, mais ils interviennent aussi dans la résolution des modèles d'isothermes en mélange.

Concernant le système binaire, on a appliqué le modèle de *Langmuir étendu (LE)* et le modèle de *Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)*. Généralement, un mélange de différents adsorbâts peut exhiber trois types de comportement possibles :

1. Synergisme : Action coordonnée de plusieurs organes dans l'accomplissement d'une fonction.
2. Antagonisme : Lutte, opposition.
3. Non-interaction

Afin de valider un modèle, il ne faut pas se limiter sur la valeur du coefficient de détermination mais il est primordial d'étudier son aspect statique via des fonctions d'erreurs. Enfin, l'isotherme d'adsorption est très utile pour le choix du meilleur adsorbant.

**CHAPITRE V**

**ADSORPTION DANS UN SYSTÈME SIMPLE**

## CHAPITRE V.1

### Préparation des adsorbants

#### V.1.1. Préparation d'adsorbants à base de la sciure de bois pour l'adsorption du vert de diamant B

Un volume de 25 ml de solutions de concentrations initiales allant de 2800 à 4800 mg/L ont été mélangés avec une dose optimale de chaque adsorbant, le tout est agité pendant un temps déterminé au préalable. L'activation chimique de la sciure de bois par le  $H_3PO_4$ , par le KOH et par le  $(NH_4)_2S_2O_8$  a été réalisée de la manière suivante :

Le matériau est imprégné dans un agent chimique de concentration massique connue pendant un certain temps et sous une température bien déterminée, cette imprégnation est suivie d'une filtration puis un séchage et une pyrolyse à  $600^\circ C$  pendant 3 heures puis suivie de plusieurs lavages avec de l'eau distillée. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à  $110^\circ C$  pendant une nuit, puis tamisé ensuite activé chimiquement [25].

#### V.1.2. Préparation d'adsorbants à base des pépins de raisin pour l'adsorption du rouge acide 151

Les pépins de raisin sont lavés avec de l'eau distillée et séchés à  $110^\circ C$  pendant une nuit, ils sont broyés dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours/mn puis tamisés pour obtenir des particules dont le diamètre se situant entre 0,5 et 1mm, ils sont ensuite soumis à diverses méthodes d'activation pour améliorer leur potentiel d'adsorption [8].

#### V.1.3. Préparation d'adsorbants à base des pépins de raisin pour l'adsorption d'orange acide 10

Le même mode opératoire a été utilisé pour la fixation d'orange acide 10

#### V.1.4. Préparation d'adsorbants à base de noyaux d'abricots pour l'adsorption du vert de diamant B et du rouge basique 2

Les noyaux d'abricot sont des produits considérés comme déchets, après leur transformation en charbon actif par activation chimique en utilisant le  $H_3PO_4$ , ils ont été examinés afin d'étudier leur capacité d'adsorption dans la solution mono et multi-aqueuse. Ils sont lavés avec de l'eau distillée et séchés à  $120^\circ C$  pendant une nuit, puis ils sont concassés. Seule la coquille a été utilisée, vue sa dureté et sa richesse en carbone ce qui lui confère la qualité d'une bonne résistance mécanique, une faible teneur en cendres et une capacité élevée d'adsorption. La coquille est ensuite broyée dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à

90 tours/mn pour réduire sa dimension, elle est tamisée pour obtenir des particules dont le diamètre se situe entre 0,5 et 1 mm.

La précurseur obtenu est ensuite soumise à un protocole expérimental d'activation chimique par le  $H_3PO_4$  dans le but d'améliorer sa structure poreuse. Une masse de 40g de noyaux d'abricots est chauffée à la température de  $170^\circ C$  dans un bécher pendant 120mn avec une solution de  $H_3PO_4$  à 50 % de concentration massique puis la suspension est filtrée puis introduite dans le four à la température  $600^\circ C$  pendant 3 heures, rincée avec de l'eau distillée chaude jusqu'à un pH neutre. Le charbon actif produit est ensuite séché dans l'étuve à  $110^\circ C$  pendant 24 heures, tamisé dans un tamis de 0,071 mm avant son utilisation [13]. L'activation chimique est un procédé qui met en jeu un agent chimique tel que le  $H_3PO_4$  favorisant la déshydratation puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique [13].

#### **V.1.5. Préparation d'adsorbants à base des pépins de raisin pour l'adsorption d'orange acide 10 et du rouge acide 151**

Les pépins de raisin sont lavés avec de l'eau distillée et séchés à  $110^\circ C$  pendant une nuit, ils sont broyés dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours/mn et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains, tamisés pour obtenir des particules dont le diamètre se situant entre 0,5 et 1 mm. Ils sont ensuite soumis à diverses méthodes d'activation pour améliorer leur potentiel d'adsorption [8].

Quelques détails concernant la caractérisation des adsorbants sont regroupés dans l'annexe.



## CHAPITRE V.2

### Adsorption du vert de diamant B par le charbon actif à base de la sciure de bois

#### V.2.1. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B par le « SD-1 » charbon actif issue de la sciure de bois activée par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Les conditions d'isotherme d'adsorption sont : *dose*=8 g/L, *pH*=8, *temps*=3 h et *m*=0,2 g.

\* Tous les taux d'élimination tendent vers 100 %, et en même temps augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale ( $C_i$ ) du colorant comme l'indique la (Figure V.2).

\* Il est à noter qu'une capacité maximale d'adsorption  $q_m$  la plus élevée de 583,52 mg/g a été obtenue par le modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-I avec un coefficient de détermination égal à 0,998. Les valeurs des fonctions d'erreurs *Chi-square* et *RMSE* ne sont pas élevées par contre celle de l'*APE* est égale à 61,73 %. La constante de *Langmuir*  $b$  de 0,452 L/mg, les paramètres d'équilibre sont entre  $0 < R_L < 1$  signifiant que le processus d'adsorption est favorable. Le coefficient de détermination du modèle expérimentale est égal à 0,787 ; son *APE* est de l'ordre 6,1 %.

\* Le modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* a été aussi vérifié avec un coefficient de détermination de 0,984 signifiant qu'il y a une bonne corrélation entre  $\ln q_e$  vs  $\ln C_e$ , l'intensité et l'énergie d'adsorption sont importante et égales à 11,78 et 388,44 mg/g respectivement, tandis que les valeurs des fonctions d'erreurs sont moins de 0,3 signifiant ainsi que le modèle est valide et décrit les données d'équilibres.

\* Le facteur de séparation trouvé pour le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* existe entre  $0 < R_L < 1$  indiquant sa validité mais d'une moindre intensité vu son coefficient de détermination de 0,5064. Les valeurs des fonctions d'erreurs sont importantes et la capacité maximale d'adsorption est égale à 515,2 mg/g.

\* Le coefficient de détermination et les énergies d'adsorption obtenues à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* sont égales à 0,987 et 385,6 mg/g respectivement ; les faibles valeurs du  $\chi^2$ , *RMSE* et *APE* sont égales à 2,53 ; 8,62 et 1,36 % respectivement.

Les (Figures V.2.1.a et V.2.1.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes représentant la quantité des substances adsorbées pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations ( $C_e$ ) à l'équilibre respectivement.

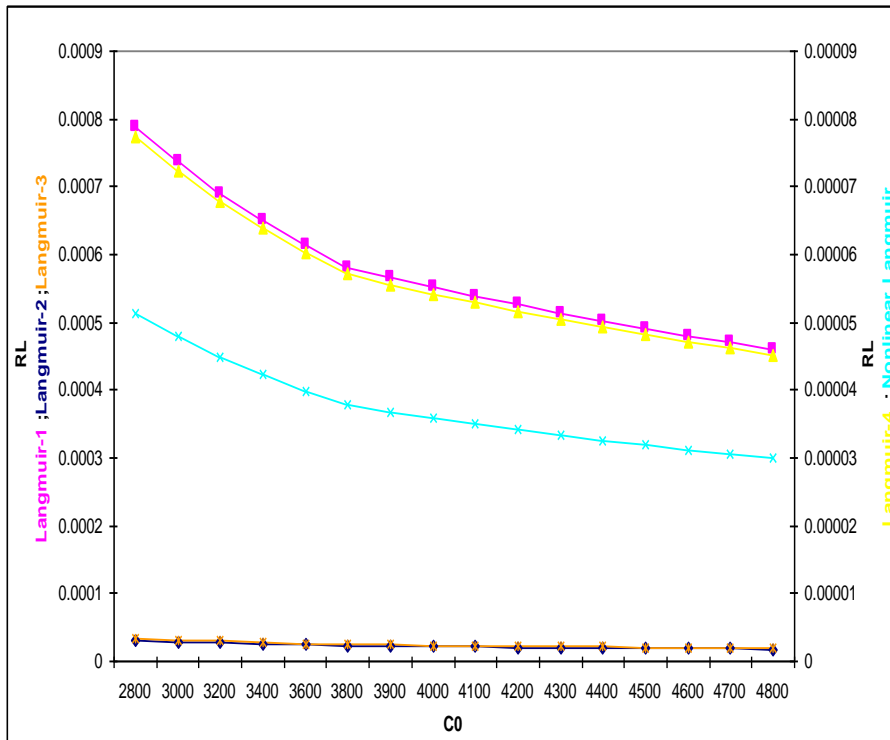


Figure V.2.1.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption du DG-B, cas du SD-1

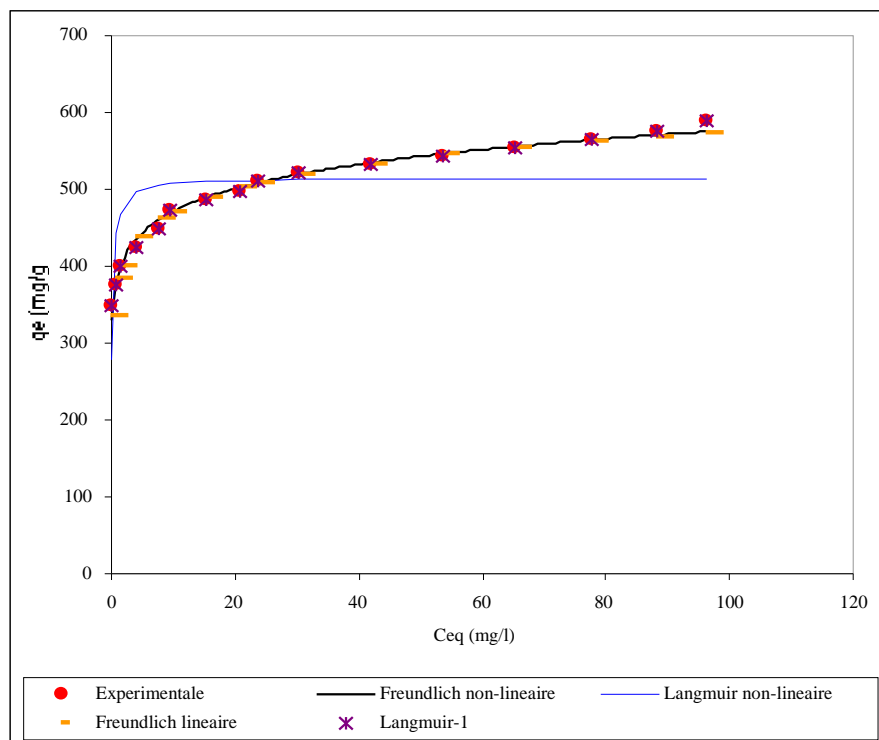


Figure V.2.1.b : Isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-1

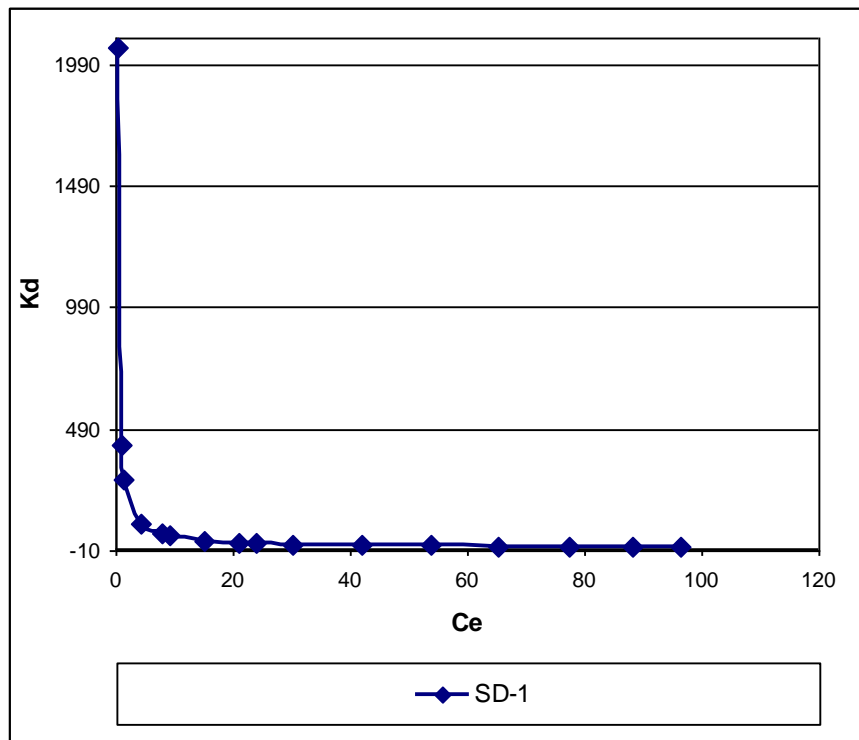


Figure V.2.1.c : Evolution du  $K_d$  pour les d'isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-1

## V.2.2. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B par le « SD-2 » charbon actif à base de la sciure de bois activée par le KOH

Les conditions d'isotherme d'adsorption sont :  $dose=8$  g/L,  $pH=6$ ,  $temps=2h$ ,  $m=0,2$  g

\* A une concentration initiale  $C_0$  égale à 800 mg/L, le taux d'élimination comme l'indique la (Figure V.2) est relativement élevé et égal à 99,93 %.

\* Les paramètres d'équilibre sont entre  $0 < R_L < 1$  signifiant que les modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir* sont favorables avec un avantage pour le modèle type-I.

\* La capacité maximale d'adsorption la plus élevée est obtenue à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-I elle est de 448,788 mg/g. Ce modèle possède un coefficient de détermination de 0,997 et des fonctions d'erreurs faibles, par contre la constante d'équilibre de *Langmuir* est égale à 0,309 L/mg.

\* Les modèles type-III et IV possèdent les mêmes coefficients de détermination, tandis que la capacité maximale d'adsorption de ce dernier modèle est supérieure à celle du modèle type-III.

\* Le coefficient de détermination du modèle type-II est égal à 0,871, les erreurs sont négligeables et la capacité d'adsorption est d'environ de 377,8 mg/g.

\* L'intensité d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* est de 3,5 indiquant ainsi une bonne adsorption. L'énergie d'adsorption est de 148,803 mg/g ; avec un coefficient de détermination acceptable de 0,875 avec de faibles valeurs d'erreurs.

\* La capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est très importante et égale à  $435,9 \pm 11,08$  mg/g, le coefficient de détermination est aussi important égal à 0,965, l'énergie d'adsorption est de  $0,375 \pm 0,0445$  L/mg et les paramètres d'équilibre indiquent que le modèle décrit bien les données expérimentales.

\* La capacité d'adsorption obtenue du modèle non-linéaire de *Freundlich* est bonne égale à  $176 \pm 15,52$  mg/g ; en outre l'intensité d'adsorption est de  $4,389 \pm 0,508$  cela indique que le processus est favorable avec un *APE* de 14,57 %.

\* Nous avons noté que le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* et le modèle linéaire type-I donnent de très grandes valeurs du paramètre d'équilibre comparativement aux autres modèles, ces valeurs sont inversement proportionnelles aux concentrations initiales du colorant.

Les (Figures V.2.2.a et V.2.2.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

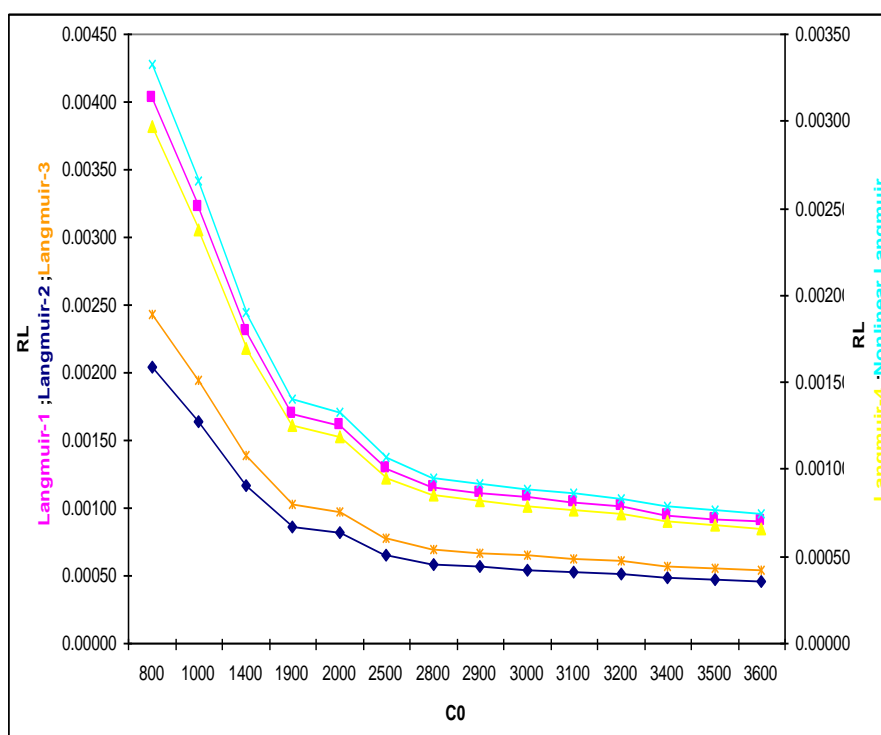


Figure V.2.2.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* pour l'adsorption du DG-B, cas du SD-2

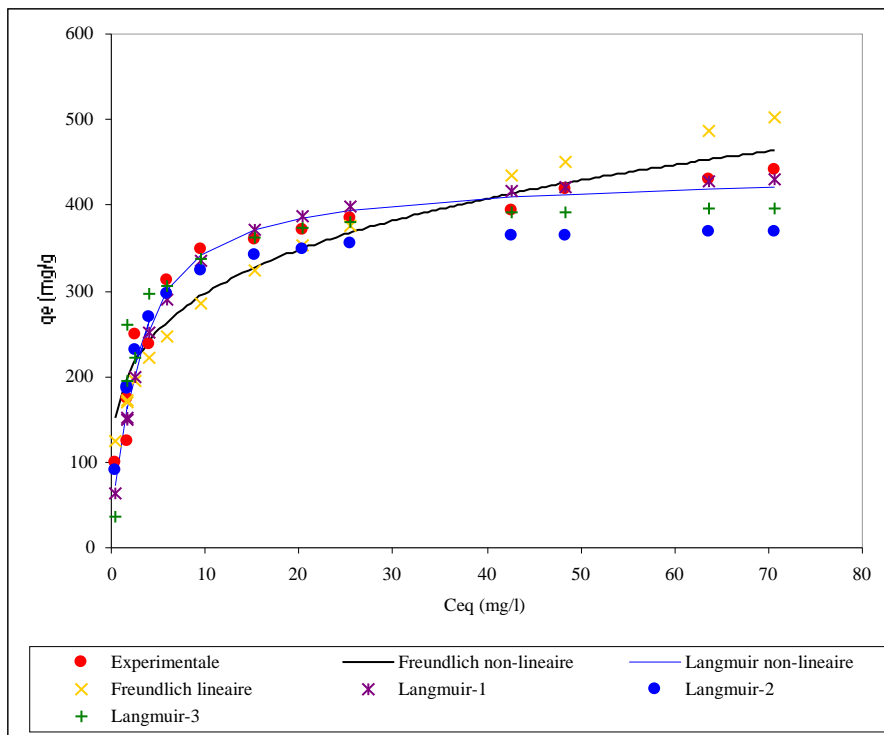


Figure V.2.2.b : Isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-2

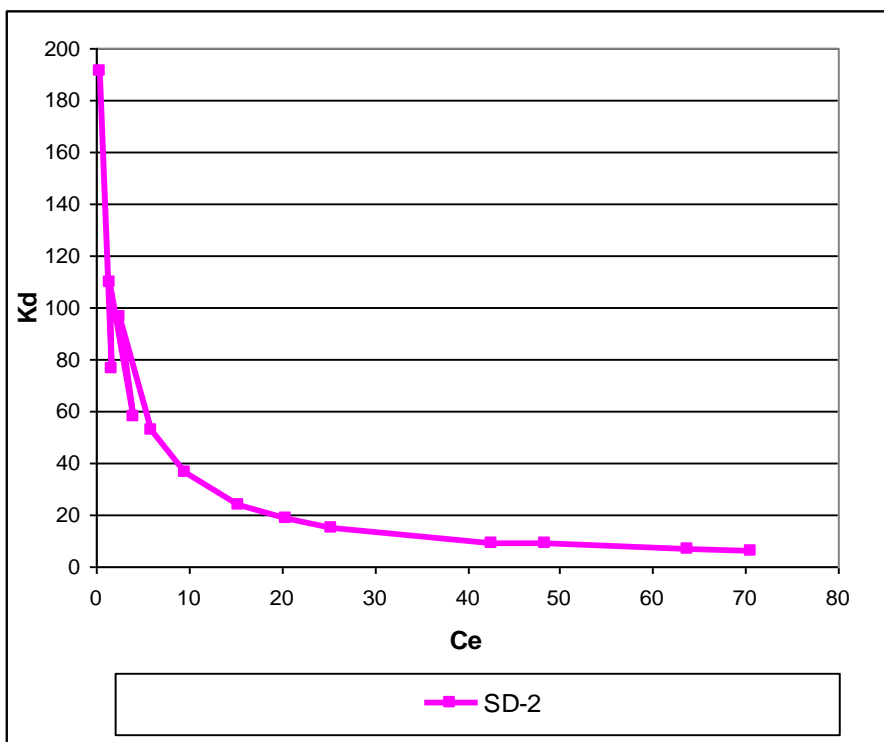


Figure V.2.2.c : Evolution du  $K_d$  pour les d'isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-2

### V.2.3. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B par le « SD-3 » charbon actif à base de la sciure du bois activée par $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Les conditions d'isotherme d'adsorption sont :  $dose=8 \text{ g/L}$ ,  $pH=6$ ,  $temps=2 \text{ h}$ ,  $m=0,2 \text{ g}$ .

\* Il est apparent que le taux d'élimination est inversement proportionnel aux concentrations initiales (Figure V.2), 90% d'élimination ont été obtenu à des concentrations inférieures à 1200 mg/L, cependant une concentration de 400 mg/L du colorant prévoient des taux élevés du coefficient de distribution égales à 28,86 L/g (Figure V.2.3.c) et 100% d'élimination, la quantité de substance adsorbée est de 50 mg/g.

\* Le modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-I possède un coefficient de détermination égal à 0,976 et une capacité maximale d'adsorption égale 268,419 mg/g avec des paramètres sont les plus importants par rapport aux autres modèles.

\* Les facteurs de séparation sont entre  $0 < R_L < 1$  cela indique que les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* sont favorables.

\* Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* est égal à 0,969, les erreurs sont négligeables, la capacité d'adsorption est environ de 40,261 mg/g et le facteur d'hétérogénéité est égal à 0,266 indiquant une bonne adsorption.

\* La capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est de 276 mg/g avec une erreur standard  $\pm 22,15$  et une énergie d'adsorption limitée à  $0,0081 \pm 0,0024 \text{ L/mg}$ . La valeur de la fonction *chi-square statistic* est importante et égale à 767,37 et l'*APE* est d'environ 18,21 %.

\* Les paramètres du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* ont été significatives avec  $R^2 = 0,963$ , les erreurs sont faibles, d'où la capacité d'adsorption est bonne égale à  $34,8 \pm 4,76 \text{ mg/g}$  ; l'intensité d'adsorption est égale à 3,415 avec une erreur de 0,262 ; ce qui signifie que le modèle d'isotherme est favorable. Les (Figures V.2.3.a et V.2.3.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

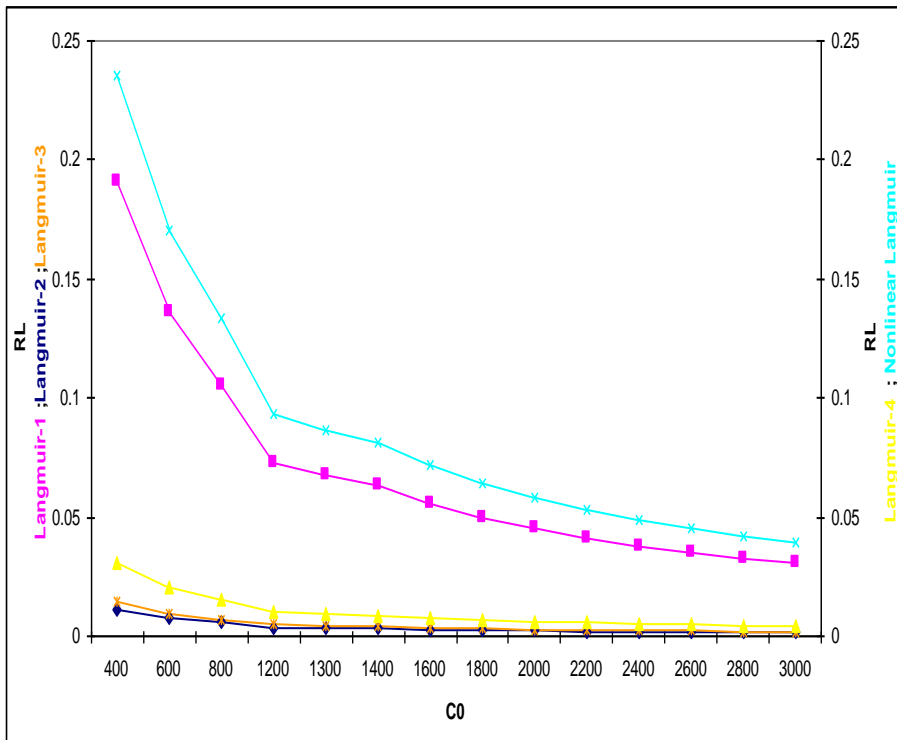


Figure V.2.3.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption du DG-B, cas du SD-3

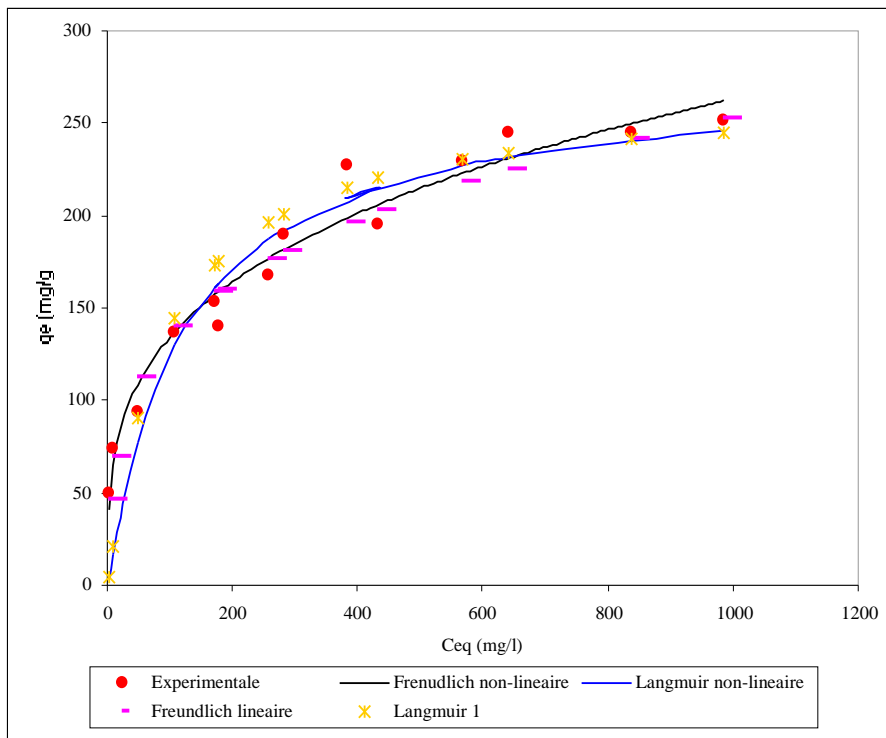


Figure V.2.3.b : Isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-3

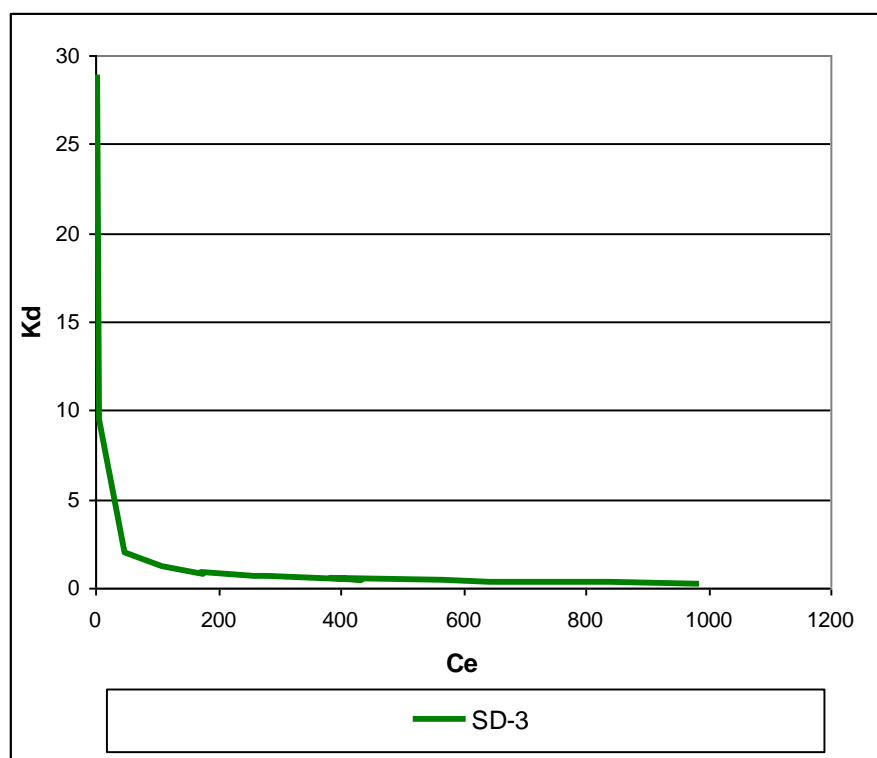


Figure V.2.3.c : Evolution du  $K_d$  pour les d'isothermes d'adsorption du DG-B, cas du SD-3

#### V.2.4. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B par le charbon actif de Merck

Les conditions d'isotherme d'adsorption sont :  $dose=8\text{ g/L}$ ,  $pH=6$ ,  $temps=2\text{ h}$ ,  $m=0.2\text{ g}$ .

\* Le taux d'élimination du vert de diamant B est de 100 % dans l'intervalle de concentrations initiales suivant [700-1300] mg/L, par contre, il est de 60 % à 2800 mg/L. On remarque que plus la concentration initiale augmente plus le taux d'élimination décroît (Figure V.2).

\* Le coefficient de distribution (Figure V.2.4.c) dépasse 100 L/g dans l'intervalle [700-1100] mg/L et sa valeur est moins de 0,5 L/g dans l'intervalle [2000-2800] mg/L, cependant les coefficients de distribution sont inversement proportionnel aux concentrations initiales et celles d'équilibres.

\* Les valeurs des quantités de substance adsorbées sont proportionnelles aux concentrations initiales et d'équilibres et inversement proportionnelles aux coefficients de distribution et aux taux d'éliminations.

\* Le modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-I avec un coefficient de détermination égal à 0,996 , une capacité maximale d'adsorption de 201,26 mg/g, est valide et décrit les données d'équilibres dont la constante de *Langmuir* est de 0,296 L/mg. Les modèles type-III et IV possèdent le même coefficient de détermination égal à 0,853 avec une capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle type-IV qui est légèrement supérieure à celle obtenue du modèle type-II.



\* L'intensité d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* est égale à 12,025 , cela signifie que le processus est favorable, une énergie d'adsorption de 121,65 mg/g avec un coefficient de détermination de 0,767 et l'APE de 2,447 %.

\* Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est caractérisé par un  $R^2 = 0,9375$  , une capacité et une énergie d'adsorption égales à  $196,6 \pm 5,892$  mg/g et  $1,812 \pm 0,326$  L/mg respectivement et des valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles.

\* L'énergie d'adsorption obtenue à partir de l'isotherme non-linéaire de *Freundlich* est de 128,4 mg/g, le coefficient de détermination est faible égal à 0,766, les valeurs du  $\chi^2$  , *RMSE* et *APE* sont 22,909 , 23,469 , 12% respectivement.

Les (Figures V.2.4.a et V.2.4.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes représentant la quantité de substance adsorbée des modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

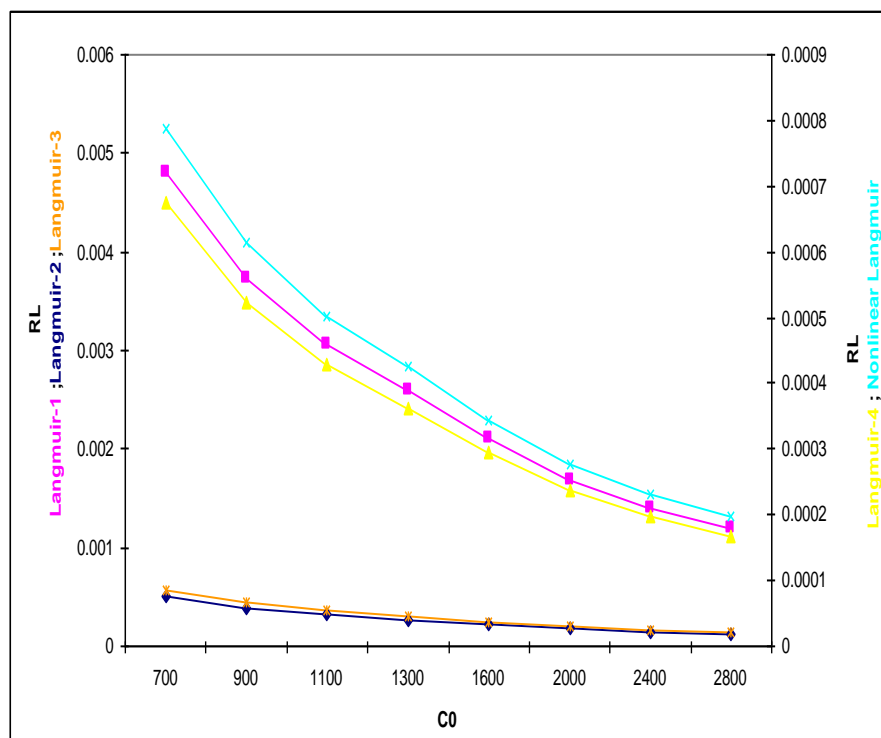


Figure V.2.4.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* pour l'adsorption du DG-B, cas du charbon actif de Merck

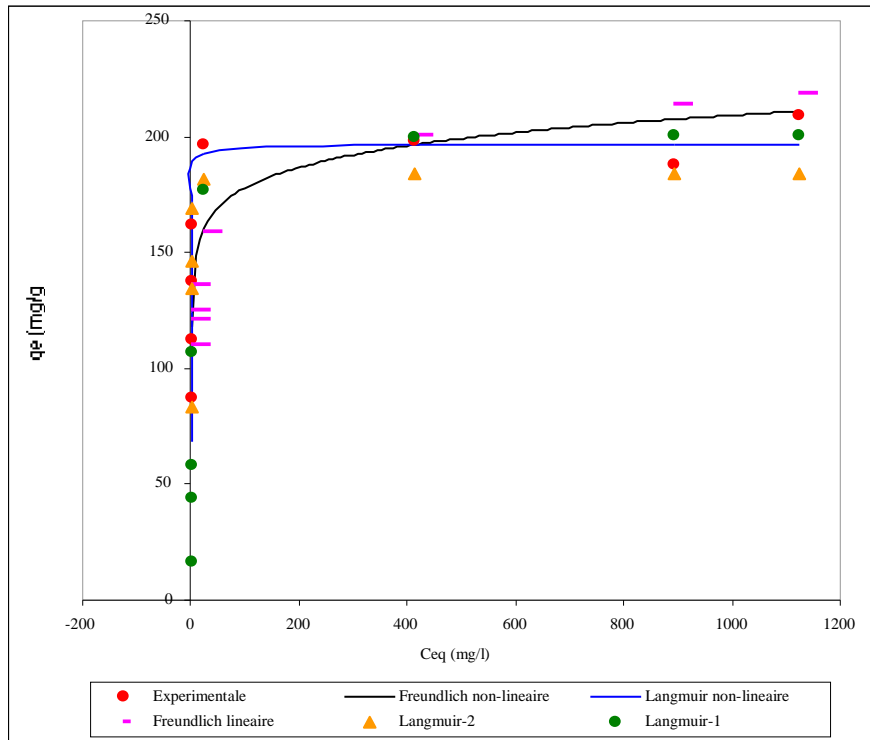


Figure V.2.4.b : Isothermes d'adsorption du DG-B, cas du charbon actif de Merck

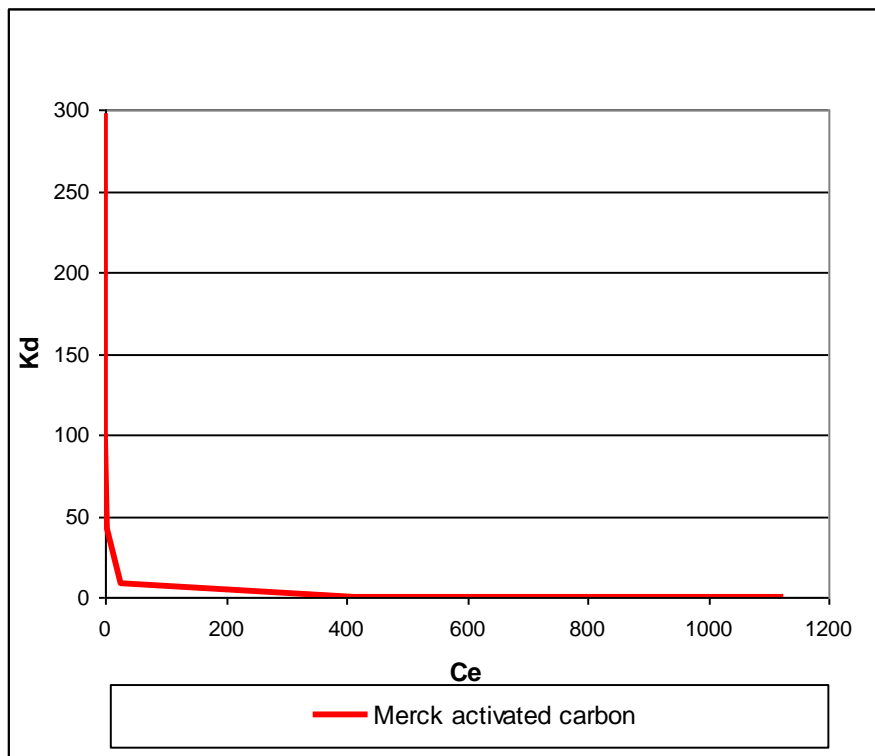


Figure V.2.4.c : Evolution du  $K_d$  pour les d'isothermes d'adsorption du DG-B, cas du charbon actif de Merck

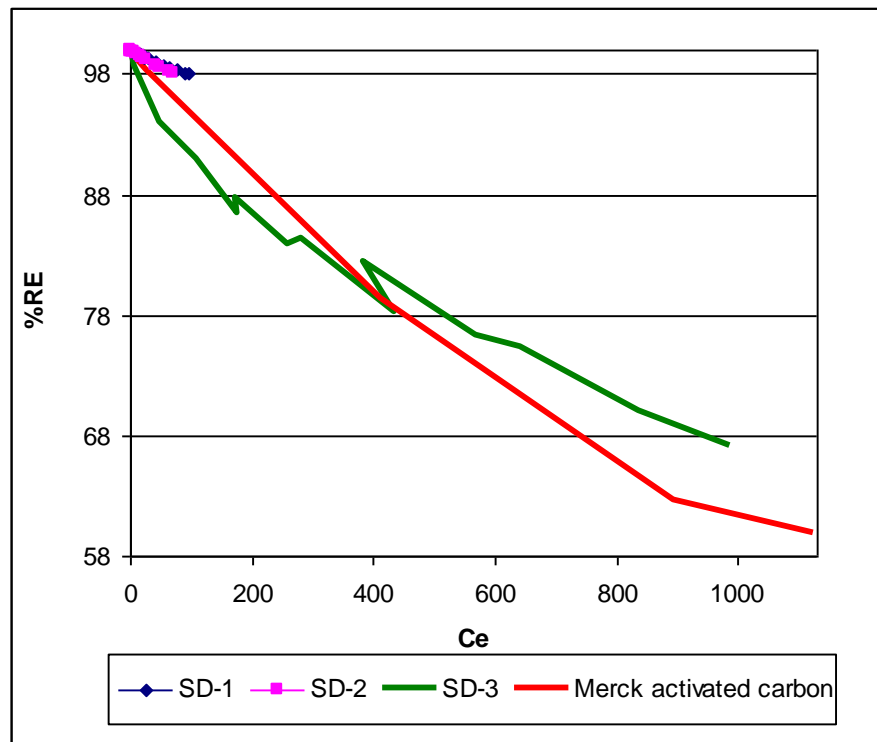


Figure V.2 : Evolution du  $R_E$  pour les d'isothermes d'adsorption du DG-B, cas des SD-1 ; SD-2 ; SD-3 et cas du charbon actif de Merck

Les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* sont valides et décrivent les données d'équilibre pour l'adsorption du DG-B par la SD et également par le charbon actif de Merck, les modèles linéaire type-I sont les plus favorables pour cette étude comparativement aux modèles non-linéaires de *Langmuir*.

Les modèles d'isotherme d'adsorption ont été effectués à différentes concentrations initiales du colorant, des constantes caractérisant chaque système ont été identifiées, les (tableaux V.2.a et V.2.b) ci-dessous récapitulent les différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* obtenus pour l'adsorption du DG-B par la SD et par le charbon actif commercial de Merck.

La SD activée par  $H_3PO_4$  adsorbe mieux le DG-B comme indiqué par les modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir* et les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Freundlich*.

Tableau V.2.a : Résultats des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir

Paramètres	Type	$R^2$	$b$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$\chi^2$	RMSE	APE
Modèles							
Isothermes d'adsorption du vert de diamant B par le « SD-1 » charbon actif à base de la sciure de bois activée par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>							
$C_e/q_e = 0.0038 + 0.0017 * C_e$	I	0,998	0,452	583,52	0,0069	0,0026	61,733
$1/q_e = 0.002 + 0.0002 * (1/C_e)$	II	0,529	11,556	501,06	0,0004	0,00024	9,161
$q_e = 508.8 - 0.0945 * (q_e/C_e)$	III	0,436	10,578	508,8	92,999	56,832	9,753
$q_e/C_e = 2456.1 - 4.61 * q_e$	IV	0,436	4,61	532,7	2417,92	396,9	936
$q_e = \frac{3554.511 * C_e}{1 + 6.902 * C_e}$	Non-linéaire	0,506	6,96 ±2,656	515,2 ± 14,98	88,33	53,163	9,429
Isothermes d'adsorption du vert de diamant B par le « SD-2 » charbon actif à base de la sciure de bois activée par le KOH							
$C_e/q_e = 0.0072 + 0.0022 * C_e$	I	0,997	0,309	448,788	0,003	0,0028	11,154
$1/q_e = 0.0026 + 0.0043 * (1/C_e)$	II	0,871	0,61	377,809	0,0018	0,00088	11,608
$q_e = 408.9 - 1.9454 * (q_e/C_e)$	III	0,816	0,514	408,903	204,589	50,921	18,008
$q_e/C_e = 180.91 - 0.419 * q_e$	IV	0,816	0,419	430,976	98,1148	23,653	44,704
$q_e = \frac{163.268 * C_e}{1 + 0.374 * C_e}$	Non-linéaire	0,965	0,375 ±0,044	435,9 ± 11,08	34,37	22,352	8,647
Isothermes d'adsorption du vert de diamant B par le «SD-3» charbon actif à base de la sciure de bois activée par le (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>							
$C_e/q_e = 0.3506 + 0.0037 * C_e$	I	0,976	0,011	268,419	0,66	0,186	91,409
$1/q_e = 0.0059 + 0.0264 * (1/C_e)$	II	0,795	0,222	170,434	0,008	0,0021	25,246
$q_e = 191.01 - 5.8438 * (q_e/C_e)$	III	0,461	0,171	191,009	204,041	50,791	31,382
$q_e/C_e = 16.873 - 0.079 * q_e$	IV	0,461	0,079	213,969	26,41	5,9	455,55
$q_e = \frac{2.25 * C_e}{1 + 8.154E - 03 * C_e}$	Non-linéaire	0,867	0,008 ±0,002	276 ± 22,15	767,37	25,209	18,21
Isothermes d'adsorption du vert de diamant B par le charbon actif commercial de Merck							
$C_e/q_e = 0.0168 + 0.005 * C_e$	I	0,996	0,296	201,26	0,0625	0,1539	100,76
$1/q_e = 0.0054 + 0.0019 * (1/C_e)$	II	0,911	2,811	184,33	0,00049	0,00075	7,898
$q_e = 189.97 - 0.397 * (q_e/C_e)$	III	0,853	2,478	190,128	15,35	18,45	10,27
$q_e/C_e = 417.803 - 2.144 * q_e$	IV	0,853	2,119	194,965	-6,53	42,28	3163
$q_e = \frac{356.1 * C_e}{1 + 1.811 * C_e}$	Non-linéaire	0,937	1,812 ±0,325	196,6 ± 5,892	8,514	12,126	6,848

Tableau V.2.b : Résultats des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Freundlich*

Paramètres	$R^2$	$n$	$K_F$ (mg/g)	$\chi^2$	RMSE	APE
Modèles						
Isothermes d'adsorption du vert de diamant B par le «SD-1» charbon actif à base de la sciure de bois activée par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>						
$q_e = 385.583 * C_{eq}^{8.753E-02}$	0,987	11,42 ± 0,378	385,6 ± 3,835	2,53	8,621	1,359
$\ln(q_e) = 5.962 + 0.084 * \ln(C_e)$	0,984	11,779	388,442	0,0009	0,0205	0,225
Isothermes d'adsorption du vert de diamant B par le «SD-2» charbon actif à base de la sciure de bois activée par le KOH						
$q_e = 175.96 * C_{eq}^{0.227}$	0,894	4,389 ± 0,508	176 ± 15,52	78,3	38,61	14,575
$\ln(q_e) = 5.003 + 0.2854 * \ln(C_e)$	0,875	3,5006	148,803	0,0683	0,175	2,495
Isothermes d'adsorption du vert de diamant B par le «SD-3 » charbon actif à base de la sciure de bois activée par le (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>						
$q_e = 34.803 * C_{eq}^{0.292}$	0,963	3,415 ± 0,262	34,8 ± 4,761	14,459	13,301	7,481
$\ln(q_e) = 3.695 + 0.266 * \ln(C_e)$	0,969	3,7515	40,2429	0,019	0,089	1,363
Isothermes d'adsorption du vert de diamant B par le charbon actif de Merck						
$q_e = 128.423 * C_{eq}^{7.064E-02}$	0,766	14,16 ± 3,389	128,4 ± 11,27	22,909	23,469	12,0006
$\ln(q_e) = 4.801 + 0.083 * \ln(C_e)$	0,767	12,0173	121,65	0,0328	0,1642	2,4474

### V.2.5. Conclusion

En fixant la quantité d'adsorbant à 0,2 g et à une concentration initiale de 2800 mg/L: le taux d'élimination du DG-B par la SD-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est égale à 99,99 % ; dans le cas l'adsorbant est activé par le KOH, le taux sera de 99,66 % ; par contre dans le cas de l'activation par (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ce taux diminue jusqu'à 70,10 % et lors d'utilisation du charbon actif commercial de Merck il diminue jusqu'à 59,86 %. Donc, la SD activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou KOH, présente une élimination parfaite du DG-B par rapport au charbon actif commercial du Merck.

En ce qui concerne le modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir*, la meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue pour l'adsorption du DG-B par la SD activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. L'isotherme prouve que la rétention du colorant est largement plus importante que les autres isothermes et le coefficient de détermination est considéré comme étant le plus élevé. Ce modèle est du type-I mais cela n'exclut pas la validité des autres modèles d'isotherme qui ont des

coefficients de détermination, d'intensités et de capacités d'adsorption importantes, tous les modèles type-I sont les plus favorables.

Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* appliqué pour l'adsorption du DG-B par la SD activé par le KOH est le plus favorable, son coefficient de détermination est le plus élevé et sa capacité d'adsorption est de 435,9 mg/g. Donc la SD- activé par KOH adsorbe très bien le DG-B.

Les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Freundlich* sont favorables, car ils ont donné de bons résultats comparativement aux modèles linéaires, donc, ils sont valides. La capacité d'adsorption la plus importante obtenue à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* pour l'adsorption du DG-B par la SD- activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est égale à 388,442 mg/g ; la valeur de l'intensité indique une capacité d'adsorption très favorable. Le modèle non-linéaire de *Freundlich* qui est appliqué pour l'adsorption du DG-B par la SD-activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> présente la plus grande capacité avec un coefficient de détermination important.

En fixant la dose de l'adsorbant à 8 g/L, les modèles linéaires de Langmuir et de *Freundlich* appliqués pour l'adsorption du DG-B par la SD traité par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ont donné une capacité maximale d'adsorption égale à 583,52 mg/g et 388,442 mg/g respectivement, ces deux valeurs sont les plus élevées par rapport aux autres cas.

Le SD-1 présente une affinité et une élimination meilleure du DG-B par rapport aux SD-2 ; Merck et SD-3 d'où l'ordre de validité d'adsorption du DG-B est comme suit :  
SD-1>SD-2>Merck>SD-3.

## CHAPITRE V.3

### Adsorption du rouge acide 151 par le charbon actif à base des pépins de raisin activés par le $\text{CaCl}_2$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ et $\text{KOH}$

#### V.3.1. Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-1» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le $\text{CaCl}_2$

Les résultats des isothermes d'adsorption en utilisant une masse de 0,2g sont :

Nous avons constaté que la plus grande valeur du coefficient de distribution  $K_d$  (Figure V.3.a) et le taux d'élimination  $R_E$  (Figure V.3.b) sont égales à 1,668 L/g et 93,03 % respectivement et correspondent à une concentration initiale égale à 200,0 mg/L et à une quantité de substance adsorbée  $q_e$  égale à 23,257 mg/g.

A l'exception du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-II, tous les autres modèles linéaires de *Langmuir* possèdent des coefficients de détermination faibles. Cependant, le seul modèle valide et peut décrire les données d'équilibre est celui du type-II, son coefficient de détermination est égal à 0,874, sa capacité maximale et son énergie d'adsorption sont égales à 339,75 mg/g et 0,0035 L/mg respectivement.

Bien que, le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* est égal à 0,9453 qui est le plus élevé par comparaison du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-II, sauf que l'intensité d'adsorption relatif au modèle linéaire de *Freundlich* est modérée égale à 1,133 ; l'énergie d'adsorption est faible égale à 1,571 mg/g et les valeurs des fonctions d'erreurs sont aussi faibles.

Le coefficient de détermination obtenu du modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est faible, la constante d'équilibre de *Langmuir* est trouvée négatif, les valeurs des fonctions d'erreurs sont importantes particulièrement le *chi-square* et l'*APE*. Ce dernier est égale à 96,72 %, les valeurs du facteur de séparation sont entre  $0 < R_L < 1$  signifiant que le processus est favorable mais avec une moindre ampleur.

Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* est égal à 0,9766 mais sa capacité d'adsorption est de 0,9097 mg/g, l'énergie d'adsorption est égale à 0,9896, signifiant que la capacité d'adsorption est faible.

Les valeurs du paramètre d'équilibre sont inversement proportionnelles aux concentrations initiales et celles à l'équilibre. Les (Figures V.3.1.a et V.3.1.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-

linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

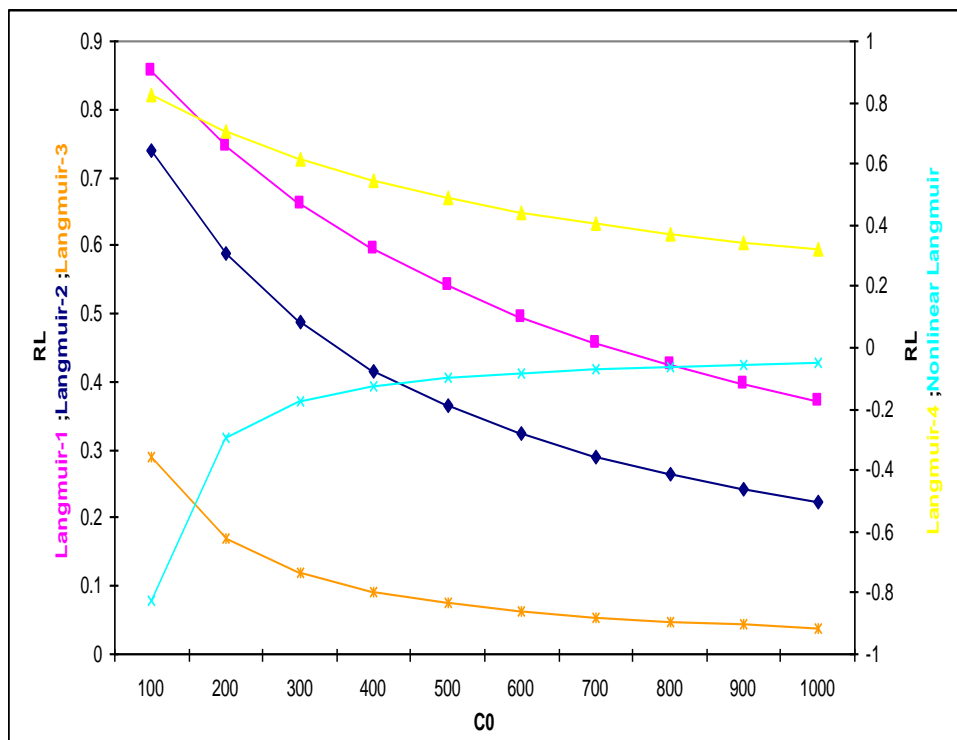


Figure V.3.1.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* pour l'adsorption de l'AR-151, cas du GC-1

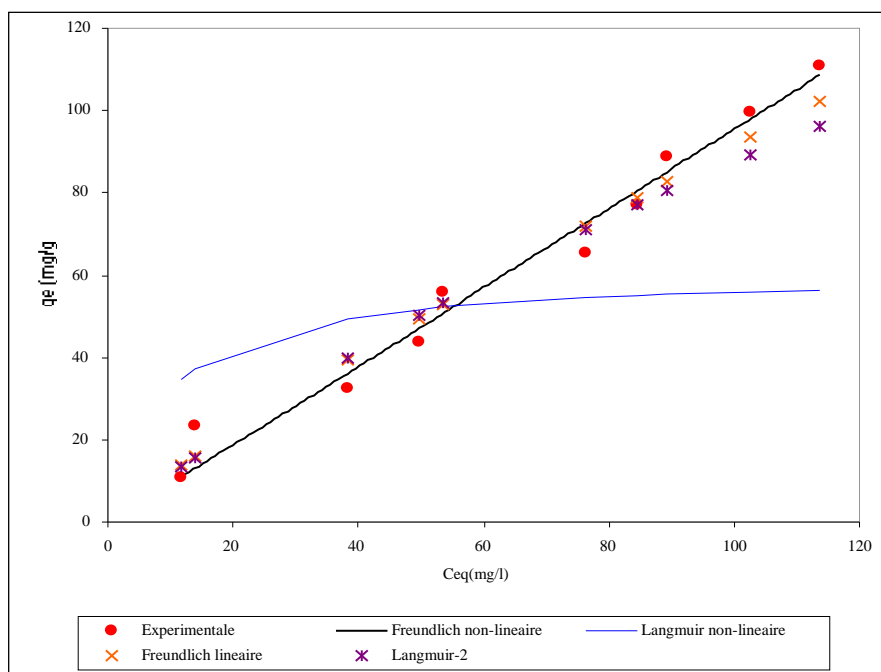


Figure V.3.1.b : Isothermes d'adsorption de l'AR-151, cas du GC-1



### V.3.2. Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

En utilisant une masse de 0,1g d'adsorbant pour des concentrations allant de 100-1000 mg/L, les taux d'éliminations (Figure V.3.b) sont aux dessus de 90%.

Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-I est légèrement supérieur à celui du type-II, leurs *APE* sont égales à 15.92 % et 38.53 % respectivement.

Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* est égal à 0,859 qui est inférieur de celui obtenu du modèle linéaire de *Langmuir* type-II qui est égal à 0,9539 , la capacité d'adsorption est modérée parce que l'intensité d'adsorption est égale à 1,696 et l'énergie est de l'ordre de 12,304 mg/g.

Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est favorable parce que le facteur de séparation  $R_L$  est entre 0 et 1, le coefficient de détermination et la constante d'équilibre de *Langmuir* sont légèrement supérieurs à ceux obtenus du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-I, ces valeurs sont égales à 0,955 and 0,01 L/mg respectivement, avec une capacité maximale de 470,6 mg/g et l'*APE* est d'environ 17,829 %.

L'intensité d'adsorption obtenue du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* est égale à 2,302 signifiant que le processus est favorable avec un coefficient de détermination est important égale à 0,939 et un *RMSE* est au environ de 33,93

Les (Figure V.3.2.a et V.3.2.b) illustrent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

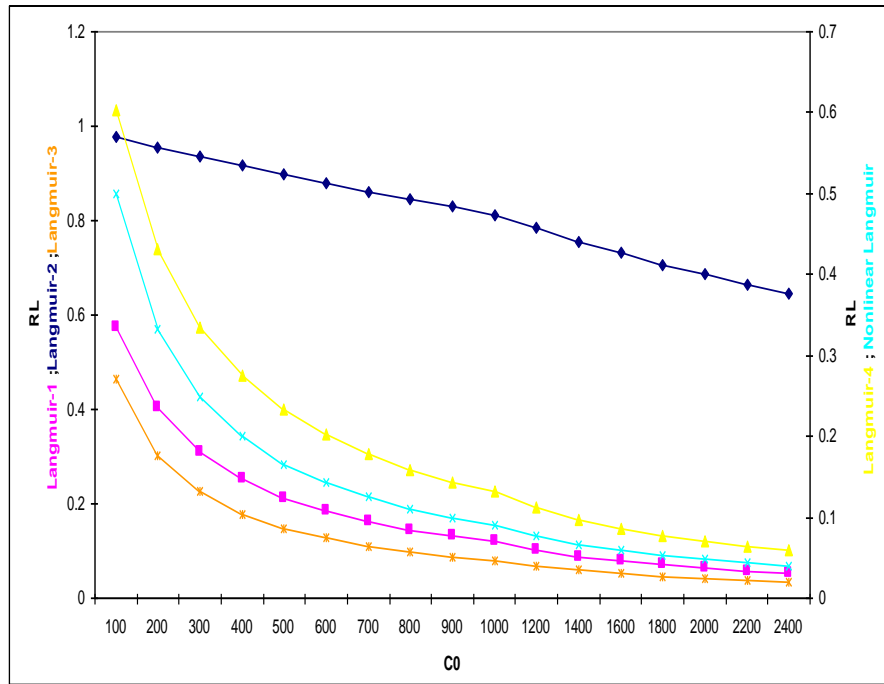


Figure V.3.2.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption de l'AR-151, cas du GC-2

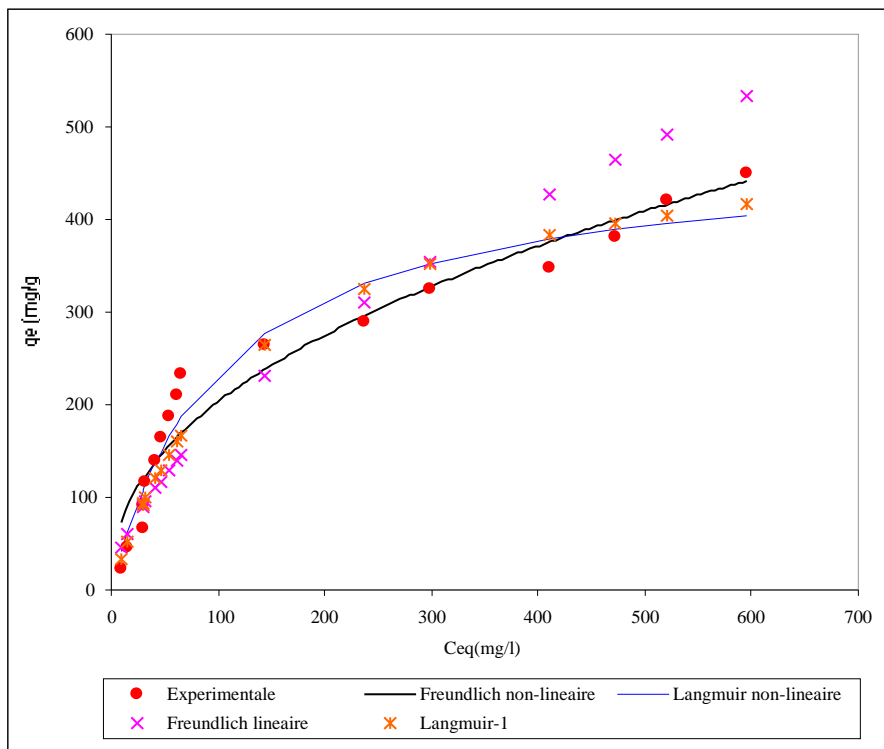


Figure V.3.2.b : Isothermes d'adsorption de l'AR-151, cas du GC-2

### V.3.3. Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-3» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le KOH

En utilisant une masse d'adsorbant égale à 0,1 g, il est apparent que plus la concentration initiale diminue plus le taux d'élimination et le coefficient de distribution augmente, toutes les concentrations initiales du colorant qui sont inférieures à 100 mg/L prévoient un taux d'élimination supérieur à 90 %, donc  $C_0$  est inversement proportionnel au  $K_d$  et  $R_E$  comme le montrent les (Figures V.3.a et b).

Le modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-II a donné un coefficient de détermination égal à 0,9938, la capacité maximale d'adsorption obtenue est égale à 336,95 mg/g, les valeurs du *APE*, *Chi-square* et le *RMSE* sont faibles, signifiant qu'il n'y a pas de discordance entre les valeurs expérimentales et calculées, donc, ce modèle est valide et peut décrire les données d'équilibre.

Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-I est aussi important (0,983) avec une capacité maximale d'adsorption égale à 419,13 mg/g qui est la plus importante comparativement aux autres modèles linéaires.

Le modèle type-III et IV sont aussi favorables mais avec une importance moindre parce que leurs coefficients de détermination sont de 0,85 par contre, le processus est favorable étant donné que les valeurs du facteur de séparation sont entre  $0 < R_L < 1$ .

Le modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* présente un coefficient de détermination égal à 0,943 ; l'intensité d'adsorption de 2,128 ce qui signifie que la capacité d'adsorption est bonne, les valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles, donc ce modèle est favorable.

Le modèle non-linéaire de *Langmuir* est favorable parce que le coefficient de détermination, la constante du modèle et la capacité maximale d'adsorption, sont importants et égaux à 0,9585 ; 0,0203 L/mg et 410,4 mg/g respectivement, l'*APE* est égale à 16,197 %, le *Chi-square* est de 80,78 et le *RMSE* égale à 24,994.

Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* ainsi que l'intensité d'adsorption sont importants par rapport à ceux trouvés du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich*, ils sont égaux à 0,9787 et 2,65 respectivement. En plus, l'énergie d'adsorption est égale à 42,57 mg/g, cela signifie que le modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* est favorable.

Les (Figures V.3.3.a et V.3.3.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

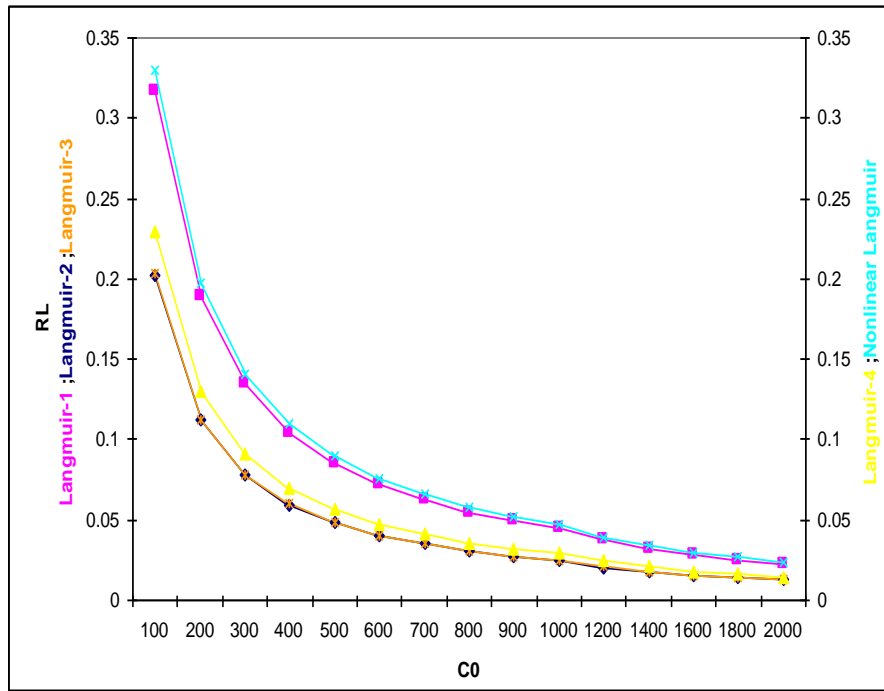


Figure V.3.3.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption de l'AR-151, cas du GC-3

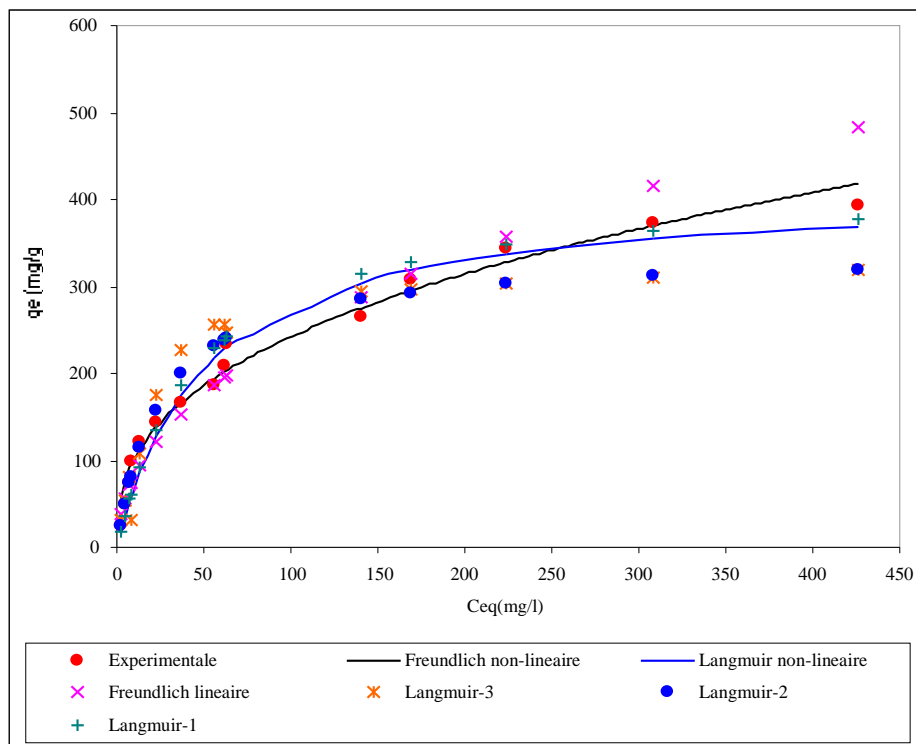


Figure V.3.3.b : Isothermes d'adsorption de l'AR-151, cas du GC-3

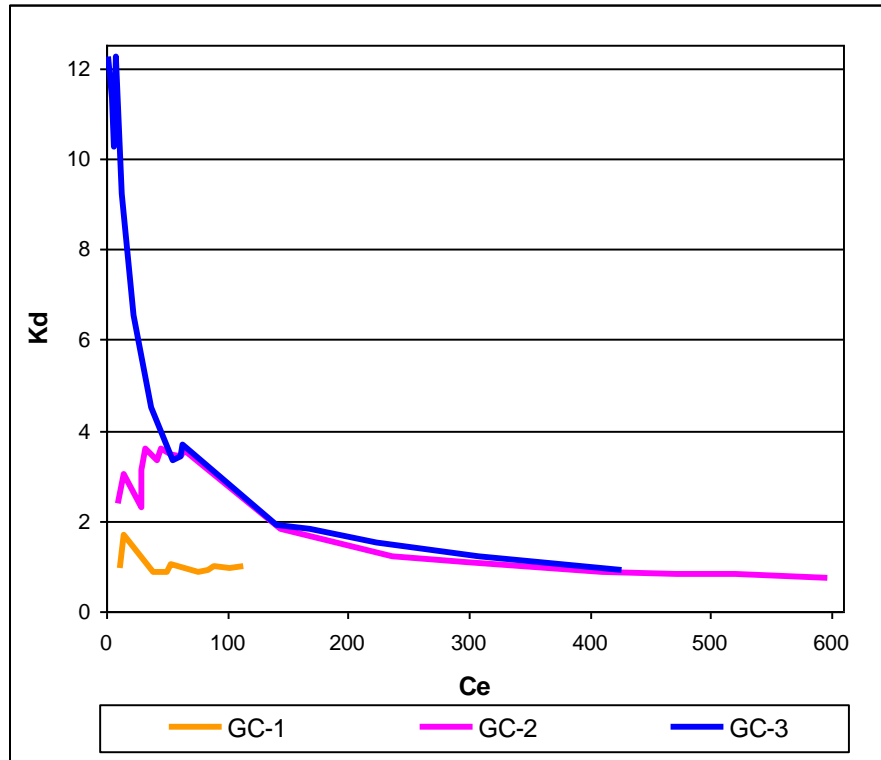


Figure V.3.a : Evolution de  $K_d$  pour l'adsorption de l'AR-151, cas des GC-1 ; GC-2 et GC-3

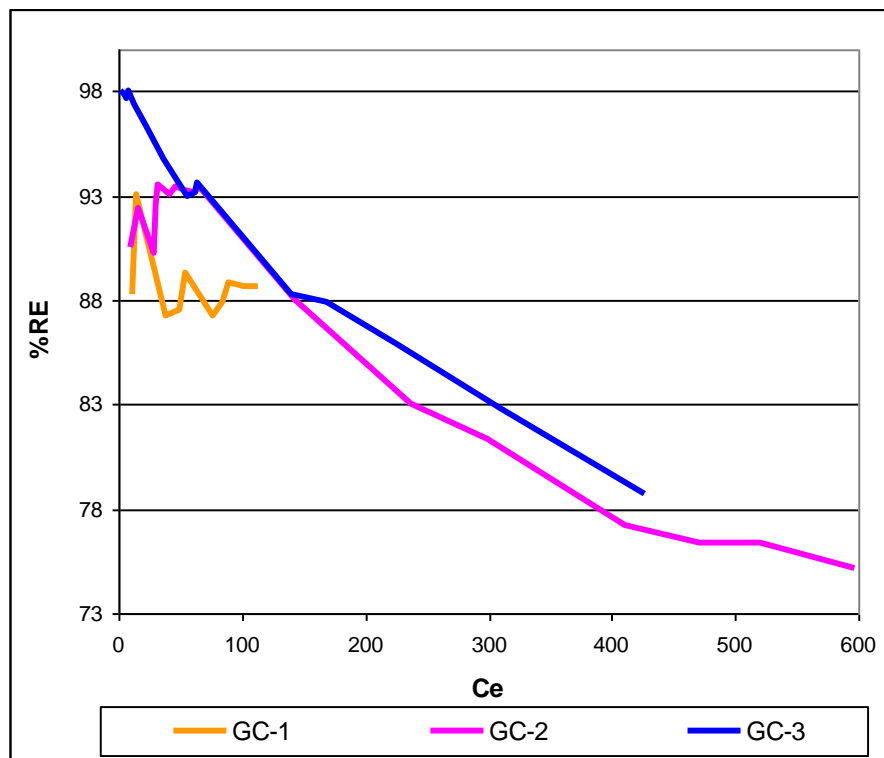


Figure V.3.b : Evolution de  $R_E$  pour l'adsorption de l'AR-151, cas des GC-1 ; GC-2 et GC-3

Tableau V.3.a : Résultats des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir

Paramètres	Type	$R^2$	$b$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$\chi^2$	RMSE	APE
Modèles							
Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-1» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le CaCl <sub>2</sub>							
$q_e = 0.93 * C_{eq} + 1.888$	Expérimentale	0,977	-	-	7,54	5,34	10,91
$C_e/q_e = 0.926 + 0.0016 * C_e$	Linéaire-I	0,112	0,0017	642,39	0,22	0,16	13,45
$1/q_e = 0.0029 + 0.8457 * (1/C_e)$	Linéaire -II	0,874	0,0035	339,75	0,012	0,009	14,53
$q_e = 101.82 - 40.606 * (q_e/C_e)$	Linéaire -III	0,084	0,0246	101,82	146,91	33,94	81,50
$q_e/C_e = 1.136 - 0.0021 * q_e$	Linéaire -IV	0,084	0,0021	545,93	0,44	0,24	13,80
Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>							
$q_e = 0.613 * C_{eq} + 110.67$	Expérimentale	0,858	-	-	281,78	51,78	51,98
$C_e/q_e = 0.2627 + 0.002 * C_e$	Linéaire -I	0,957	0,0074	509,17	0,25	0,086	15,92
$1/q_e = 9E-05 + 0.378 * (1/C_e)$	Linéaire -II	0,954	0,00023	11297,3	0,02	0,002	38,54
$q_e = 421.78 - 87.164 * (q_e/C_e)$	Linéaire -III	0,575	0,0114	421,78	676,49	89,69	94,59
$q_e/C_e = 3.761 - 0.0066 * q_e$	Linéaire -IV	0,575	0,0066	569,88	3,72	0,78	30,81
$q_e = \frac{4.723 * C_e}{1 + 1.003E-02 * C_e}$	Non- Linéaire	0,955	0,01004 ±0,0015	470,6 ± 24,09	67,98	29,1	17,83
Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-3» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le KOH							
$q_e = 0.836 * C_{eq} + 113.21$	Expérimentale	0,822	-	-	215,58	51,833	49,57
$C_e/q_e = 0.1107 + 0.0024 * C_e$	Linéaire -I	0,983	0,0215	419,14	0,094	0,041	18,76
$1/q_e = 0.003 + 0.075 * (1/C_e)$	Linéaire -II	0,994	0,0395	336,95	0,001	0,0008	10,55
$q_e = 341.79 - 25.408 * (q_e/C_e)$	Linéaire -III	0,851	0,0393	341,79	243,31	47,376	20,85
$q_e/C_e = 12.283 - 0.0335 * q_e$	Linéaire -IV	0,851	0,0335	366,76	-7,74	1,72	48,61
$q_e = \frac{8.35 * C_e}{1 + 2.034E-02 * C_e}$	Non- Linéaire	0,959	0,0203 ± 0,003	410,4 ± 21,6	80,78	24,994	16,2

**Tableau V.3.b : Résultats des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Freundlich***

Paramètres	$R^2$	$n$	$K_F$ (mg/g)	$\chi^2$	RMSE	APE
Modèles						
Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-1» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le CaCl <sub>2</sub>						
$q_e = 0.909 * C_{eq}^{1.0105}$	0,976	0,99 ± 0,0797	0,91 ± 0,3317	10,15	5,43	9,56
$\ln(q_e) = 0.451 + 0.882 * \ln(C_e)$	0,9453	1,1331	1,5706	0,09	0,18	3,81
Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-2 » charbon actif à base des pépins de raisin activés par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>						
$q_e = 27.503 * C_{eq}^{0.434}$	0,939	2,30 ± 0,185	27,5 ± 5,49	136,44	33,94	31,5
$\ln(q_e) = 2.509 + 0.589 * \ln(C_e)$	0,859	1,696	12,304	0,35	0,32	5,5
Adsorption du rouge acide 151 par le «GC-3» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le KOH						
$q_e = 42.573 * C_{eq}^{0.377}$	0,979	2,65 ± 0,13	42,57 ± 4,26	38,17	17,91	17,13
$\ln(q_e) = 3.337 + 0.469 * \ln(C_e)$	0,943	2,128	28,15	0,12	0,2	3,15

### V.3.4. Comparaison entre les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption du rouge acide 151 par le «GC» charbon actif à base des pépins de raisin activés chimiquement

*En ce qui concerne les modèles linéaires :*

A l'exception de l'adsorption de l'AR-151 par les GC-1 activés par CaCl<sub>2</sub>, tous les coefficients de détermination sont très importants et convergent vers l'unité. Les modèles d'isothermes type-I et II sont les plus favorables pour l'adsorption de l'AR-151 par les GC. Les capacités maximales d'adsorption sont importantes particulièrement pour les GC-2 activés par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Les valeurs des énergies d'adsorption sont entre [0,0002-0,04] L/mg, la valeur la plus élevée concerne l'adsorption de l'AR-151 par les GC-3 activés par KOH qui possède un coefficient de détermination le plus élevé de 0,994

La meilleure corrélation entre les données expérimentales et calculées a été obtenue pour l'adsorption de l'AR-151 par les GC-3 activés par KOH, l'isotherme montre que la capacité d'adsorption et le coefficient de détermination sont importants et le modèle est de type-II.

*En ce qui concerne les modèles non-linéaires :*

Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est appliqué pour l'adsorption du AR-151 par les GC-1 activés par  $\text{CaCl}_2$  possèdent un coefficient de détermination négligeable et une énergie d'adsorption négative qui peut être interprétée par une adsorption très négligeable. En revanche, ces deux derniers paramètres obtenus pour le modèle linéaire type-II sont égales à 0,874 et 0,0035 L/mg respectivement.

La capacité maximale d'adsorption de l'AR-151 par les GC-2 activés par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a atteint 470,6 mg/g et pour les autres processus elle est acceptable à l'exception du cas où l'adsorbant a été activé par  $\text{CaCl}_2$  car sa valeur est très basse et égale à 7,025 mg/g. L'adsorption de l'AR-151 par les GC-3 activés par KOH présente également le coefficient de détermination le plus élevé égal à 0.958, une capacité maximale et une constante d'équilibre égales à 410,4 mg/g et 0,02034 respectivement.

### **V.3.5. Comparaison des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Freundlich pour l'adsorption du rouge acide 151 par le «GC» charbon actif à base des pépins de raisin activés chimiquement**

*Pour les modèles linéaires on a obtenu que :*

\*Les coefficients de détermination supérieurs à 0,9 sont obtenus à partir du processus de l'adsorption de l'AR-151 par les GC activés par KOH ou  $\text{CaCl}_2$ .

\*Le modèle est favorable pour l'élimination de l'AR-151 par les GC-3 activés par KOH.

\*Les modèles modérés sont : les isothermes d'adsorption de l'AR-151 par les GC-1 activés par  $\text{CaCl}_2$  et les GC-2 activés par  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

\*L'énergie d'adsorption la plus faible est obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption de l'AR-151 par les « GC-1 » pépins de raisin activés par  $\text{CaCl}_2$ .

*Et en ce qui concerne les modèles non-linéaires :*

\*Les coefficients de détermination ont été trouvés acceptables et la valeur la plus élevée qui converge vers l'unité concerne l'isotherme d'adsorption de l'AR-151 par les GC-3 activés par KOH.

\*La valeur de l'intensité d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme d'adsorption appliqué à l'élimination du AR-151 par GC-1 activés par  $\text{CaCl}_2$  est moins élevée signifiant que la capacité d'adsorption est faible, en parallèle son énergie est faible également. Par contre, les autres modèles sont favorables et leurs énergies d'adsorption sont acceptables.



### V.3.6. Conclusion

Les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* ont été appliqués pour estimer les divers paramètres, en maintenant la quantité d'adsorbant égale à 0,1 g et à une concentration initiale du colorant égale à 100 mg/L. Le taux d'élimination de l'AR-151 est de 90,5 %, et 98 % par les GC-2 activés par  $H_3PO_4$  et les GC-3 activés par KOH respectivement. Il est seulement égal à 88,31 %. Dans le cas des GC-1 activés par  $CaCl_2$  et avec une dose de 0,2 g

L'activation des GC par le  $H_3PO_4$  ou par le KOH présente de bons résultats obtenus à partir des modèles d'isothermes non-linéaires et linéaires de *Langmuir*.

Pour le modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich*, l'énergie d'adsorption qui est très importante de 28,146 mg/g correspond à l'adsorption de l'AR-151 par les GC-3 activés par KOH, en plus, ce modèle possède un coefficient de détermination important de 0,943 et une intensité d'adsorption la plus élevée indiquant ainsi une bonne capacité d'adsorption.

En revanche, l'adsorption de l'AR-151 par les GC activés par  $H_3PO_4$  ou par  $CaCl_2$  est modérée, présentant une énergie faible malgré son coefficient de détermination important.

L'isotherme d'adsorption de l'AR-151 par les GC-3 activés par KOH est favorable et domine dans les cas linéaires et non-linéaires de *Freundlich*, ce dernier modèle présente un coefficient de détermination égal à 0,9787, une intensité et une énergie d'adsorption égales à 2,65 et 42,57 mg/g respectivement.

En tenant compte de l'énergie d'adsorption, le modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* présente de bons résultats comparativement aux modèles linéaires, le plus important est lié à l'adsorption de l'AR-151 par les GC-3 activés par KOH qui est égale à 42,57 mg/g, on note que l'adsorption de l'AR-151 par les GC-1 activés par  $CaCl_2$  présente une faible capacité d'adsorption et celle de l'AR-151 par les GC-2 activés par  $H_3PO_4$  ou par KOH présente des capacités d'adsorption favorables.

\*L'adsorption obtenue à partir des modèles d'isothermes non-linéaires de *Freundlich* est bonne en outre les coefficients de détermination et les énergies d'adsorption sont plus importantes par rapports aux modèles d'isothermes linéaires de du même modèle.

\*Les GC-3 activés par le KOH adsorbent bien l'AR-151 comme indiqué par les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich*.

\* Les activations par  $H_3PO_4$  ou par KOH, donnent de bons résultats pour l'élimination de l'AR-151 avec des capacités maximales d'adsorption comparées à l'activation par  $CaCl_2$ .

En tenant compte du  $K_d$  et du  $\%R_E$  principalement l'ordre de validité de l'adsorption de l'AR-151 est comme suit : GC-3>GC-2>GC-1.

## CHAPITRE V.4

### Adsorption du rouge acide 151 par le charbon actif issu des pépins de raisin à l'état naturel, activation mixte, activation physique et par le charbon actif d'Aldrich

#### V4.1. Isotherme d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-4 » charbon actif à base des pépins de raisin à l'état naturel

\*Le pourcentage d'élimination est de 92,1 % obtenu en mélangeant une dose de 0,1 g d'adsorbant à une solution de concentration initiale égale à 500 mg/L. La quantité de substance adsorbée est de 115,125 mg/g avec un coefficient de distribution élevé égal à 2,91 L/g. La proportionnalité entre  $K_d$  et  $R_E$  a été constatée (Figures V.4.a et V.4.b).

\*Le seul modèle montrant la non divergence entre les données expérimentales et calculées est le modèle d'isotherme linéaire de Langmuir type-I avec un coefficient de détermination égal à 0,969 qui est le plus élevé par rapport aux modèles type-II, III et IV. La capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle favori est de 156,433 mg/g, son énergie d'adsorption est environ 0,0204 L/mg. Les modèles sont favorables parce que les valeurs du facteur de séparation sont entre  $0 < R_L < 1$ .

\*L'intensité d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* est égale à 2,535 ; cela indique que l'adsorption est favorable, les fonctions d'erreurs sont faibles mais en parallèle le coefficient de détermination est aussi faible, il est égal à 0,619 avec une énergie d'adsorption de 15,228 mg/g.

\*La capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est égale à 151 mg/g avec une erreur standard de  $\pm 12,7$  ; l'énergie d'adsorption est égale à  $0,0301 \pm 0,0093$  L/mg avec un coefficient de détermination de 0,8287

\*L'adsorption décrite par le modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* est favorable parce que la constante est égale à 3,599 ; le coefficient de détermination est faible égal à 0,7301 ; l'énergie d'adsorption  $K_F$  est égale à 27,69 mg/g et l'APE est environ de 32,73 %.

Les (Figures V.4.1.a et V.4.1.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes représentant la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

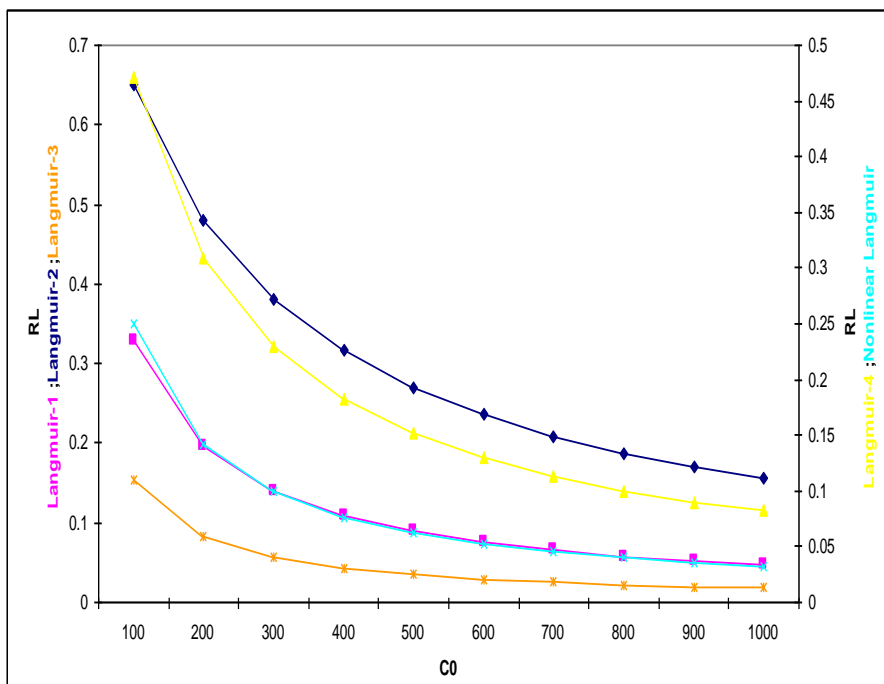


Figure V.4.1.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption du AR-151, cas du GC-4

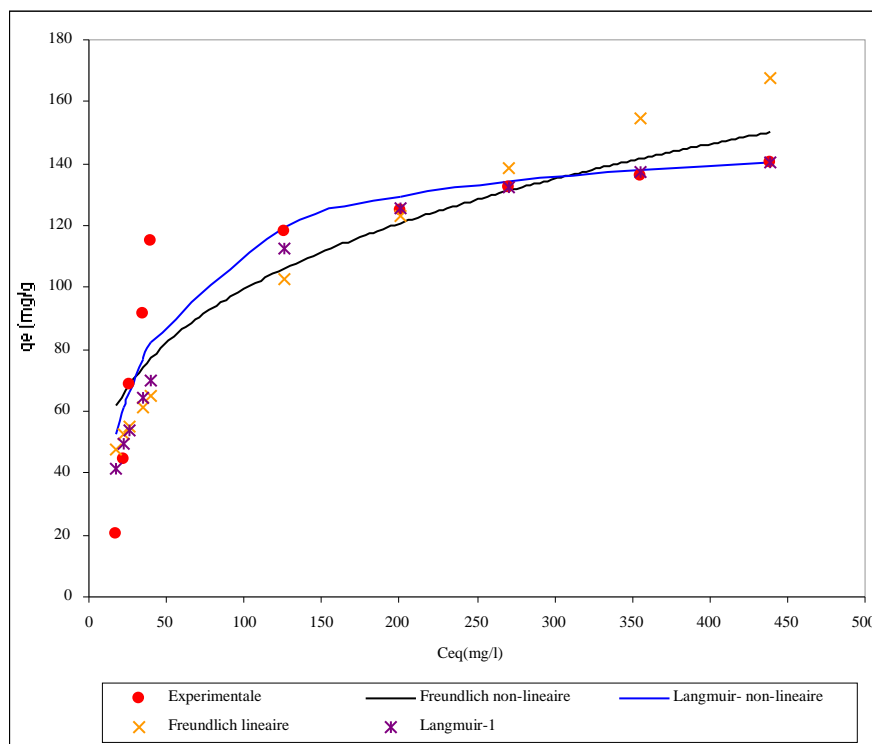


Figure V.4.1.b : Isothermes d'adsorption du AR-151, cas du GC-4

#### V.4.2. Isotherme d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-5» charbon actif à base des pépins de raisin-activation mixte

\*En mélangeant 0,1g d'adsorbant à une solution de concentration initiale égale à 500 mg/L, le coefficient de distribution ainsi que le taux d'élimination (Figures V.4.a et V.4.1.b) sont important et égales à 10,62 l/g et 97,70 % respectivement.

\*Par comparaison des modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir*, le modèle type-I présente un coefficient de détermination égal à 0,9734 qui est le plus élevé, une capacité maximale d'adsorption de 363,139 mg/g et une constante d'équilibre de 0,0199 L/mg, la valeur de l'*APE* est égale à 25,14 %.

\*Les valeurs du facteur de séparation sont entre 0 et 1, ce qui indique que le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est très favorable avec une capacité maximale d'adsorption de 325,7 mg/g, l'*APE* est de 21,05 % avec une énergie d'adsorption de 0,0299 L/mg et un coefficient de détermination égal à 0,9249

\*L'intensité d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* est égale à 2,222 signifiant que la capacité d'adsorption est bonne, l'énergie d'adsorption est égale à 26,199 mg/g, le coefficient de détermination est de 0,804 ; cette valeur est moins importante que celle obtenue par le modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-I qui représente la valeur la plus élevée par rapport aux autres modèles.

\*Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* décrit bien les paramètres d'équilibre par rapport au modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich*, son coefficient de détermination est égal à 0,9466 ; sa capacité d'adsorption est de 40,79 mg/g et son intensité d'adsorption est égale à  $2,814 \pm 0,233$  impliquant que ce modèle est favorable.

Les (Figures V.4.a et V.4.1.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

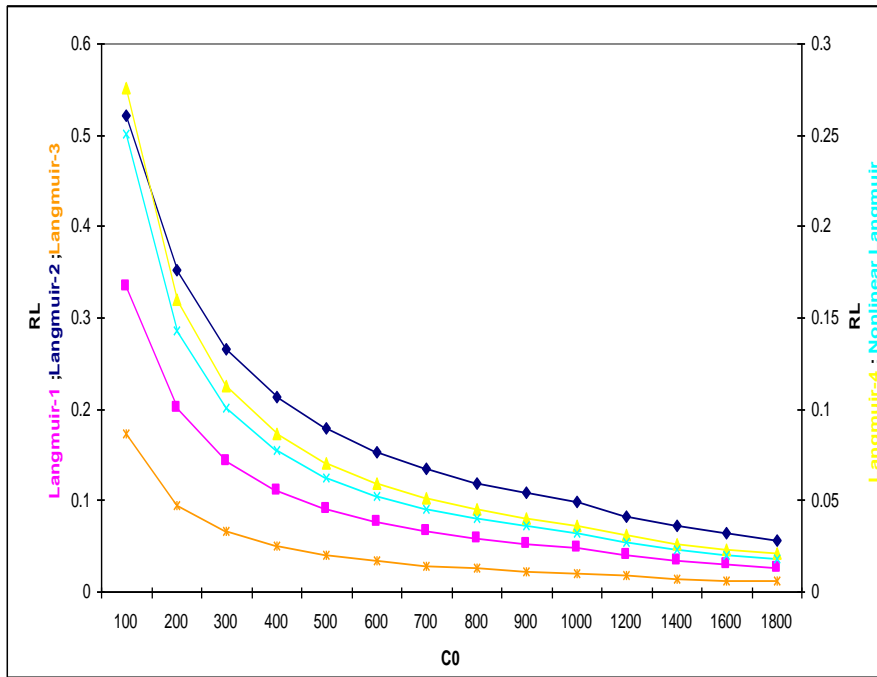


Figure V.4.2.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption du AR-151, cas du GC-5

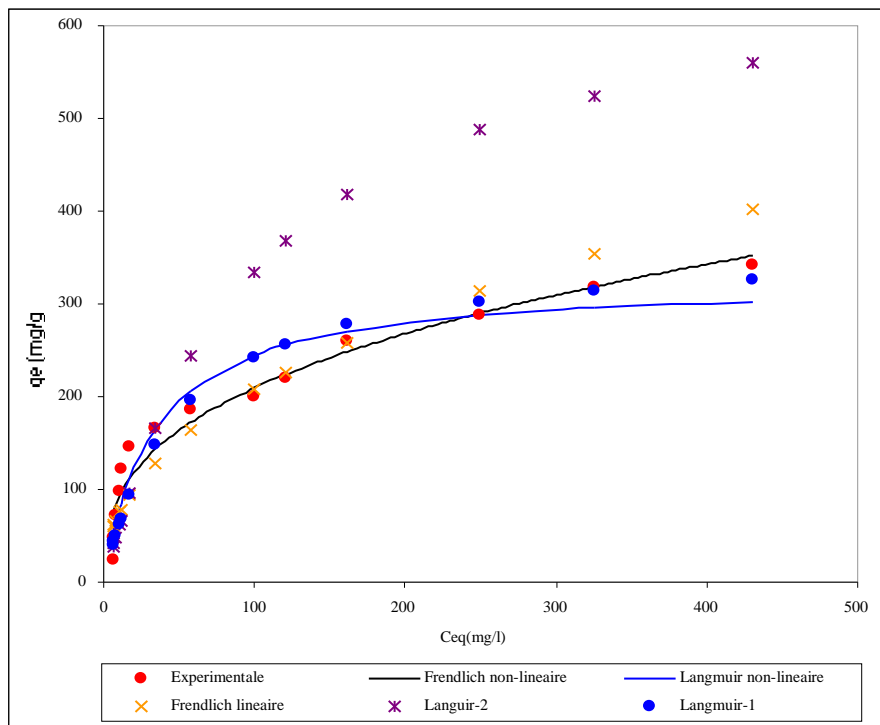


Figure V.4.2.b : Isothermes d'adsorption du AR-151, cas du GC-5

### V.4.3. Isotherme d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-6» charbon actif à base des pépins de raisin-activation physique

\*On utilisant une masse de 0.2 g d'adsorbant et à une concentration initiale égale à 400 mg/L ; le coefficient de distribution et le taux d'élimination (Figures V.4.3.a et V.4.3.b) sont égales à 2,049 L/g et 94,25 % respectivement.

\*Les plus importantes valeurs de la capacité maximale d'adsorption et du coefficient de détermination ont été obtenues à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-II, elles sont égales à 424,87 mg/g et 0,952 respectivement montrant que ce modèle décrit bien les données d'équilibre parce que les valeurs du *RMSE*, *APE* et *Chi-square* sont faibles, cela est un signe de convergence entre les valeurs calculées et expérimentales. Les erreurs du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-I avec un coefficient de détermination aussi faible de 0,83 comparé au modèle type-II.

\*Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* présente des résultats positifs, la capacité maximale d'adsorption égale à 229 mg/g avec une erreur de  $\pm 34,28$  , un coefficient de détermination et une énergie d'adsorption égales à 0,877 et 0,0076 L/mg respectivement. Donc, ce modèle est valide et décrit bien les données expérimentales et calculées.

\*Le modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* présente des valeurs-P négligeable en plus des fonctions d'erreurs faibles, une intensité d'adsorption faible et égale à 1,689 ; cela signifie que la capacité d'adsorption est modérée, le coefficient de détermination de 0,899 qui est inférieur comparé au modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-II, donc ce dernier est valide pour ces données expérimentales.

\*Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* est important et égal à 0,9253 ; en revanche la capacité d'adsorption est modérée parce que l'intensité d'adsorption est de 1,838 et l'énergie d'adsorption est égale à 7,326 mg/g ; les fonctions d'erreurs *Chi-square*, *RMSE* et *APE* sont égales à 42,50 ; 16,574 et 21,811 % respectivement.

Les (Figure V.4.3.a et V.4.3.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

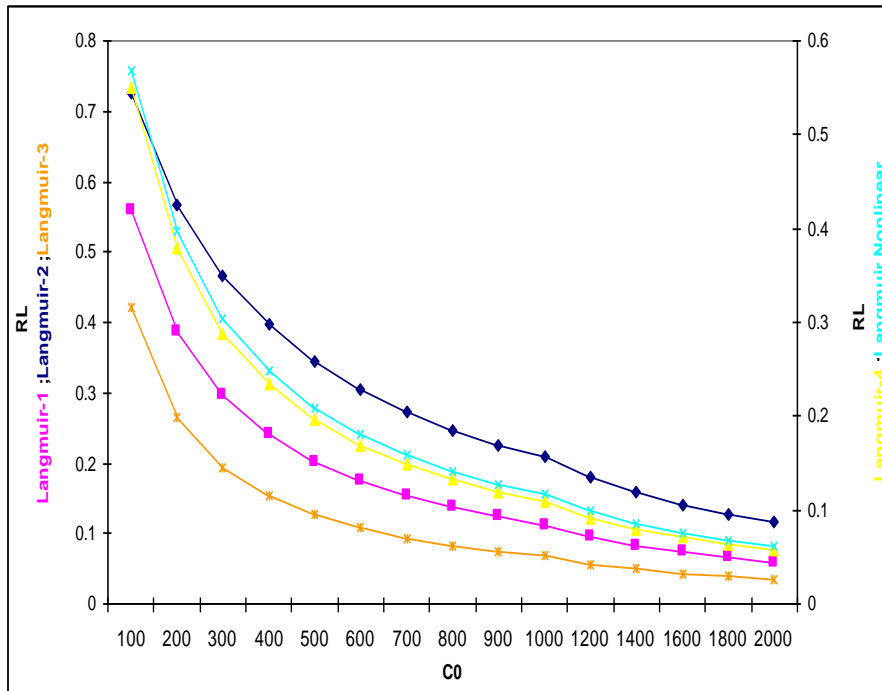


Figure V.4.3.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption du AR-151, cas du GC-6

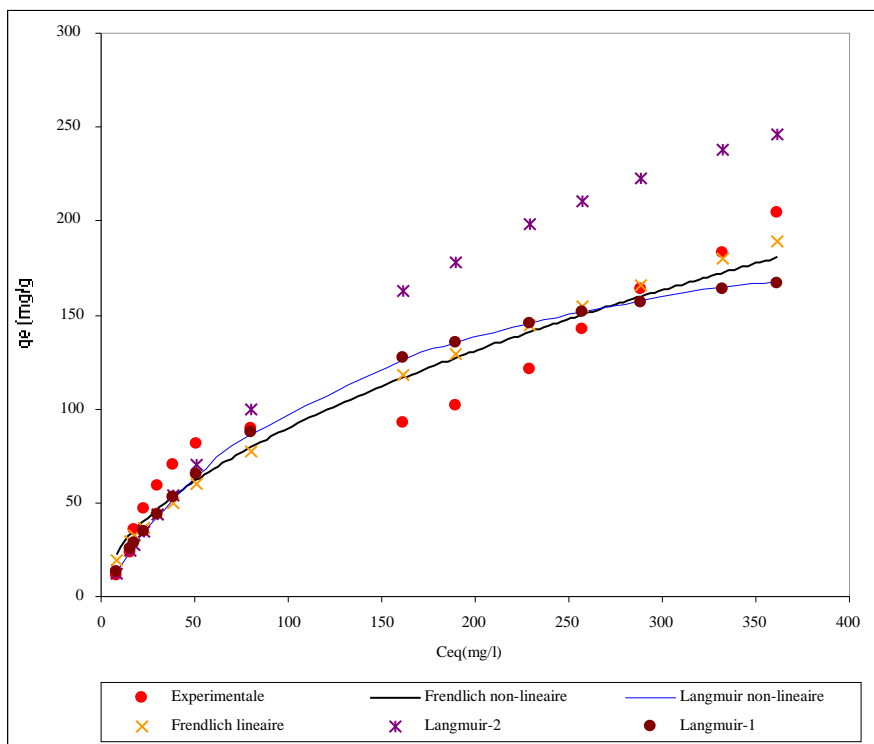


Figure V.4.3.b : Isothermes d'adsorption du AR-151, cas du GC-6

#### V.4.4. Isotherme d'adsorption du rouge acide 151 par le charbon actif d'Aldrich

\* En mélangeant 0,1g du charbon actif d'Aldrich avec une solution de concentration initiale égale 500 mg/L, Après équilibre, le pourcentage d'élimination a atteint 96,05 %, en parallèle le coefficient de distribution est égal à 6,079 L/g et le taux d'élimination dépasse 70 % pour différentes concentrations initiales comme l'indiquent les (Figures V.4.4.a et V.4.4.b).

\* La capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-II est importante égale à 5679,32 mg/g ; celle-ci ne sera pas pris en compte puisque l'énergie d'adsorption est très négligeable elle est égale à 0,0007 L/mg, cela signifie que l'adsorption n'est pas favorable.

\* Le coefficient de détermination obtenu du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-I est largement supérieur à celui du modèle type-II, ses valeurs sont égales à 0,974 et 0,851 respectivement. Le paramètre d'équilibre existe entre  $0 < R_L < 1$  signifiant que le processus est favorable. Donc, le modèle linéaire de *Langmuir* type-I décrit bien les données d'équilibre, avec une constante de *Langmuir* de 0,0218 L/mg.

\* Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est favorable et décrit les données expérimentales et calculées suite à l'importance de son coefficient de détermination de 0,9271 , la capacité maximale d'adsorption est environ de 288,4±16,55 mg/g, l'énergie d'adsorption est égale à 0,03205±0,00585 L/mg, cela signifie que le processus d'adsorption est possible.

\* Les erreurs du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* sont faibles, sa capacité d'adsorption est bonne égale à 21,99 mg/g et son intensité est de 2,1549. Donc, ce modèle est valide mais son coefficient de détermination n'est pas si important il est égal à 0,736

\*L'intensité d'adsorption qui est trouvée à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* est égale à 3,17 ; cela dit que le modèle est favorable, le coefficient de détermination est égal à 0,8382 et l'énergie elle est égale à 43,73±10,32 mg/g.

Les (Figure V.4.4.a et V.4.4.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.



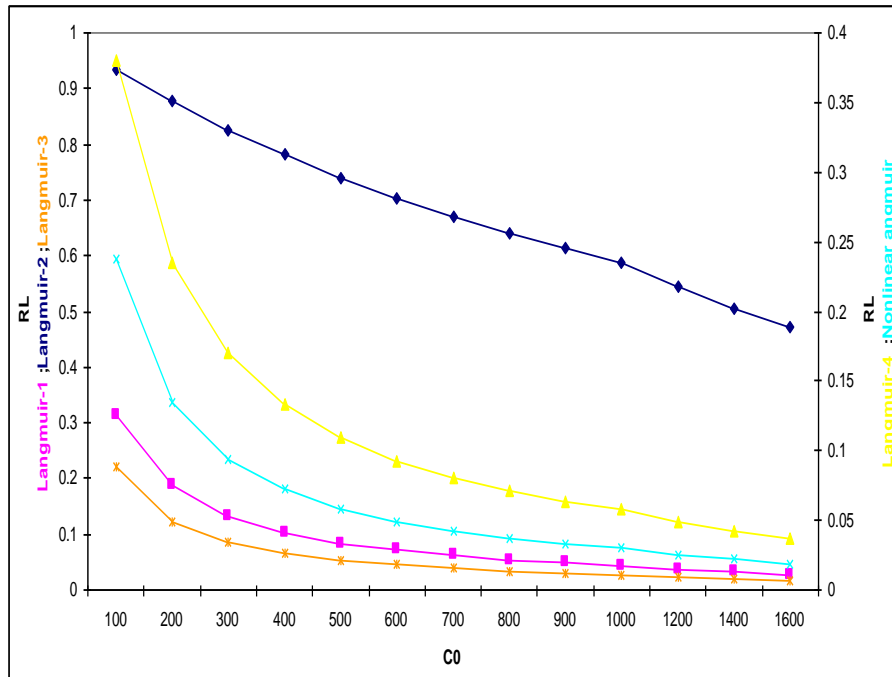


Figure V.4.4.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption du AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich

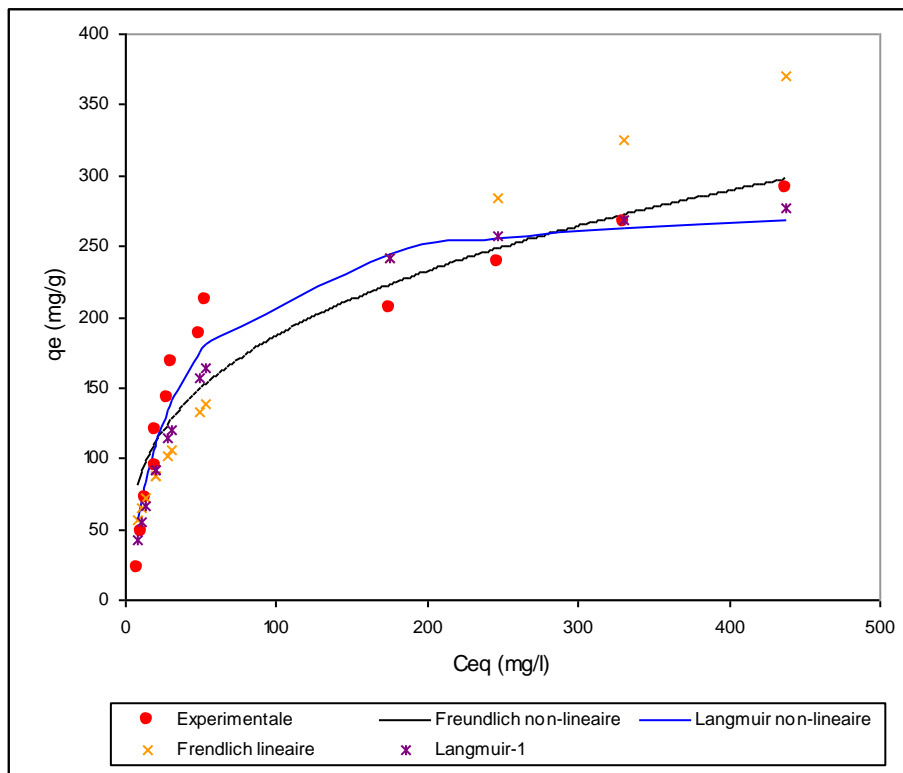


Figure V.4.4.b : Isothermes d'adsorption du AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich

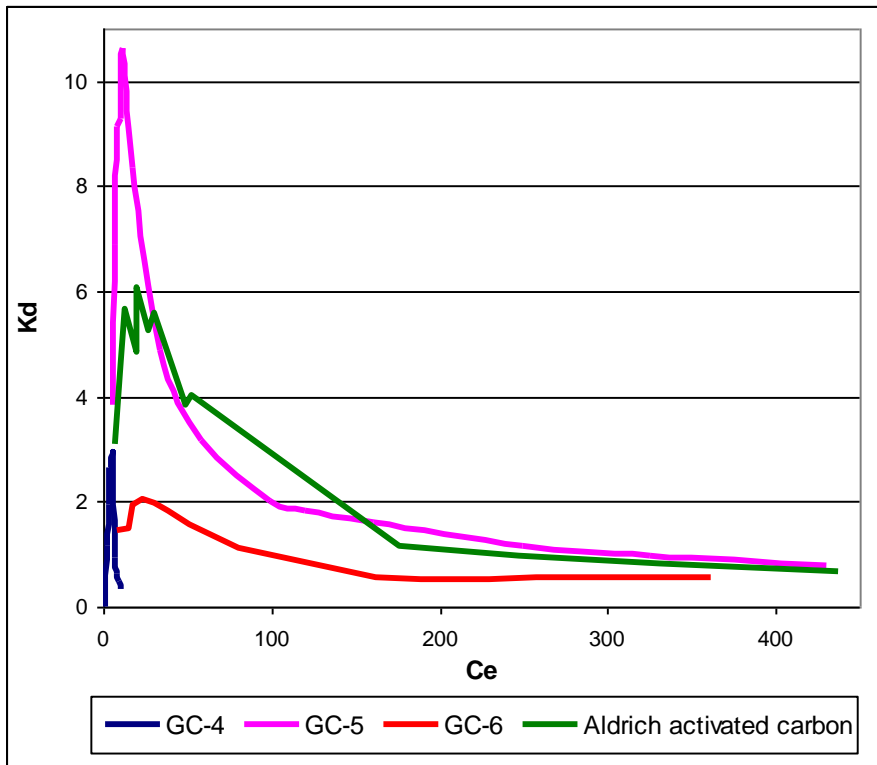


Figure V.4.a : Evolution de  $K_d$  pour l'adsorption du AR-151, cas des GC-4 ; GC-5 ; GC-6 et cas du charbon actif d'Aldrich

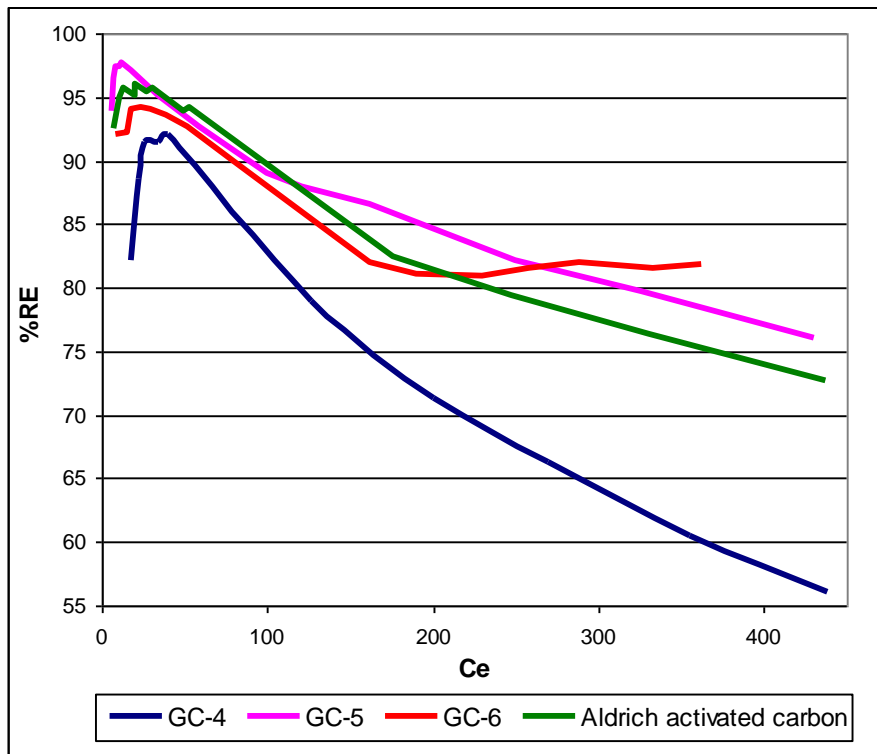


Figure V.4.b : Evolution de  $R_E$  pour l'adsorption du AR-151, cas des GC-4 ; GC-5 ; GC-6 et cas du charbon actif d'Aldrich

Tableau V.4.a : Paramètres des isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir*

Paramètres	Type	$R^2$	$b$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$\chi^2$	RMSE	APE
Modèles							
Isothermes d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-4» charbon actif à base des pépins de raisin à l'état naturel							
$q_e = 0.205 * C_{eq} + 67.835$	Expérimentale	0,584	-	-	83,08	28,5	42,68
$C_e/q_e = 0.314 + 0.0064 * C_e$	linéaire-I	0,969	0,0204	156,43	0,62	0,19	20,30
$1/q_e = 0.0029 + 0.534 * (1/C_e)$	linéaire-II	0,673	0,0054	343,89	0,025	0,008	43,25
$q_e = 124.79 - 18.15 * (q_e/C_e)$	linéaire-III	0,204	0,0551	124,79	130,66	39,45	63,23
$q_e/C_e = 2.52 - 0.011 * q_e$	linéaire-IV	0,204	0,0112	224,56	5,61	0,98	81,31
$q_e = \frac{4.63 * C_e}{1 + 3.08E - 02 * C_e}$	Non-linéaire	0,829	0,0301 $\pm 0,0093$	151 $\pm 12,7$	40,93	18,31	25,33
Isothermes d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-5» charbon actif à base des pépins de raisin activation mixte							
$q_e = 0.666 * C_{eq} + 104.62$	Expérimentale	0,817	-	-	177,41	44,61	49,96
$C_e/q_e = 0.138 + 0.0028 * C_e$	linéaire-I	0,973	0,0199	363,14	0,21	0,06	25,15
$1/q_e = 0.0014 + 0.155 * (1/C_e)$	linéaire-II	0,715	0,0092	700,46	0,02	0,006	39,73
$q_e = 274.69 - 21.006 * (q_e/C_e)$	linéaire-III	0,553	0,0476	274,69	383,63	69,65	80,17
$q_e/C_e = 9.29 - 0.026 * q_e$	linéaire-IV	0,553	0,0263	352,89	12,77	2,47	48,01
$q_e = \frac{9.75 * C_e}{1 + 2.99E - 02 * C_e}$	Non-linéaire	0,925	0,0299 $\pm 0,0065$	325,7 $\pm 19,69$	72,85	28,56	21,05
Isothermes d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-6» charbon actif à base des pépins de raisin activation physique							
$q_e = 0.441 * C_{eq} + 33.813$	Expérimentale	0,929	-	-	60,38	16,10	32,08
$C_e/q_e = 0.556 + 0.0044 * C_e$	linéaire-I	0,83	0,0079	225,12	0,72	0,27	19,39
$1/q_e = 0.0024 + 0.616 * (1/C_e)$	linéaire-II	0,952	0,0038	424,88	0,02	0,004	26,16
$q_e = 178.63 - 72.44 * (q_e/C_e)$	linéaire-III	0,598	0,0138	178,63	208,62	38,42	72,13
$q_e/C_e = 1.94 - 0.008 * q_e$	linéaire-IV	0,598	0,0082	234,63	2,06	0,41	38,23
$q_e = \frac{1.75 * C_e}{1 + 7.63E - 03 * C_e}$	Non-linéaire	0,877	0,0076 $\pm 0,0028$	229 $\pm 34,28$	57,28	21,27	18,43
Isotherme d'adsorption du rouge acide 151, cas du charbon actif d'Aldrich							
$q_e = 0.487 * C_{eq} + 106.08$	Expérimentale	0,68	-	-	224,99	49,85	55,79
$C_e/q_e = 0.15 + 0.0033 * C_e$	linéaire-I	0,974	0,0218	305,49	0,23	0,08	18,84
$1/q_e = 0.0002 + 0.25 * (1/C_e)$	linéaire-II	0,851	0,0007	5697,32	0,04	0,004	40,98
$q_e = 260.37 - 28.16 * (q_e/C_e)$	linéaire-III	0,459	0,0355	260,37	309,7	64,88	82,24
$q_e/C_e = 6.18 - 0.016 * q_e$	linéaire-IV	0,459	0,0163	379,49	7,64	1,56	60,82
$q_e = \frac{9.24 * C_e}{1 + 3.2E - 02 * C_e}$	Non-linéaire	0,927	0,03205 $\pm 0,0058$	288,4 $\pm 16,55$	52,19	23,82	23,76

**Tableau V.4.b : Paramètres des isothermes linéaires et non-linéaires de *Freundlich***

Paramètres	Type	$R^2$	$n$	$K_F$ (mg/g)	$\chi^2$	$RMSE$	$APE$
Modèles							
Isothermes d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-4» charbon actif à base des pépins de raisin à l'état naturel							
$q_e = 27.68 * C_{eq}^{0.277}$	Non-linéaire	0,730	3,599	27,69	60,085	22,97	32,73
$\ln(q_e) = 2.723 + 0.394 * \ln(C_e)$	linéaire	0,619	2,535	15,23	0,332	0,41	6,86
Isothermes d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-5» charbon actif à base des pépins de raisin-activation mixte							
$q_e = 40.79 * C_{eq}^{0.355}$	Non-linéaire	0,947	2,814	40,79	75,43	24,08	28,47
$\ln(q_e) = 3.265 + 0.45 * \ln(C_e)$	linéaire	0,804	2,222	26,2	0,354	0,35	5,47
Isothermes d'adsorption du rouge acide 151 par le «GC-6» charbon actif à base des pépins de raisin-activation physique							
$q_e = 7.32 * C_{eq}^{0.544}$	Non-linéaire	0,925	1,838	7,33	42,5	16,57	21,81
$\ln(q_e) = 1.755 + 0.592 * \ln(C_e)$	linéaire	0,899	1,689	5,78	0,2513	0,26	5,52
Isothermes d'adsorption du rouge acide 151 par le charbon actif d'Aldrich							
$q_e = 43.73 * C_{eq}^{0.315}$	Non-linéaire	0,838	3,17	43,73	123,75	35,49	39,33
$\ln(q_e) = 3.09 + 0.464 * \ln(C_e)$	linéaire	0,736	2,155	21,99	0,3966	0,4	6,82

#### V.4.5. Comparaison des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaire de Langmuir pour l'adsorption du rouge acide 151 par le charbon actif à base des pépins de raisin et par le charbon actif d'Aldrich

Pour les cas des modèles linéaires :

\* Tous les modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir* type-III et IV présentent des coefficients de détermination faibles et des fonctions d'erreur importantes.

\* Les coefficients de détermination obtenus des modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir* type-I pour l'adsorption de l'AR-151 par les GC-4 ou par les GC-5 sont au-delà de 0,95 ; en revanche l'adsorption de l'AR-151 par le charbon actif d'Aldrich prévoit un coefficient de détermination égale à 0,974 ; les fonctions d'erreurs  $\chi^2$  et  $RMSE$  sont inférieurs à 1 et les  $APE$  des modèles type-I sont entre 18 et 26 %.

Les valeurs des énergies d'adsorption se trouvent entre [0,0038-0,022] L/mg.

\* Le coefficient de détermination du modèle type-II pour l'adsorption de l'AR-151 par les GC-6 est égal à 0,952 ; les fonctions  $\chi^2$  et  $RMSE$  sont faible et l' $APE$  est égal à 26,16 %.

\* Les coefficients de détermination les plus importants et les plus faibles fonctions d'erreurs ainsi que les capacités maximales d'adsorption les plus importantes sont liées à l'adsorption

du AR-151 par GC-6, où elle est égale à 424,875 mg/g, par contre, elle est de 156,433 mg/g par les GC-4 à l'état naturel.

*Pour les cas des modèles non-linéaires :*

\* Le modèle d'isotherme d'adsorption de l'AR-151 par les GC-5 obtenus par activation mixte a donné un coefficient de détermination important de 0,9249 qui est presque égal à celui trouvé lors de l'adsorption du même colorant par le charbon actif d'Aldrich.

\* La plus faible énergie d'adsorption trouvée concerne l'adsorption de l'AR-151 par les GC-6 qui ont été activés physiquement ; elle est égale à 0,0076 L/mg, Les autres énergies d'adsorption existent entre 0,0299 et 0,03205 L/mg ; cette dernière valeur est relative à l'isotherme d'adsorption de l'AR-151 par le charbon actif d'Aldrich.

\* Les GC-5 qui ont subi une activation mixte présentent une capacité maximale d'adsorption la plus élevée de 325,7 mg/g ; celle du GC-6 qui ont été activés physiquement est de l'ordre 229 mg/g et la plus faible est enregistrée pour les GC-4 à l'état naturel qui est de 151 mg/g.

#### **V.4.6. Comparaison des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Freundlich pour l'adsorption du rouge acide 151 par le charbon actif à base des pépins de raisin et par le charbon actif d'Aldrich**

*Pour les cas des modèles linéaires :*

\* Le coefficient de détermination le plus important de 0,899 est celui obtenu de l'isotherme d'adsorption de l'AR-151 par les GC-6. Le plus faible facteur d'hétérogénéité correspond à l'isotherme d'adsorption de l'AR-151 par les GC-4, il est égale à 0,394 signifiant une intensité d'adsorption plus grande de 2,535 et une énergie d'adsorption plus importante de 26.199 mg/g correspondante à l'isotherme d'adsorption de l'AR-151 par des GC-5.

\* Tous les modèles sont favorables à l'exception du modèle d'isotherme d'adsorption de l'AR-151 par les GC-6 activés physiquement qui est modéré.

*Et pour les modèles non-linéaires :*

\* L'isotherme d'adsorption de l'AR-151 par les GC-5 et du GC-6 présente des coefficients de détermination importants, de 0,9466 et 0,9253 respectivement et leurs énergies d'adsorption sont de l'ordre 40,79 et 7,326 mg/g respectivement.

\* Une intensité d'adsorption importante de 3,599 correspondante à l'adsorption de l'AR-151 par les GC-4. Tous les modèles sont favorables à l'exception du modèle d'isotherme d'adsorption du GC-6 qui est modéré.

#### V.4.7. Conclusion

\* En fixant la masse de l'adsorbant à 0,1g et a une concentration initiale égale à 100 mg/L, le taux d'élimination de l'AR-151 par les GC-4 est de 82,19 %, quant au cas de l'activation mixte des GC, il est de 93,87 % ; par contre, les taux atteints sont de 92,5 % et 92 % pour le charbon actif d'Aldrich et les GC-6 activés physiquement respectivement.

\* L'isotherme linéaire de *Langmuir* pour l'adsorption de l'AR-151 par les GC-6 présente une capacité maximale d'adsorption la plus importante de 424,875 mg/g tandis que le charbon actif d'Aldrich possède une intensité et un coefficient de détermination de 0,0218 L/mg et 0,974 respectivement. À l'exception du modèle type-II qui a été appliquée pour l'adsorption de l'AR-151 par les GC-6, tous les autres modèles de type-I sont favorables.

\* La capacité maximale d'adsorption de l'AR-151 par les GC-4 est de 151 mg/g dans le cas du modèle non-linéaire de *Langmuir* qui est la plus faible par rapport aux autres cas, la plus importante est de 325,7 mg/g en utilisant les GC-5 obtenus par activation mixte. Les modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir* présentent des énergies d'adsorption importantes comparativement aux modèles d'isotherme linéaires.

\* Toutes les fonctions d'erreurs des modèles linéaires de *Freundlich* sont faibles, le facteur d'hétérogénéité le plus important est obtenu dans le cas d'adsorption de l'AR-151 par les GC-6, cela a rendu le processus d'isotherme modéré, l'énergie d'adsorption dans ce cas est la plus faible elle est de 5,7841 mg/g. Les GC-5 présentent une énergie d'adsorption importante de l'ordre 26,199 mg/g.

\* Le modèle non-linéaire de *Freundlich* présente des énergies d'adsorptions plus importantes que celles obtenues dans les cas linéaires, la plus élevée correspond à l'adsorption de l'AR-151 par le charbon actif d'Aldrich elle est de 43,73 mg/g, tous les processus d'isothermes sont bons à l'exception du modèle d'adsorption de l'AR-151 par les GC-6 activés physiquement.

\* L'ordre de validité de l'adsorption de l'AR-151 dans ce cas est comme suit :

GC-5>Aldrich>GC-6>GC-4. Donc l'ordre total de validité de l'adsorption de l'AR-151 est comme suit : GC-3>GC-2>GC-5>Aldrich>GC-6>GC-4>GC-1.

\* Afin de valider les modèles, il est important de ne pas se limiter sur les valeurs des coefficients de détermination, mais il est exigé d'employer d'autres fonctions d'erreur aussi. Il est préférable d'étudier les modèles non-linéaires parce qu'ils sont près de la réalité et représentent bien les données expérimentales et calculées malgré les difficultés de les résoudre.

## CHAPITRE V.5

### Adsorption d'orange acide 10 par le charbon actif issu des pépins de raisin activés par le $\text{CaCl}_2$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ et $\text{KOH}$

#### V.5.1. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-1» charbon actif à base des pépins de raisin activé par le $\text{CaCl}_2$

\* Les valeurs les plus élevées du taux d'élimination et du coefficient de distribution sont égales à 92,57 % et 1,55 L/g respectivement, correspondantes à une concentration initiale égale à 500 mg/L et une masse de 0,2g (Figure V.5.a /b).

\* En comparant les modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir*, le modèle type-I présente un coefficient de détermination égal à 0,974, une capacité maximale d'adsorption et une constante d'équilibre de 99,94 mg/g et 0,0165 L/mg respectivement. En revanche, la capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle type-II, III et IV est égale à 125,616 mg/g, 89,614 mg/g et 103,604 mg/g respectivement. Les valeurs du facteur de séparation pour tous les modèles sont compris entre  $0 < R_L < 1$  signifiant qu'ils sont favorables.

\* Le processus est favorable dans le cas du modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir*, avec un coefficient de détermination et une capacité maximale d'adsorption de 0,9134 et 91,61 mg/g respectivement et une énergie d'adsorption est de  $0,026 \pm 0,005$  L/mg.

\* L'intensité d'adsorption qui est trouvée à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* est égale à 2,5171 ; cela indique une bonne capacité d'adsorption, cette dernière est égale à 8,5385 mg/g, le coefficient de détermination est de 0,815 et les valeurs-P sont négligeables ce qui confirme un bon agrément entre les valeurs expérimentales et calculées.

\* Le coefficient de détermination et la capacité d'adsorption obtenus à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* sont égaux à 0,8854 et 14,05 mg/g respectivement, l'intensité d'adsorption est de 3,314 menant ainsi à une bonne capacité d'adsorption.

Les (Figure V.5.1.a et V.5.1.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

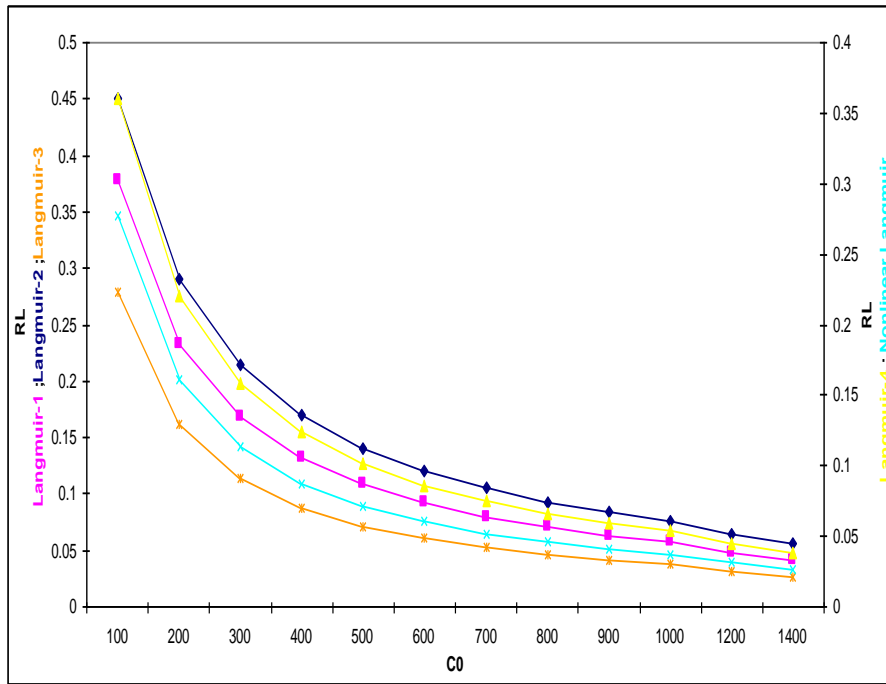


Figure V.5.1.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption du AO-10, cas du GC-1

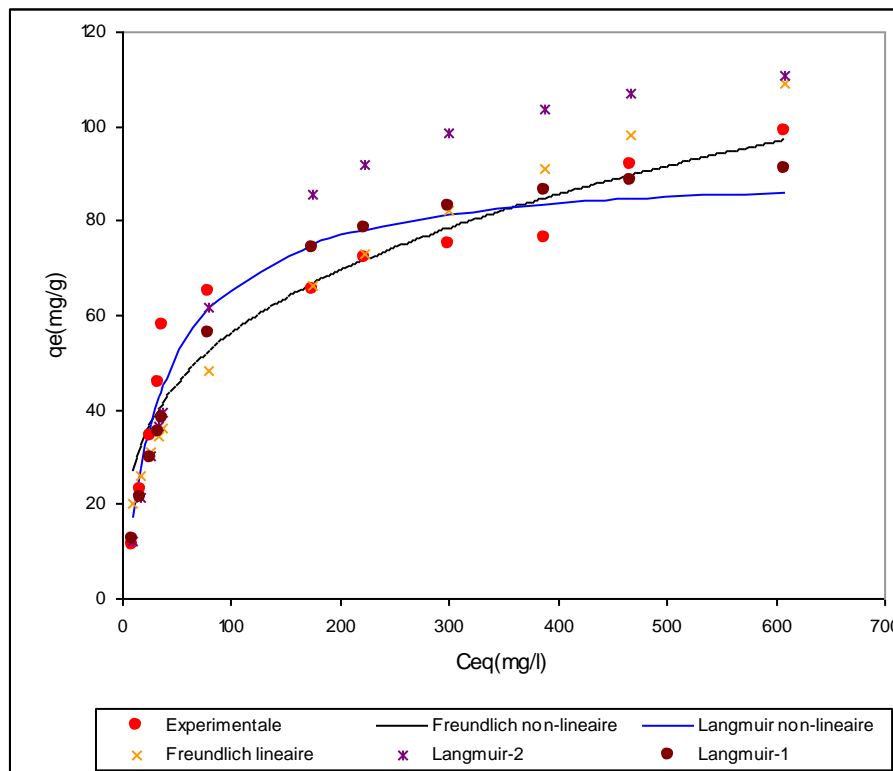


Figure V.5.1.b : Isothermes d'adsorption du AO-10, cas du GC-1



### V.5.2. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le $H_3PO_4$

\* En employant 0,1g d'adsorbant, des concentrations initiales allant de 100 à 1200 mg/L, le taux d'élimination est supérieur à 90 %, à  $C_0=100$  mg/L, l'élimination a atteint 99,63 % et le coefficient de distribution est égale à 67,31 L/g. On a remarqué que  $C_0$  est inversement proportionnelle à  $R_E$  et  $K_d$  (Figure V.5.a /b).

\* Les coefficients de déterminations obtenus à partir des modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir* type-III et IV sont égales à 0,732 ; les erreurs de ce dernier modèle sont inférieures par rapport au type-III. L'énergie et la capacité maximale d'adsorption trouvées pour le modèle type-II sont égales à 0,354 L/mg et 208,575 mg/g respectivement, le coefficient de détermination est significative égal à 0.962, les valeurs du *RMSE* et  $\chi^2$  sont négligeables.

Le modèle qui peut décrire conformément les données d'équilibre est celui du type-I qui possède un coefficient de détermination proche à l'unité qui est égal à 0,996 , en outre ces fonctions d'erreurs sont négligeables, sa capacité maximale d'adsorption est importante égale à 323,079 mg/g et son énergie d'adsorption est de 0,077 L/mg.

\* La valeur de la constante  $K_F$  trouvée à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* est égale à 57,523 mg/g, l'intensité d'adsorption est de 3.202 indiquant une bonne adsorption, le facteur d'hétérogénéité est égale à 0,312 ; les valeurs des fonctions d'erreurs sont négligeables, donc il y a un bon agrément entre les différents valeurs.

\* Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* présente un facteur d'équilibre entre  $0 < R_L < 1$  cela dit que le processus d'adsorption est favorable, en plus la capacité maximale d'adsorption et le coefficient de détermination sont important égales à  $312,6 \pm 6,896$  mg/g et 0,9821 respectivement, l'*APE* est égale à 10,757 %, donc ce modèle est valide.

\* Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* présente un coefficient de détermination égal à 0,8961 ; une capacité d'adsorption de 88,7 mg/g et une énergie d'adsorption supérieure à celle obtenue par modèle linéaire de *Freundlich* qui est égale à 4,733. Donc, ce modèle est favorable.

Les (Figure V.5.2.a et V.5.2.) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

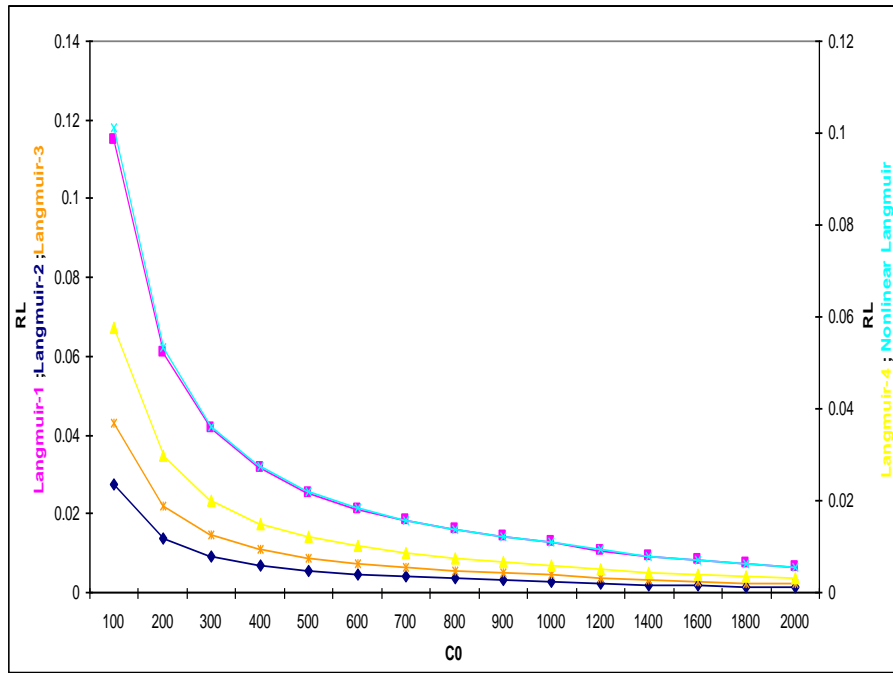


Figure V.5.2.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption du AO-10, cas du GC-2

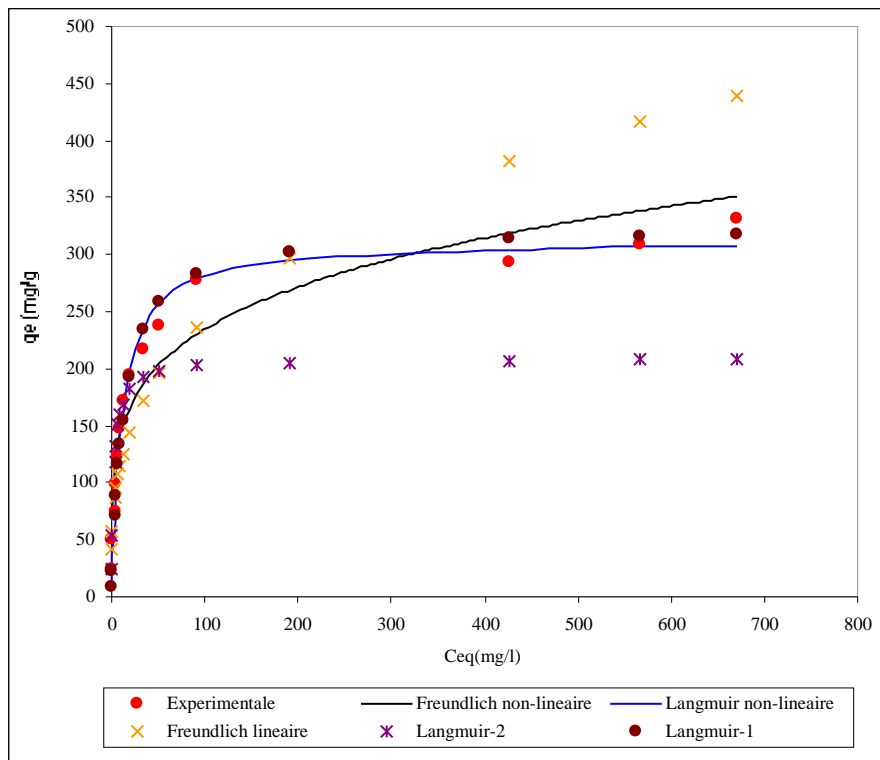


Figure V.5.2.b : Isothermes d'adsorption du AO-10, cas du GC-2

### V.5.3. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-3» charbon actif à base des pépins de raisin activés par KOH

\* Avec une masse de 0.1 g d'adsorbant utilisée, le taux d'élimination est supérieur à 90 %, ce qui signifie que l'adsorbant possède des bonnes caractéristiques, il atteint 99,78 % à une  $C_0$  égale à 100 mg/L avec un coefficient de distribution élevé de 113,38 L/g (Figure V.5.a /b).

\* Le coefficient de distribution obtenu à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-II est légèrement supérieur à celui du type-I, leurs valeurs sont égales à 0,988 et 0,982 respectivement. Par contre, la capacité maximale d'adsorption obtenue du type-I est de 50% supérieure à celle obtenue à partir du type-II qui est égale à 442,422 mg/g. Les valeurs des fonctions d'erreurs du modèle type-II comparativement au type-I sont faibles, cela indique que les valeurs expérimentales et calculées sont presque égales, cela dit que ce modèle peut bien décrire les données d'équilibre, la constante d'équilibre de *Langmuir* est égale 0,4403 L/mg, les autres modèles sont aussi favorables parce que les valeurs du facteur de séparation sont comprises entre  $0 < R_L < 1$ .

\* Le modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* présente une énergie d'adsorption  $K_F$  égale à 75,724 mg/g, un coefficient de détermination de 0,9177 et un facteur d'hétérogénéité inférieur à 1 ce qui a donné une intensité d'adsorption égale à 2,6493 signifiant que le processus est favorable.

\* La capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est très importante égale à 397,3 mg/g, le coefficient de détermination et l'énergie d'adsorption sont égale à 0,9389 et 0,1641 L/mg respectivement avec une *APE* égale à 14,56 % et le  $0 < R_L < 1$ , donc le processus est favorable.

\* Le coefficient de détermination obtenu du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* est égal à 0,968, la constante de *Freundlich*  $K_F$  est égale à 99,27 mg/g, l'intensité d'adsorption de 3,422 supérieure à celle du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich*, ce qui indique une capacité d'adsorption favorable, l'*APE* est environ 23,29 %, donc ce modèle est valide.

Les (Figure V.5.3.a et V.5.3.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

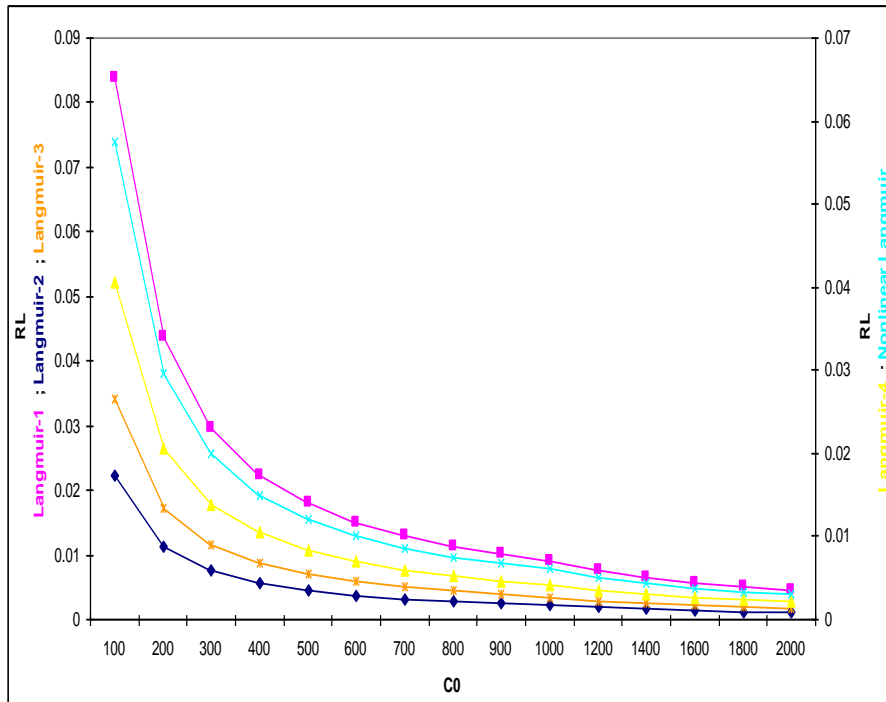


Figure V.5.3.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption du AO-10, cas du GC-3

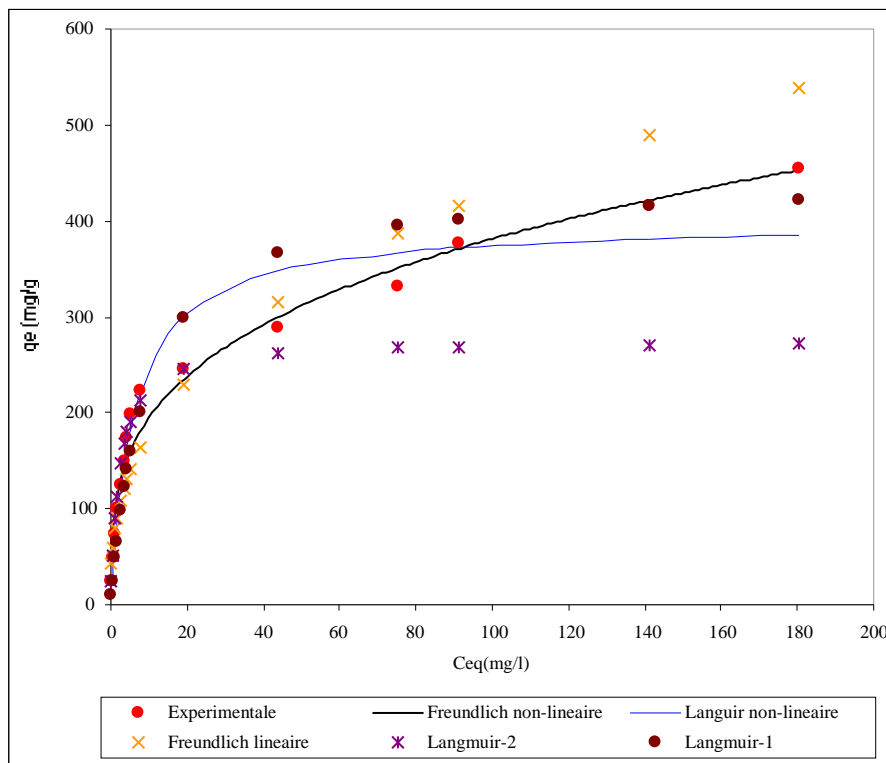


Figure V.5.3.b : Isothermes d'adsorption du AO-10, cas du GC-3

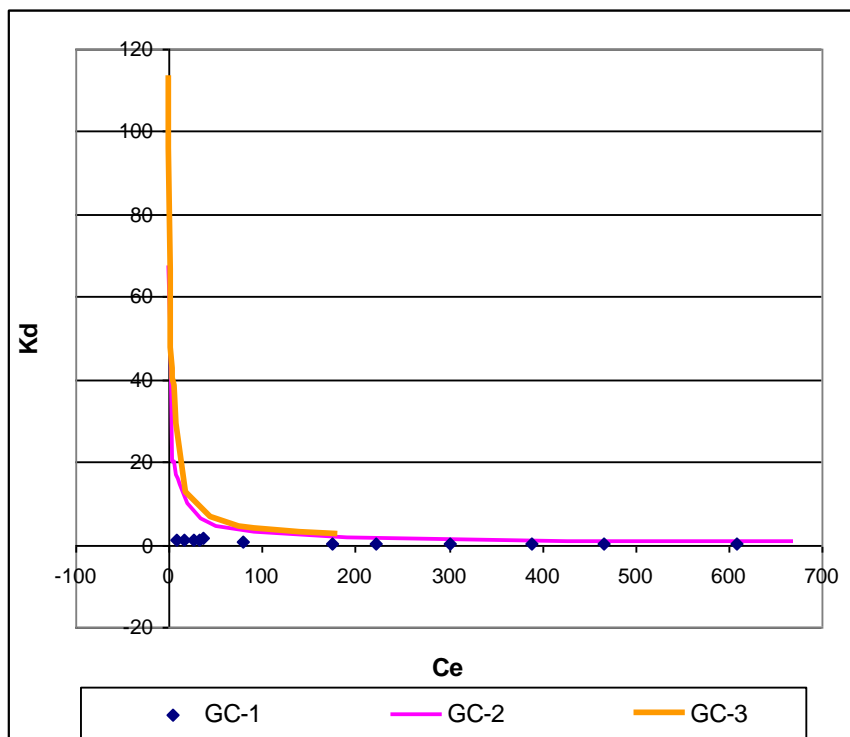


Figure V.5.a : Evolution du  $K_d$  pour les d'isothermes d'adsorption de l'AO-10, cas du GC-1; GC-2; GC-3

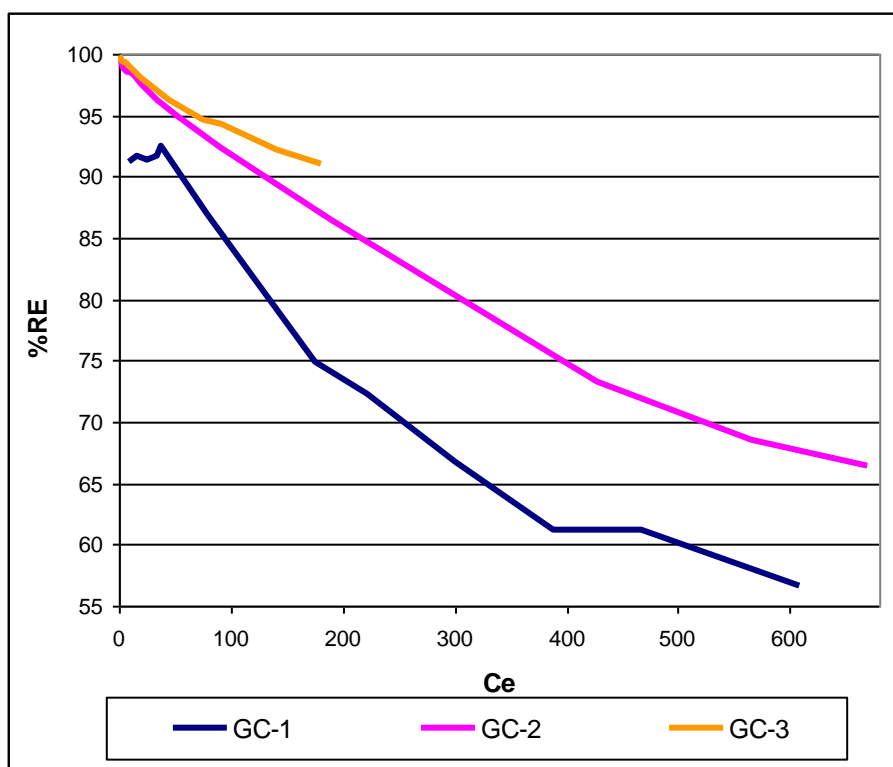


Figure V.5.b : Evolution du  $\%R_E$  pour les d'isothermes d'adsorption de l'AO-10, cas du GC-1; GC-2; GC-3

#### V.5.4. Comparaison des isothermes

\* Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* présente des coefficients de détermination significatifs et acceptables de 0,91 ; des valeurs importantes de capacité maximale et d'énergie d'adsorption sont obtenues lors de l'adsorption d'AO-10 par GC-3 activé par KOH, elles sont égales à 397,3 mg/g et à 0,164 L/mg. Pour les autres modèles les capacités sont acceptables, la gamme des énergies d'adsorption est entre 0,011-0,164.

\* Les coefficients de détermination obtenus à partir des modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir* du type-I et II tendent vers l'unité, l'intensité d'adsorption la plus élevée est enregistrée pour le modèle type-II concernant l'adsorption d'AO-10 par GC-3 activé par KOH elle est de 0,4403 L/mg, la capacité maximale d'adsorption obtenue par ce modèle est égale à 275,524 mg/g et les différents valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles. En parallèle, pour le même adsorbant le modèle type-I présente une capacité maximale d'adsorption la plus élevée de 442,422 mg/g et son coefficient de détermination est égal à 0,982

\* Les valeurs des capacités et des énergies d'adsorption pour les différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* pour l'adsorption d'AO-10 par GC-3 activé par KOH sont les plus importantes comparativement à celles obtenues par les adsorbants activés par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et CaCl<sub>2</sub>, cette dernière activation présente des résultats moins significatifs. Les modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir* sont plus appropriés que les modèles linéaires.

\* Le modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* appliqué pour l'adsorption d'AO-10 par le GC-3 activé par KOH présente une énergie d'adsorption et un coefficient de détermination les plus élevés, ils sont égales à 75,724 mg/g et 0,9177 respectivement. L'intensité la plus élevée correspond à l'adsorption d'AO-10 par GC-2 activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, elle est égal à 3,202

On note que tous les modèles d'isothermes sont favorables puisque leurs intensités d'adsorption existent dans la gamme de [2-10], en outre, tous les coefficients de détermination sont importants et toutes les valeurs des différentes fonctions d'erreurs sont faibles.

\* L'application du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* indique que le coefficient de détermination et l'énergie d'adsorption les plus importants sont liés à l'adsorption d'AO-10 par GC-3 activé par KOH, ils sont égale à 0.968 et 99,27 mg/g respectivement, les valeurs d'intensités d'adsorption indiquent des bonnes capacités d'adsorption pour tous les processus, la valeur la plus élevée est de 4,733, elle concerne l'adsorption du AO-10 par GC-2 activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

### V.5.5. Résultats des différentes isothermes

Les modèles d'isothermes d'adsorption ont été effectués à différentes concentrations initiales des colorants utilisés dans cette étude, des constantes caractérisant chaque système ont été déterminées, les (tableaux V.5.a et V.5.b) ci-dessous récapitulent les meilleurs modèles linéaires et non-linéaires obtenus pour l'adsorption du AO-10 par GC activés chimiquement par un acide, une base et un sel.

**Tableau V.5.a : Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Freundlich***

Paramètres	Type	$R^2$	$n$	$K_F$ (mg/g)	$\chi^2$	RMSE	APE
Modèles							
Isothermes d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-1» charbon actif à base des pépins de raisin activés par $\text{CaCl}_2$							
$q_e = 14.05 * C_{eq}^{0.3017}$	Non-linéaire	0,885	3,31 $\pm 0,45$	14,05 $\pm 3,223$	23,46	9,47	22,64
$\ln(q_e) = 2.14 + 0.397 * \ln(C_e)$	Linéaire	0,815	2,5171	8,538	0,24	0,28	5,62
Isothermes d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par $\text{H}_3\text{PO}_4$							
$q_e = 88.7 * C_{eq}^{0.211}$	Non-linéaire	0,896	4,73 $\pm 0,528$	88,7 $\pm 10,93$	107,71	33,86	31,39
$\ln(q_e) = 4.05 + 0.312 * \ln(C_e)$	Linéaire	0,882	3,202	57,523	0,202	0,27	4,65
Isothermes d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-3» charbon actif à base des pépins de raisin activés par KOH							
$q_e = 99.29 * C_{eq}^{0.293}$	Non-linéaire	0,968	3,42 $\pm 0,213$	99,27 $\pm 7,694$	70,88	25,04	23,29
$\ln(q_e) = 4.33 + 0.377 * \ln(C_e)$	Linéaire	0,918	2,649	75,724	0,18	0,25	4,12

Les résultats obtenus à partir des modèles d'isothermes non-linéaires de *Freundlich* sont plus significatifs que ceux des modèles linéaires, les énergies et les intensités d'adsorption obtenues dans le cas du GC-3 activés par KOH sont très importantes pour les modèles linéaires et non-linéaires, les résultats ont prouvés que le GC-3 activés par KOH étaient plus favorables que ceux activés par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et par  $\text{CaCl}_2$ .

Tableau V.5.b : Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir*

Paramètres	Type	$R^2$	$b$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$\chi^2$	RMSE	APE
Modèles							
Isothermes d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-1» charbon actif à base des pépins de raisin activés par le CaCl <sub>2</sub>							
$q_e = 0.114 * C_{eq} + 37.354$	Expérimentale	0,753	-	-	44,96	13,9	36,57
$C_e/q_e = 0.605 + 0.01 * C_e$	Linéaire-I	0,974	0,0165	99,94	0,45	0,35	15,17
$1/q_e = 0.008 + 0.65 * (1/C_e)$	Linéaire-II	0,961	0,0122	125,62	0,01	0,004	18,94
$q_e = 89.61 - 38.6 * (q_e/C_e)$	Linéaire-III	0,685	0,0259	89,61	62,77	15,7	38,59
$q_e/C_e = 1.834 - 0.0177 * q_e$	Linéaire-IV	0,685	0,0177	103,32	1,55	0,34	48,31
$q_e = \frac{2.4027 * C_e}{1 + 2.623E - 02 * C_e}$	Non-linéaire	0,913	0,026 ±0,005	91,61 ±5,008	12,25	8,23	14,66
Isothermes d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>							
$q_e = 0.333 * C_{eq} + 143.79$	Expérimentale	0,55	-	-	400,84	70,41	67,77
$C_e/q_e = 0.04 + 0.003 * C_e$	Linéaire-I	0,996	0,077	323,08	0,046	0,04	24,65
$1/q_e = 0.005 + 0.013 * (1/C_e)$	Linéaire-II	0,962	0,354	208,58	0,007	0,002	24,95
$q_e = 259.93 - 4.47 * (q_e/C_e)$	Linéaire-III	0,732	0,2237	259,93	74,71	54,32	46,07
$q_e/C_e = 46.769 - 0.1639 * q_e$	Linéaire-IV	0,732	0,1638	285,38	17,55	10,4	238,25
$q_e = \frac{28.049 * C_e}{1 + 8.972E - 02 * C_e}$	Non-linéaire	0,982	0,089 ±0,008	312,6 ±6,896	53,37	14,04	10,76
Isothermes d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-3» charbon actif à base des pépins de raisin activés par KOH							
$q_e = 2.09 * C_{eq} + 134.87$	Expérimentale	0,8	-	-	312,19	62,52	61,56
$C_e/q_e = 0.02 + 0.0023 * C_e$	Linéaire-I	0,982	0,1095	442,42	0,046	0,018	35,46
$1/q_e = 0.0036 + 0.0082 * (1/C_e)$	Linéaire-II	0,9882	0,4403	275,52	0,002	0,001	17,93
$q_e = 349.5 - 3.523 * (q_e/C_e)$	Linéaire-III	0,832	0,2838	349,50	148,68	57,21	44,43
$q_e/C_e = 88.989 - 0.2364 * q_e$	Linéaire-IV	0,832	0,2364	376,41	-88,78	14,82	133,84
$q_e = \frac{65.212 * C_e}{1 + 0.164 * C_e}$	Non-linéaire	0,939	0,164 ±0,03	397,3 ±18,68	69,45	34,59	14,56

Tous les modèles d'isothermes d'adsorption type-I et II sont favorables parce que leurs coefficients de détermination sont au-delà de 0,96 et les valeurs de leurs fonctions d'erreurs sont faibles, l'énergie d'adsorption la plus importante est égal à 0,4403 L/mg et elle correspond au modèle type-II liée à l'adsorption d'AO-10 par le GC-3 activés par KOH.



### V.5.6. Conclusion

- \* En fixant la quantité d'adsorbant à 0,1g et à la concentration initiale du colorant à 100 mg/L, le taux d'élimination d'AO-10 par les GC-2 activés par  $H_3PO_4$  est de 99,63 % et dans le cas d'une activation par KOH, il est égal à 99,78 %, par contre, lorsqu'ils sont activés par  $CaCl_2$  il est égal à 91,19 %.
- \* L'élimination d'AO-10 est plus sensible à la présence de KOH par le GC par rapport au  $H_3PO_4$  ou  $CaCl_2$ .
- \* Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* présente de bons résultats par rapport aux modèles linéaires de *Freundlich*, les intensités et les énergies d'adsorption dans le cas où l'adsorbant est activé par KOH, elles sont plus significatives pour les cas linéaires et non-linéaires.
- \* Les trois adsorbants présentent des performances différentes dues généralement aux différents modes d'activation.
- \* Les résultats ont montrés que l'adsorption du colorant était maximale à une concentration initiale égale à 100 mg/L.
- \* L'ordre de validité de l'adsorption de l'AO-10 est comme suit : GC-3>GC-2>GC-1.
- \* Les résultats prouvent que les modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* prévoient une approximation plus précise que les résultats des modèles d'isotherme linéaires.
- \* Les résultats de cette investigation montrent que le charbon actif préparé à partir des pépins de raisin a une capacité d'adsorption appropriée pour la décoloration d'orange acide 10 ainsi il pourrait être utilisé comme adsorbant alternatif à prix réduit pour son l'élimination à partir des effluents industriels.

## CHAPITRE V.6

### Adsorption d'orange acide 10 par le charbon actif issu des pépins de raisin à l'état naturel, activation physique et par le charbon actif d'Aldrich

#### V.6.1. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-4» charbon actif à base des pépins de raisin à l'état naturel

\* Les fonctions d'erreurs  $\chi^2$ ,  $RMSE$  et  $APE$  du modèle expérimental sont de l'ordre 27,48 ; 8,16 et 41,79 % respectivement, la valeur du coefficient de détermination est faible égale à 0,64 , l'équation du modèle est comme indiqué dans le (Tableau V.6.a)

-En utilisant 0,2 g d'adsorbant, les plus grandes valeurs du coefficient de distribution  $K_d$  et du taux d'élimination  $R_E$  (Figures V.6.a et V.6.b) sont égales à 1,15 L/g et 90,22 % respectivement, la quantité de substance adsorbée  $q_e$  est égale à 11,27 mg/g, pour une concentration initiale  $C_0$  égale à 100 mg/L ; le taux d'élimination est supérieur à 50% pour différentes concentrations.

\* Le coefficient de détermination  $R^2$  obtenu à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-I est égal à 0,99 ; les valeurs des fonctions d'erreurs sont négligeables, la capacité maximale  $q_m$  et la constante d'équilibre  $b$  sont égales à 49,008 mg/g et 0,0308 L/mg respectivement. Donc, ce modèle converge. Le modèle type-II présente un coefficient de détermination significative égal à 0,9 ; ses erreurs sont faibles et sa capacité d'adsorption par rapport aux autres modèles est élevée, elle est égale à 74,508 mg/g, ce modèle est aussi favorable. Le coefficient  $R^2$  du modèle type-III et type-IV est égal à 0,75 mais les valeurs des fonctions d'erreurs de ce dernier sont supérieures à celles du type-III.

-La capacité maximale d'adsorption et la constante d'équilibre de *Langmuir* obtenues du modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* sont proche à celles obtenues à partir du modèle d'isotherme linéaire, elles sont égales à 9,55 mg/g et 0,032 L/mg respectivement, avec un coefficient de détermination important de 0,966. Les valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles, donc le modèle décrit les données d'équilibre.

Le facteur de séparation pour les différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* est compris entre  $0 < R_L < 1$ , d'où ces modèles sont favorables.

-Les valeurs-P du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* tendent vers zéro, l'intensité d'adsorption est de 2,016 signifiant que le processus d'adsorption est favorable. La capacité d'adsorption  $K_F$  et le coefficient de détermination sont égales à 3,619 mg/g et 0,847 respectivement. Le modèle non-linéaire possède un coefficient de détermination égal à 0,856 ;

l'énergie d'adsorption est relativement faible elle est égale à 7,368 mg/g et l'intensité d'adsorption est de  $2,97 \pm 0,46$  signifiant que le processus est favorable.

Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle d'isotherme linéaire et non-linéaire de *Freundlich* est supérieur à celui obtenu à partir du modèle expérimental.

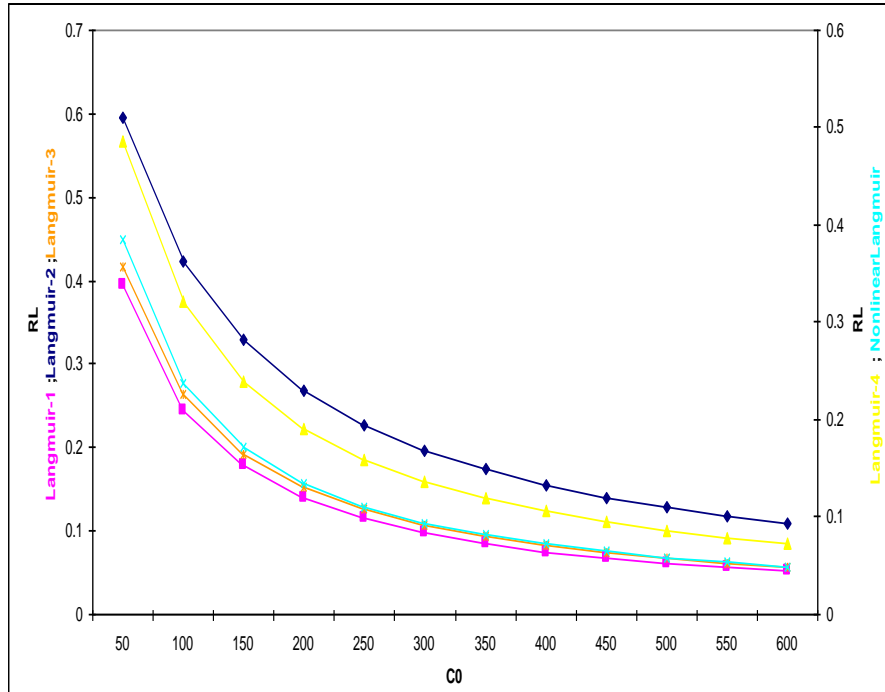


Figure V.6.1.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* pour l'adsorption d'AO-10, cas du GC-4

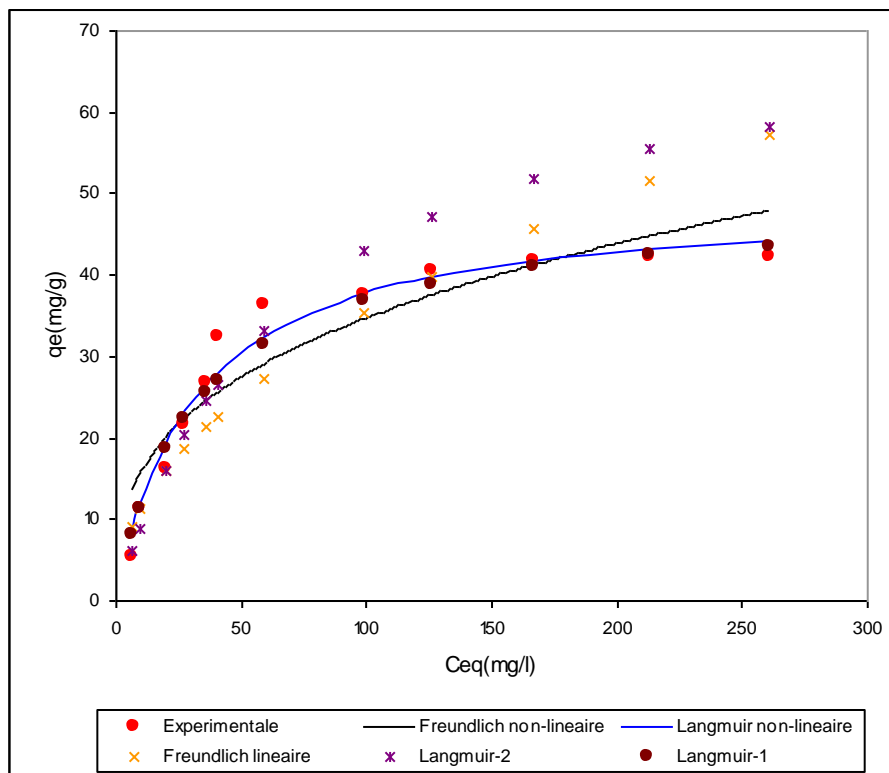


Figure V.6.1.b : Isothermes d'adsorption d'AO-10, cas du GC-4

### V.6.2. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-6» charbon actif à base des pépins de raisin-Activation physique

\* Les valeurs des fonctions d'erreurs  $\chi^2$ , *RMSE* et *APE* du modèle expérimental sont égales à 22,93 ; 9,791 et 26,296 % respectivement. Le coefficient de détermination est de 0,845 , cette valeur est avoisinante à celle obtenue dans le cas d'isotherme linéaire et non-linéaire de *Freundlich* et l'isotherme non-linéaire de *Langmuir*.

\* En utilisant 0,2 g d'adsorbant et à une concentration initiale égale à 200 mg/L ; le coefficient de distribution et le coefficient d'élimination sont élevés (Figures V.6.a et V.6.b), ils sont égaux à 1,17 l/g et 90,33 % respectivement.

\* La capacité maximale d'adsorption  $q_m$  obtenue du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-II est égale à 103,005 mg/g, le coefficient de détermination  $R^2$  dans ce cas est faible par rapport au modèle type-I il est égale à 0,919. Ce dernier modèle présente le plus faible *APE* par rapport aux autres modèles en plus son *chi-square* et *RMSE* sont inférieures à 1, la capacité maximale d'adsorption est égale à 89,87 mg/g et l'énergie d'adsorption est de 0,0115 L/mg.

\* Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* présente un coefficient de détermination égal à 0,8345 , une capacité maximale d'adsorption  $q_m$  de 82,41 mg/g et une énergie égale à  $0,0165 \pm 0,0064$  L/mg, l'*APE* est faible par rapport au modèle linéaire de *Langmuir* type-I.

\* Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* est égal à 0,8317 , l'intensité d'adsorption prévoit que le processus d'adsorption sera favorable parce que sa valeur est égale à 2,291 , en plus l'énergie d'adsorption est faible égale à 5,7147 mg/g.

\* Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* est favorable parce que son intensité est égale à 2,6 , le coefficient de détermination est élevé comparativement à celui du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* qui est de 0,8786 , l'énergie d'adsorption  $K_F$  est égale à 7,567 mg/g.

Les (Figure V.6.2.a et V.6.2.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes représentant la quantité de substance adsorbée pour les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

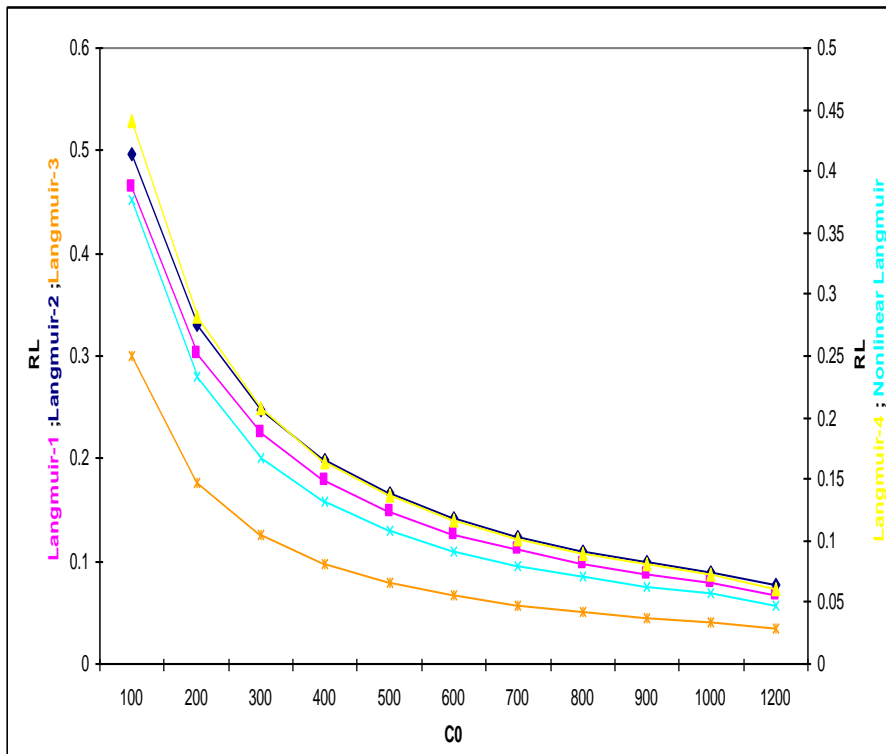


Figure V.6.2.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption d'AO-10, cas du GC-6

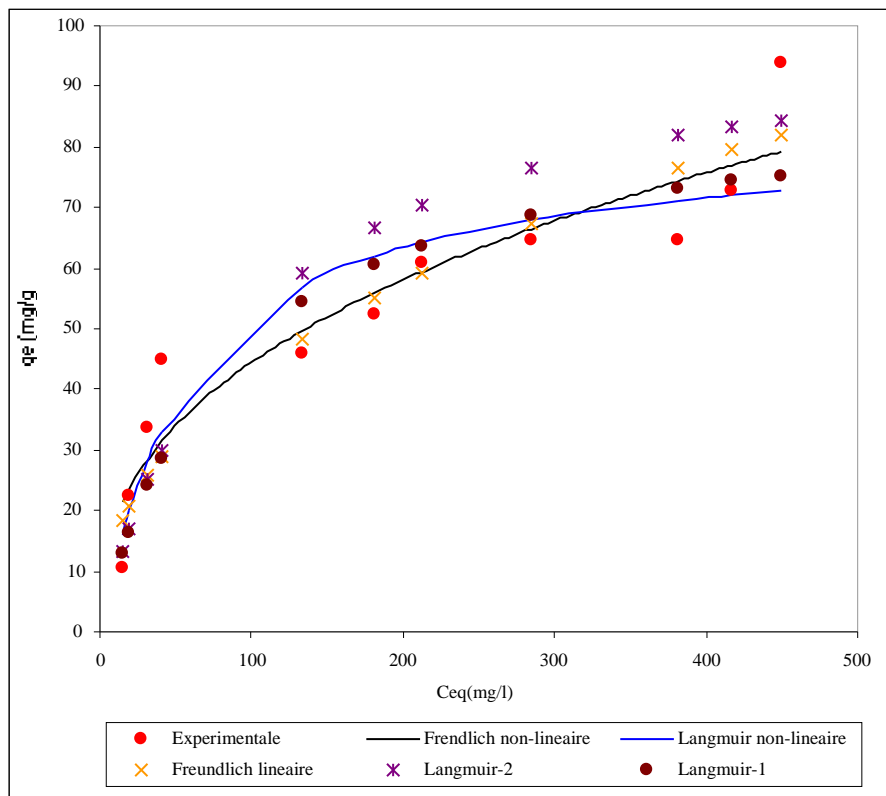


Figure V.6.2.b : Isothermes d'adsorption d'AO-10, cas du GC-6

### V.6.3. Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le Charbon actif d'Aldrich

\* En utilisant 0,2 g d'adsorbant, le coefficient de distribution et le taux d'élimination sont inversement proportionnels aux concentrations initiales (Figures V.6.a et V.6.b), les valeurs relatives aux  $R_E$  sont supérieures à 70 %, avec un maximum de 99,03 % correspondant à une concentration initiale  $C_0 = 100$  mg/L.

\* Les modèles d'isotherme linéaires de *Langmuir* type-III et IV possèdent le même coefficient de détermination de 0,696, alors que pour le type-II il est de 0,913. La capacité maximale d'adsorption est de 70,437 mg/g correspondante est très faible par rapport à celles obtenues par les autres modèles. En revanche, le coefficient de détermination et la capacité maximale d'adsorption du modèle type-I sont égaux à 0,986 et 105,141 mg/g respectivement, qui sont les plus importants. La constante d'équilibre de *Langmuir* de 0,0512 L/mg et les faibles valeurs d'erreurs implique la validité de ce modèle.

\* Le facteur d'équilibre obtenu du modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est entre  $0 < R_L < 1$  signifiant que le processus est favorable. Avec un coefficient de détermination égal à 0,956, des valeurs des fonctions d'erreurs *Chi-square*, *RMSE* et *APE* faibles égales à 11,216 ; 6,712 et 12,225 % respectivement, une énergie d'adsorption de  $0,069 \pm 0,011$  L/mg et une capacité maximale d'adsorption de  $99,39 \pm 3,986$  mg/g, ce modèle est valide et décrit bien les données l'expérimentales.

\* Les fonctions d'erreurs du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* sont négligeable, le coefficient de détermination de 0,899 signifiant qu'il y a une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et calculées avec une intensité d'adsorption égale à 2,9103 et une énergie faible de 16,279 mg/g.

\* Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* possède un coefficient de détermination égale à 0,9161, une énergie d'adsorption  $K_F$  de 23,21 mg/g, une intensité d'adsorption de  $3,819 \pm 0,47$  existant dans le domaine prévoyant un processus, des fonctions d'erreurs faibles, l'importance des paramètres  $R^2$ ,  $K_F$  et  $n$  signifiant que l'isotherme décrit bien les données d'équilibre par rapport au modèle linéaire de *Freundlich*.

Les (Figures V.6.3.a et V.6.3.b) représentent les courbes du facteur de séparation de différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et les courbes de la quantité de substance adsorbée pour les modèles d'isotherme linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* en fonction des concentrations à l'équilibre respectivement.

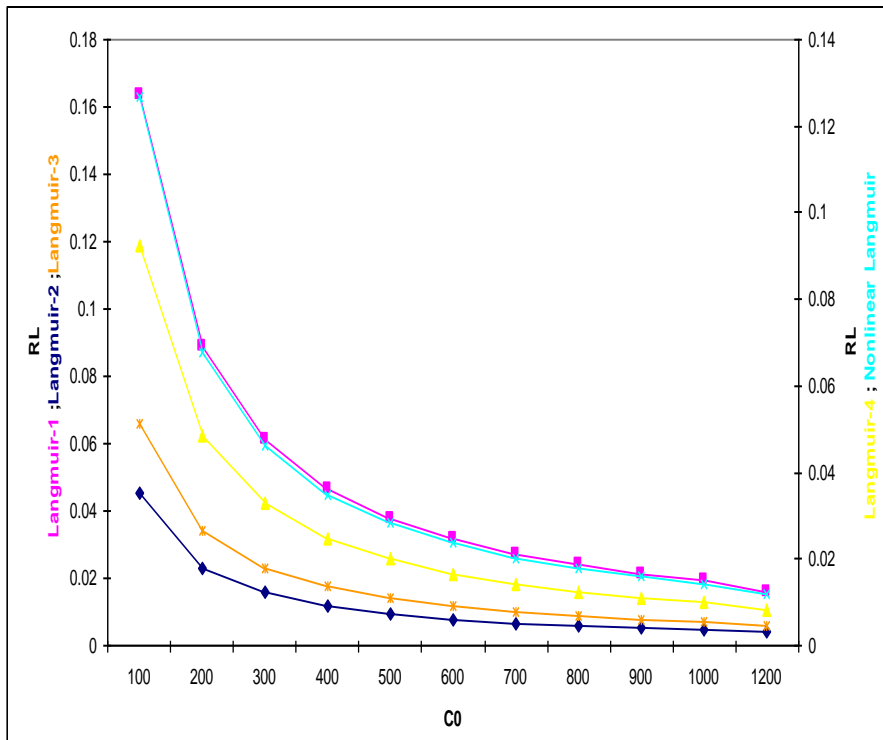


Figure V.6.3.a : Facteur de séparation- Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption d'AO-10, cas du charbon actif d'Aldrich

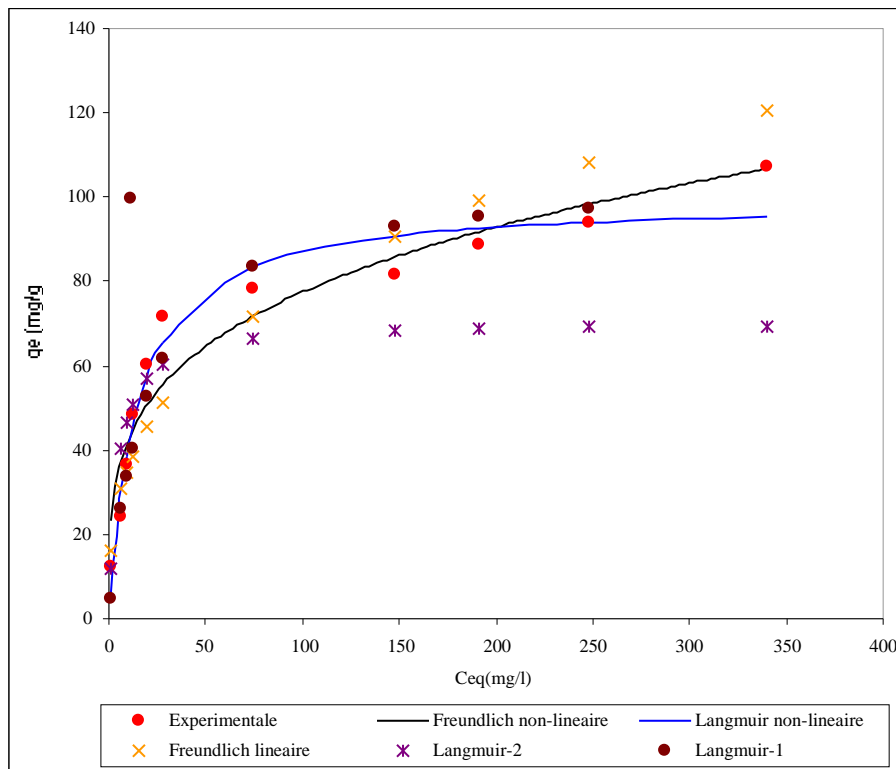


Figure V.6.3.b : Isothermes d'adsorption d'AO-10, cas du charbon actif d'Aldrich

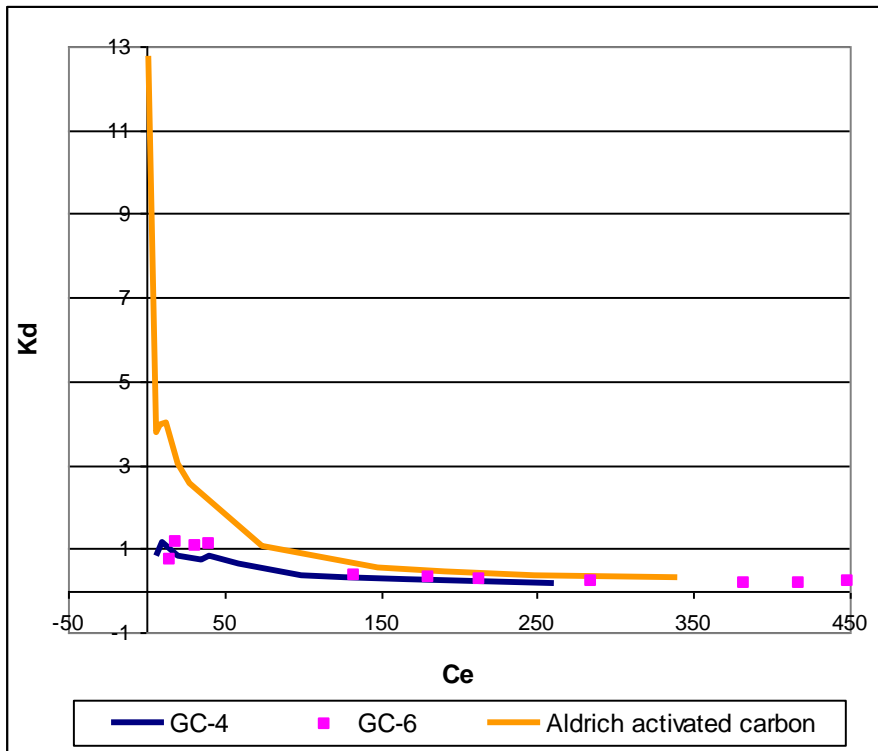


Figure V.6.a : Evolution de  $K_d$  pour l'adsorption d'AO-10, cas des GC-4 ; GC-6 et cas du charbon actif d'Aldrich

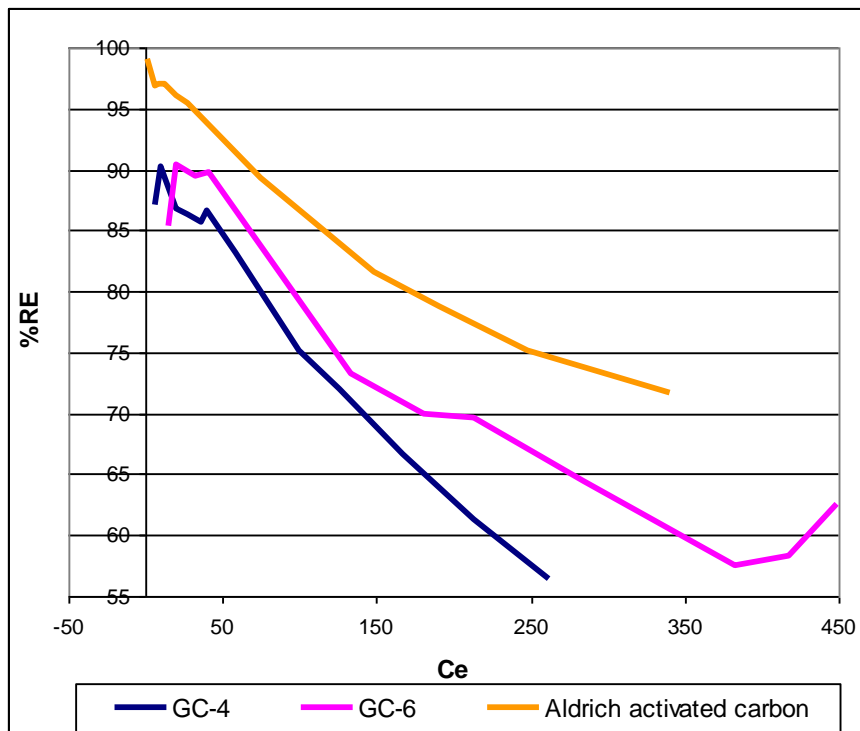


Figure V.6.b : Evolution de  $R_E$  pour l'adsorption du AO-10, cas des GC-4 ; GC-6 et cas du charbon actif d'Aldrich



Tableau V.6.a : Paramètres des différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir

Paramètres	Type	$R^2$	$b$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$\chi^2$	RMSE	APE
Modèles							
Isothermes d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-4 » charbon actif à base des pépins de raisin à l'état naturel							
$q_e = 0.1227 * C_{eq} + 18.653$	Expérimentale	0,64	-	-	27,48	8,16	41,79
$C_e/q_e = 0.666 + 0.0204 * C_e$	Linéaire-I	0,99	0,0308	49,01	0,3	0,19	8,37
$1/q_e = 0.013 + 0.983 * (1/C_e)$	Linéaire-II	0,95	0,0136	74,51	0,01	0,01	15,48
$q_e = 50.614 - 35.751 * (q_e/C_e)$	Linéaire-III	0,75	0,0279	50,61	20,83	6,75	34,33
$q_e/C_e = 1.214 - 0.0212 * q_e$	Linéaire-IV	0,75	0,0211	57,41	0,48	0,16	28,86
$q_e = \frac{1.593 * C_e}{1 + 3.215E - 02 * C_e}$	Non-linéaire	0,966	0,032 $\pm 0,004$	49,55 $\pm 2,115$	3,111	2,53	10,36
Isothermes d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-6» charbon actif à base des pépins de raisin activés physiquement							
$q_e = 0.131 * C_{eq} + 25.726$	Expérimentale	0,845	-	-	22,93	9,79	26,3
$C_e/q_e = 0.969 + 0.011 * C_e$	Linéaire-I	0,919	0,0115	89,87	0,95	0,58	21,05
$1/q_e = 0.0097 + 0.959 * (1/C_e)$	Linéaire-II	0,847	0,0101	103,01	0,02	0,01	23,21
$q_e = 73.934 - 42.826 * (q_e/C_e)$	Linéaire-III	0,544	0,0233	73,93	55,71	16,81	41,29
$q_e/C_e = 1.1787 - 0.0127 * q_e$	Linéaire-IV	0,544	0,0127	92,66	-2,21	0,29	59,28
$q_e = \frac{1.364 * C_e}{1 + 1.655E - 02 * C_e}$	Non-linéaire	0,835	0,0165 $\pm 0,0064$	82,41 $\pm 8,263$	17,979	10,13	17,34
Isothermes d'adsorption d'orange acide 10 par le charbon actif d'Aldrich							
$q_e = 0.2194 * C_{eq} + 42.368$	Expérimentale	0,715	-	-	54,79	17,07	41,69
$C_e/q_e = 0.185 + 0.0095 * C_e$	Linéaire-I	0,986	0,0512	105,14	0,16	0,14	22,77
$1/q_e = 0.0142 + 0.0675 * (1/C_e)$	Linéaire-II	0,913	0,2104	70,44	0,01	0,01	22,87
$q_e = 85.02 - 7.078 * (q_e/C_e)$	Linéaire-III	0,696	0,1412	85,02	-20,16	17,63	37,68
$q_e/C_e = 9.2736 - 0.0984 * q_e$	Linéaire-IV	0,696	0,0984	94,22	7,715	2,08	91,02
$q_e = \frac{6.911 * C_e}{1 + 6.972E - 02 * C_e}$	Non-linéaire	0,956	0,069 $\pm 0,011$	99,39 $\pm 3,986$	11,216	6,71	12,22

**Tableau V.6.b :** Paramètres des différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Freundlich*

Paramètres	Type	$R^2$	$n$	$K_F$ (mg/g)	$\chi^2$	RMSE	APE
Modèles							
Isothermes d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-4» charbon actif à base des pépins de raisin à l'état naturel							
$q_e = 7.367 * C_{eq}^{0.336}$	Non-linéaire	0,856	2,97 ±0,46	7,368 ± 1,837	12,422	5,19	25,72
$\ln(q_e) = 1.285 + 0.496 * \ln(C_e)$	Linéaire	0,847	2,016	3,619	0,249	0,26	6,63
Isothermes d'adsorption d'orange acide 10 par le «GC-6» charbon actif à base des pépins de raisin activés physiquement							
$q_e = 7.567 * C_{eq}^{0.384}$	Non-linéaire	0,879	2,6 ± 0,41	7,567 ± 2,579	16,769	8,68	18,7
$\ln(q_e) = 1.743 + 0.436 * \ln(C_e)$	Linéaire	0,8317	2,291	5,714	0,2	0,27	5,31
Isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le charbon actif d'Aldrich							
$q_e = 23.21 * C_{eq}^{0.2618}$	Non-linéaire	0,916	3,819 ±0,472	23,21 ± 3,679	18,25	9,28	20,42
$\ln(q_e) = 2.79 + 0.343 * \ln(C_e)$	Linéaire	0,899	2,91	16,279	0,121	0,22	4,77

#### V.6.4. Comparaison entre les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir pour l'adsorption d'orange acide 10 par le charbon actif issu des pépins de raisin à l'état naturel, activation physique et par le charbon actif d'Aldrich

*En ce qui concerne les modèles linéaires :*

\* Les coefficients de détermination obtenus à partir des modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir* type-I et II pour l'adsorption d'AO-10 sont très importants et convergent vers l'unité. Par contre, les modèles type-III et IV possèdent des coefficients faibles et des fonctions d'erreurs importantes mais cela ne peut pas exclure leurs moindres validités par rapport aux type-I et II qui sont dotés de fonctions d'erreurs très faibles. Nous notons que les valeurs des paramètres d'équilibres  $R_L$  se trouvent entre 0 et 1 pour tous les modèles.

La capacité d'adsorption la plus élevée a été enregistrée pour le modèle type-I et ça concerne l'adsorption d'AO-10 par le charbon actif d'Aldrich, elle est égale à 105,141 mg/g, la valeur la plus faible concerne le modèle type-I appliquée à l'isotherme d'adsorption d'AO-10 par les GC-4. Tous les modèles d'isothermes linéaires liés à l'adsorption d'AO-10 par les GC-6,

possèdent des capacités maximales d'adsorption significatives.

Le modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* type-II appliqué à l'adsorption d'AO-10 par le charbon actif d'Aldrich présente la plus grande valeur d'énergie d'adsorption par rapport aux autres modèles, elle est égale à 0,2104 L/mg.

*Pour les modèles non-linéaires :*

\* Les coefficients de détermination obtenus à partir de ces modèles pour l'adsorption d'AO-10 par les GC-4 et l'adsorption de ce même colorant par le charbon actif d'Aldrich sont très importants, ils sont au-dessus de 0,95. Ce dernier adsorbant possède une énergie et une capacité maximale d'adsorption les plus élevées, elles sont égales à 0,069 L/mg et 99,39 mg/g respectivement. Toutes les valeurs des erreurs sont faibles, ce qui signifie que les modèles sont favorables et les différentes valeurs des paramètres d'équilibre confirment cette évaluation.

#### **V.6.5. Comparaison entre les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Freundlich pour l'adsorption d'orange acide 10 par le charbon actif issu des pépins de raisin à l'état naturel, activation physique et par le charbon actif de d'Aldrich**

*Les modèles linéaires ont montrés que :*

\* Les valeurs d'intensités d'adsorption confirment que les processus d'adsorption sont bons parce qu'elles se trouvent entre [2-10]. Le facteur d'hétérogénéité le moins élevé concerne l'adsorption d'AO-10 par le charbon actif d'Aldrich. Ce même isotherme possède une énergie d'adsorption élevée de 16,279 mg/g, une valeur plus faible correspond aux pépins de raisin à l'état naturel et toutes les valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles indiquant une bonne concordance entre les données expérimentales et calculées.

*Les modèles non-linéaires ont montrés que :*

\* Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* appliqué à l'adsorption d'AO-10 par le charbon actif d'Aldrich possède les meilleurs paramètres comparativement aux autres modèles parce que son coefficient de détermination, son énergie et ainsi son intensité d'adsorption sont les plus importants, ils sont égal à 0,9161 , 23,21 mg/g et 3,819 respectivement. Les valeurs des intensités confirment que tous les modèles sont favorables.

### V.6.6. Conclusion

\* Des expériences ont été effectuées à diverses concentrations initiales du colorant en fixant le pH et la dose (0,2 g) et le temps. Pour le cas d'une concentration initiale de 600 mg/L, le taux d'élimination et la quantité de substance adsorbée  $q_e$  d'AO-10 par les GC sont égales 56,46 % et 42,35 mg/g. Ils sont de 69,9 % et 52,42 mg/g pour les activations physiques et 95,36 % et 71,52 mg/g respectivement en utilisant le charbon actif d'Aldrich.

\* Les modèles d'isothermes de *Langmuir* et de *Freundlich* étaient appropriés pour analyser la dépendance entre la quantité de colorant adsorbé et sa concentration à l'équilibre.

\* Les données expérimentales et calculées ne sont pas divergentes pour les modèles d'isothermes non-linéaires ; cela peut être interpréter que la linéarisation affectera certainement les résultats de l'isotherme, ces modèles ont montré de meilleurs ajustements par rapport aux modèles linéaires.

\* Les diverses valeurs des paramètres d'équilibre pour les modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir* confirment leur validité et les plus favorables sont type-I et II.

\* La plus faible capacité maximale d'adsorption est liée aux GC-4 à l'état naturel, ce résultat est confirmé également par le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir*.

\* Les résultats des modèles d'isothermes non-linéaires de *Freundlich* sont bons par rapport aux modèles d'isothermes linéaires de *Freundlich* et cela en ce qui concerne les énergies et les intensités d'adsorption et les coefficients de détermination qui sont importants, le charbon actif d'Aldrich comme adsorbant est plus approprié, nous avons noté également que l'activation des GC est nécessaire afin d'améliorer leur capacité et l'énergie de l'adsorption.

\* Selon les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir*, les capacités maximales d'adsorption d'AO-10 par les GC-6 activés physiquement sont plus importantes que celles obtenues à l'état naturel et les énergies d'adsorption obtenues des modèles d'isothermes non-linéaires de *Freundlich* sont plus élevées que celles obtenues des modèles linéaires impliquant que tous les modèles sont favorables. Les valeurs des modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* sont différentes comparativement à celles obtenues des modèles linéaires, donc, il est important d'étudier les deux cas.

\* On note que les valeurs des fonctions d'erreurs des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* sont très faibles et leurs coefficients de détermination sont importants, cela signifie qu'il faut mieux procéder à l'activation des GC afin d'améliorer leurs capacités d'adsorption, les résultats d'activation ont été confirmés lors de l'activation physique.

\* Le charbon actif d'Aldrich présente les meilleurs résultats d'adsorption et toutes les valeurs des fonctions d'erreurs des modèles d'isothermes non-linéaires sont moins importantes par rapport aux modèles linéaires, ce qui nous permet de conclure que le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est le plus favorable.

\* Nous avons noté également que l'activation des GC est nécessaire afin d'améliorer leur capacité et l'énergie de l'adsorption. L'ordre de validité de l'adsorption d'AO-10 est comme suit: Aldrich>GC-6>GC-4. Donc l'ordre total de validité de l'adsorption de l'AO-10 est comme suit : GC-3>GC-2>Aldrich>GC-6>GC-4>GC-1.

**CHAPITRE VI**  
**ADSORPTION COMPÉTITIVE**

## CHAPITRE VI.1

### Système Binaire-Modèle de Langmuir étendu

#### Adsorption du vert de diamant B et du rouge basique 2 par le charbon actif issu des noyaux d'abricots

##### VI.1.1. Adsorption du vert de diamant B en absence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par $H_3PO_4$ ) dans un système simple

Différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* ont été étudiés, le modèle types-I et II sont favorables suite à leurs coefficients de détermination qui sont très important en plus leurs fonctions d'erreurs qui sont faibles, ils possèdent des capacités maximales d'adsorption égales à 264,1 et 3,16 mg/g ; leurs énergies d'adsorption sont égales à 0,1547 et 0,2209 L/mg respectivement

Le *SSE* du modèle d'isotherme non-linéaire est égale à 301,43 alors que les valeurs du *RMSE*, *APE* et *Chi-square* sont faibles, le coefficient de détermination est égal à 0,898 , la constante de *Langmuir* et la capacité maximale d'adsorption sont égales à 0,1696 L/mg et 255,5 mg/g respectivement.

Le facteur de séparation confirme que les modèles linéaires et non-linéaires de *Langmuir* sont favorables, le coefficient de distribution et le taux d'élimination sont inversement proportionnels aux concentrations initiales, tandis que la quantité de substance adsorbée augmente avec l'augmentation des concentrations, les résultats sont reporter dans le (Tableau VI.1.a).

##### VI.1.2. Adsorption du rouge basique 2 en absence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par $H_3PO_4$ ) dans un système simple

Les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* sont favorables, leurs coefficients de déterminations sont très importants notamment pour le modèle type-I qui tend vers l'unité, toutes les capacités maximales d'adsorption sont supérieurs à 200 mg/g, l'énergie d'adsorption obtenue à partir du modèle d'isotherme non-linéaire est égale à 0,141 L/mg, avec de faibles valeurs de fonctions d'erreurs. Les valeurs des facteurs de séparations pour les différents modèles sont entre  $0 < R_L < 1$ , cela signifie que les processus sont favorables, le taux d'élimination et le coefficient de distribution décroît avec l'augmentation de la concentration (Figure VI.1.2) et leurs valeurs sont légèrement supérieures par rapport à l'adsorption du vert de diamant B. Les résultats de ces modèles sont représentés dans le (Tableau VI.1.a).

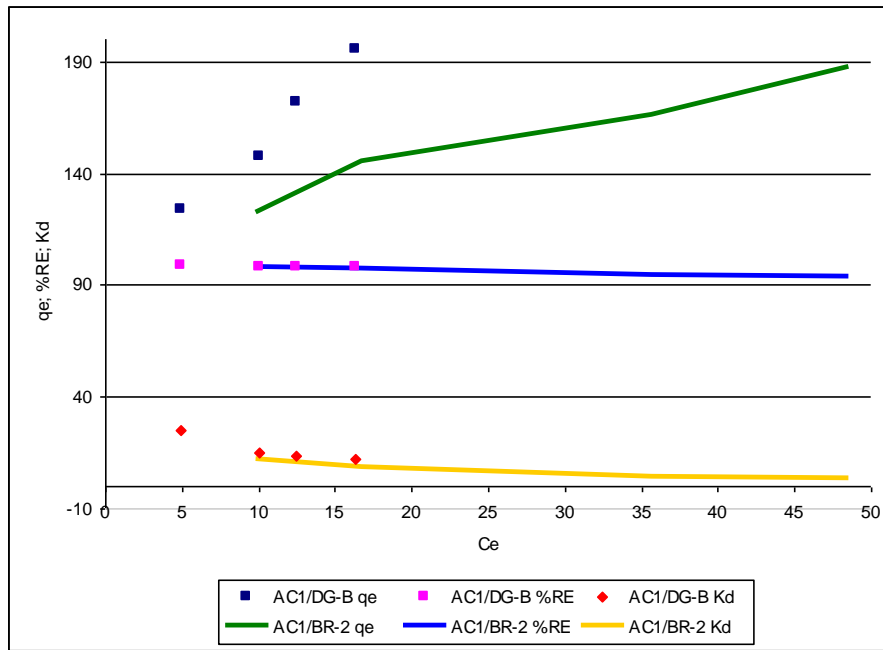


Figure VI.1 : Evolution de  $q_{e(Exp)}$ ,  $R_E$ ,  $K_d$  en fonction de  $C_e$  des isothermes d'adsorption du DG-B ; BR-2 cas du AC-1

Tableau VI.1.a : Constantes des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir*

Paramètres	Type	$R^2$	$b$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$\chi^2$	SSE	RMSE	APE
Adsorption du vert de diamant B en absence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par $H_3PO_4$ ) dans un système simple								
$C_e/q_e = 2.44E-02 + 3.78E-03 * C_e$	Linéaire I	<b>0,95</b>	0,1547	264,1	0,0008	0	0,005	5,28
$1/q_e = 4.29E-03 + 1.94E-02 * (1/C_e)$	Linéaire II	<b>0,90</b>	0,2209	233,16	7,7 E-05	4,66 E-07	0,0005	4,439
$q_e = 235.65 - 4.62 * (q_e/C_e)$	Linéaire III	0,77	0,2163	235,65	3,92	666,89	18,26	6,25
$q_e/C_e = 43.03 - 0.16 * q_e$	Linéaire IV	0,77	0,1665	258,30	1,35	24,03	3,46	13,46
$q_e = \frac{43.352 * C_e}{1 + 0.169 * C_e}$	Non-Linéaire	0,898	0,1696	255,50	1,94	301,43	12,27	5,03
Adsorption du rouge basique 2 en absence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par $H_3PO_4$ ) dans un système simple								
$C_e/q_e = 3.68E-02 + 4.7E-03 * C_e$	Linéaire I	<b>0,992</b>	0,1278	212,62	0,0007	0,0001	0,009	2,86
$1/q_e = 4.88E-03 + 3.26E-02 * (1/C_e)$	Linéaire II	<b>0,976</b>	0,1498	204,94	0,00002	1,06 E-07	0,0002	2,27
$q_e = 206.09 - 6.8 * (q_e/C_e)$	Linéaire III	<b>0,941</b>	0,147	206,09	0,78	137,76	8,3	2,82
$q_e/C_e = 28.95 - 0.14 * q_e$	Linéaire IV	<b>0,941</b>	0,1383	209,25	0,59	2,8	1,18	14,16
$q_e = \frac{29.38 * C_e}{1 + 0.14 * C_e}$	Non-Linéaire	<b>0,958</b>	0,141	207,98	0,56	98,67	7,02	2,39



### **VI.1.3. Modèle d'isotherme linéaire de Langmuir étendu (LLE) appliqué pour l'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1»charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)**

En variant des concentrations initiales du vert de diamant B de 500 à 800 mg/L tout en maintenant fixe à chaque fois la concentration du rouge basique 2.

*Notation* : composant (1) vert de diamant B (DG-B) et composant (2) rouge basique 2 (BR-2)

Les résultats sont reportés dans les (Tableaux VI.1.3.a et VI.1.3.b).

\*  $C_{0(BR-2)}=500$  mg/L, les quatre modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir étendu* pour le composant (1) sont favorables, leurs coefficients de déterminations sont significatifs et leurs fonctions d'erreurs sont faibles. Les constantes d'équilibre de *Langmuir* des modèles liées au composant (1) sont positives et ceux du composant (2) ont été trouvées aussi positifs, mais seulement dans le modèle type-II et IV.

Toutes les capacités maximales d'adsorption du DG-B sont comprises entre 240 mg/g et 312 mg/g et qui sont supérieures à celles obtenues pour le composant (2). Les modèles de ce dernier possèdent des fonctions d'erreurs faibles et leurs coefficients de déterminations sont très importants, mais les constantes de *Langmuir* ont été négatives pour le DG-B et la BR-2.

\*  $C_{0(BR-2)}=600$  mg/L, les quatre modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir étendu* pour le composant (1) sont très favorables parce que leurs coefficients de déterminations sont proches à l'unité et les valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles. Toutes les constantes d'équilibre de *Langmuir* liées aux modèles du DG-B sont positives alors que pour le composant (2), elles sont faibles et positives uniquement dans le modèle type-II et IV. Les capacités maximales d'adsorption du DG-B sont supérieures à celles de la BR-2. Cette remarque est identique au cas où la  $C_{0(BR-2)}=500$  mg/L. Les modèles relatifs au composant (2) présentent des énergies d'adsorption négatives pour le constituant (1) et (2), un coefficient de détermination  $> 0,8$ , et un modèle type-IV présente des fonctions d'erreur légèrement supérieures aux autres.

\*  $C_{0(BR-2)}=700$  mg/L, les quatre modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir étendu* pour le composant (1) sont favorables avec un avantage pour le type-I et II, la constante de *Langmuir* obtenue à partir du modèle type-IV est la plus importante avec un coefficient de détermination

et une capacité maximale d'adsorption faibles par rapport aux autres. Toutes les constantes de *Langmuir* du BR-2 sont négatives.

Les capacités maximales d'adsorption du composant (2) sont faibles par rapport au composant (1), ses constantes de *Langmuir* sont négatives et celles du DG-B ont été trouvées positives uniquement dans le modèle type-II et IV et sont égales à 0,0028 et 0,025 L/mg respectivement. Le coefficient de détermination du modèle type-II est le plus important il tend vers l'unité.

\*  $C_{0(BR-2)} = 800$  mg/L, les quatre modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir étendu* pour le composant (1) sont aussi valides suite à leurs coefficients de détermination importants et à leurs faibles erreurs. Les constantes de *Langmuir* du DG-B obtenues pour différents modèles sont positives en parallèle l'affinité relatif au BR-2 est aussi positive uniquement dans le modèle type-II.

La moyenne des capacités maximales d'adsorption du composant (2) est de l'ordre de 188 mg/g, les coefficients de déterminations sont presque égaux à l'unité, la seule constante d'équilibre de *Langmuir* positive est liée au modèle type-IV pour le DG-B, mais elle est faible.

\* Les résultats du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir étendu* (LLE) appliqué pour l'adsorption du DG-B en présence de BR-2 (charbon actif activé par  $H_3PO_4$ ) montrent qu'il existe des compétitions entre le DG-B - BR-2 pour les modèles liés au composant (1) DG-B dotées par différentes énergies d'adsorption positives, l'affinité du DG-B est plus grande que la BR-2, ceci est le résultat de fixation de la concentration initiale de BR-2 entre 500-800 mg/L.

Les capacités d'adsorption ont diminué pour les deux colorants après l'adsorption en systèmes binaires, indiquant le comportement antagonique entre les colorants.

Tableau VI.1.3.a : Adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

$C_{0(DG-B)}=500 ; 600 ; 700 ; 800$ $C_{0(BR-2)}=500 \text{ mg/L}$		$q_{m1}$	$b_1$	$b_2$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
II	$\frac{C_{e1}}{q_{e1}} = 3.95E-03 * C_{e1} + 4.38E-02$	252,93	<b>0,0919</b>	<b>0,0011</b>	<b>0,992</b>	0,00	0,00	2,49	0,00
IV	$q_{e1}/C_{e1} = 23.48 - 9.41E-02 * q_{e1}$	311,39	<b>0,075</b>	<b>0,023</b>	<b>0,928</b>	0,96	0,19	6,34	1,84
$C_{0(DG-B)}=500 ; 600 ; 700 ; 800$ $C_{0(BR-2)}=600 \text{ mg/L}$		$q_{m1}$	$b_1$	$b_2$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
II	$\frac{C_{e1}}{q_{e1}} = 4.706E-02 + 4.36E-03 * C_{e1}$	229,29	<b>0,0937</b>	<b>0,00036</b>	<b>0,998</b>	0,00	0,00	1,35	0,00
IV	$q_{e1}/C_{e1} = 21.97 - 9.71E-02 * q_{e1}$	235,75	<b>0,093</b>	<b>0,004</b>	<b>0,984</b>	0,43	0,07	4,77	0,37

Tableau VI.1.3.b : Adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

$C_{0(DG-B)}=500 ; 600 ; 700 ; 800$ $C_{0(BR-2)}=800 \text{ mg/L}$		$q_{m1}$	$b_1$	$b_2$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
II	$\frac{C_{e1}}{q_{e1}} = 5.93E-02 + 4.75E-03 * C_{e1}$	210,19	<b>0,0878</b>	<b>0,0040</b>	<b>0,990</b>	0,01	0,00	2,83	0,00

#### **VI.1.4. Modèle d'isotherme linéaire de Langmuir étendu appliqué (LLE) pour l'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)**

Le domaine de concentration initiale du BR-2 composant (1) est compris entre 500 et 800 mg/L par contre la concentration initiale du DG-B composant (2) est maintenue fixe.

\*  $C_{0(DG-B)}=500$  mg/L, les quatre modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir étendu* pour le composant (1) sont très favorables parce que leurs coefficients de déterminations tendent vers l'unité, leurs fonctions d'erreurs sont négligeables, toutes les constantes d'équilibre de *Langmuir* sont positives et presque égales, celles du DG-B sont tous négatives et la moyenne de la capacité maximale d'adsorption est de 235 mg/g.

La capacité maximale d'adsorption obtenue à partir des modèles du composant (2) est inférieure à celle de la BR-2, les constantes de *Langmuir* pour le BR-2 et DG-B sont toutes négatives, les coefficients de déterminations sont significatifs et les fonctions d'erreurs sont faibles.

\*  $C_{0(DG-B)}=600$  mg/L, les quatre modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir étendu* pour le composant (1) possèdent des coefficients de déterminations très significatives qui sont très proche de 1, les valeurs des fonctions d'erreurs sont négligeables, la capacité maximale d'adsorption obtenue du modèle type-IV est faible par rapport aux autres modèles, toutes les constantes de *Langmuir* des modèles de la BR-2 sont positives et presque égales, par contre celles du DG-B sont tous négatives.

Les modèles du composant (2) présentent des fonctions d'erreurs faibles et des coefficients de détermination significatifs, les capacités maximales d'adsorption sont plus que deux fois moins par rapport à celles du composant (1). La constante d'équilibre de *Langmuir* du BR-2 obtenue du modèle type-IV est dix fois supérieure à celle obtenue du modèle type-II, en parallèle celles trouvées à partir du modèles types-I et III sont négatives, les énergies d'adsorption du DG-B ont été trouvées toutes négatives.

\*Pour  $C_{0(DG-B)}=700$  mg/L, les coefficients de détermination obtenus à partir des modèles d'isotherme linéaires type-I et II pour le composant (1) sont supérieurs à ceux des modèles types-III et IV, ils sont égales à 0,93 et 0,932 respectivement. Les valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles, les constantes de *Langmuir* pour le composant (1) sont toutes positives

et presque égales, elles sont entre 0,025-0,028 L/mg. En revanche, celles du DG-B sont positives uniquement dans le modèle type-II ou elle est égale à 0,00164 L/mg.

Les coefficients de détermination obtenus à partir du modèle types-III et IV pour le composant (2) sont égaux et celui du modèle type-II, le coefficient est égal à l'unité. Les valeurs des fonctions d'erreurs sont toutes négligeables, le modèle type-IV présente une constante de *Langmuir* du BR-2 nulle, par contre, elle est négative pour les autres cas.

\*  $C_{0(DG-B)}=800$  mg/L, les modèles de types-I et II pour les cas du composant (1) sont très favorables par rapport aux modèles types-III et IV, les fonctions d'erreurs sont faibles, les constantes d'équilibres de *Langmuir* pour le composant (1) sont toutes positives leurs valeurs s'étalent entre 0,019-0,025 L/mg. En parallèle, les constantes du DG-B sont toutes négatives.

Les modèles du composant (2) présentent de faibles erreurs et des coefficients de détermination significatifs, des capacités maximales d'adsorption obtenues des modèles types-II ; III et IV identiques, la plus grande valeur obtenue est égale à 279,83 mg/g correspondante au modèle type-I. L'énergie d'adsorption du DG-B obtenue du modèle type-I est de 0,0193 L/mg, tandis qu'elle est très faible égale à 0,000093 L/mg pour la BR-2 obtenue du modèle type-IV.

À des concentrations initiales fixes du DG-B allant de 500 à 800 mg/L, les résultats du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir étendu* (LLE) appliqué pour l'adsorption de BR-2 en présence du DG-B (charbon actif activé par  $H_3PO_4$ ) sont :

Existence d'une compétition entre BR-2- DG-B pour les modèles liés au composant (1) BR-2 justifiés par différentes énergies d'adsorption positives, l'affinité de BR-2 est plus grande que le DG-B. Les capacités d'adsorption du (AC-1) charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le  $H_3PO_4$ ) augmentent pour la BR-2 dans le mélange binaire par rapport au système simple de colorant dû à l'effet synergique entre les colorants (effet synergétique). Les capacités d'adsorption ont diminué pour le DG-B après l'adsorption dans les systèmes binaires, indiquant le comportement antagonique.

**Tableau VI.1.4. : Adsorption du BR-2 en présence du DG-B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le  $H_3PO_4$ )**

$C_{0(BR-2)}=500 ; 600 ; 700 ; 800$ $C_{0(DG-B)}=700$ mg/L		$q_{m1}$	$b_1$	$b_2$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
II	$\frac{C_{e1}}{q_{e1}} = 3.491E-03 * C_{e1} + 0.152$	286,44	<b>0,02507</b>	<b>0,00164</b>	<b>0,932</b>	0,02	0,00	4,39	0,00

### **VI.1.5. Modèle d'isotherme non-linéaire de Langmuir étendu (NLLE) appliqué pour l'adsorption vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)**

En faisant varier les concentrations initiales du DG-B composant (1) entre 500 et 800 mg/L tout en fixant celle du BR-2 composant (2) à chaque fois.

Les résultats sont reportés dans le (Tableau VI.1.5.a).

\*  $C_{0(\text{BR-2})}=500$  mg/L, le mélange DG-B - BR-2 à partir du modèle du composant (1) présente une compétition parce que leurs énergies d'adsorption sont égales à 0,086 et 0,012 L/mg respectivement. La constante de *Langmuir* relative au DG-B est supérieure à celle du BR-2, la capacité maximale d'adsorption obtenue dans ce cas est égale à 276,31 mg/g. Les valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles à l'exception du *SSE*, cependant le composant (2) présente de faibles erreurs, les coefficients de détermination pour les deux cas sont importants et presque égaux, les constantes de *Langmuir* pour le DG-B et BR-2 sont négatives.

\*  $C_{0(\text{BR-2})}=600$  mg/L, le modèle du composant (1) présente des coefficients de détermination et des capacités maximales d'adsorption très importants de 0,992 et 242,17 mg/g respectivement, les valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles, les constantes de *Langmuir* DG-B - BR-2 sont égales à 0,0902 et 0,0056 L/mg respectivement, cela signifie qu'il y a une compétition entre les deux colorants dans le cas du modèle du composant (1). La capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle du composant (2) est égale à 147,79 mg/g, les fonctions d'erreurs sont faibles et la constante de *Langmuir* du DG-B et du BR-2 est négative.

\*  $C_{0(\text{BR-2})}=700$  mg/L, les coefficients de détermination des deux modèles sont très proches et significatifs, la fonction d'erreur *SSE* du 1<sup>er</sup> modèle relative au composant (1) est supérieure à celle du composant (2) et toutes les autres fonctions sont négligeables.

La constante d'équilibre de *Langmuir* du composant (1) obtenue à partir du 1<sup>er</sup> modèle est positive égale à 0,088 L/mg et pour la BR-2 elle est négative. L'énergie d'adsorption calculée pour le modèle du composant (2) est égale à 0,026 L/mg pour le DG-B. Les capacités maximales d'adsorptions sont égales à 156,77 et 138,3 mg/g respectivement pour les deux modèles partiels.

\*  $C_{0(BR-2)}=800$  mg/L, le 1<sup>er</sup> modèle relatif au composant (1) et aussi le 2<sup>ème</sup> relatif au composant (2) possèdent des constantes d'équilibre de *Langmuir* positives, cela dit qu'il y a une compétition entre DG-B - BR-2, les valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles à l'exception du *SSE* du 1<sup>er</sup> modèle, ce dernier possède un coefficient de détermination et une capacité maximale d'adsorption très significatifs par rapport au 2<sup>ème</sup> modèle du composant (2). Dans ce domaine de concentrations les résultats sont très acceptables.

Tableau VI.1.5.a: Paramètres du modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir étendu* appliqué pour l'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le  $H_3PO_4$ )

$C_{0(DG-B)}=500 ; 600 ; 700 ; 800$ $C_{0(BR-2)}=500$ mg/L				$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
$q_{e1} = \frac{23.769 * C_{e1}}{1 + 8.602E - 02 * C_{e1} + 1.23E - 02 * C_{e2}}$	$q_{m1}$	$b_1$	$b_2$	<b>0,976</b>	5,68	0,43	2,25	64,56
	276,31	<b>0,086</b>	<b>0,012</b>					
$C_{0(DG-B)}=500 ; 600 ; 700 ; 800$ $C_{0(BR-2)}=600$ mg/L				$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
$q_{e1} = \frac{21.85 * C_{e1}}{1 + 9.024E - 02 * C_{e1} + 5.59E - 03 * C_{e2}}$	$q_{m1}$	$b_1$	$b_2$	<b>0,992</b>	3,13	0,12	1,08	19,62
	242,17	<b>0,0902</b>	<b>0,0056</b>					
$C_{0(DG-B)}=500 ; 600 ; 700 ; 800$ $C_{0(BR-2)}=800$ mg/L				$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
$q_{e1} = \frac{110.32 * C_{e1}}{1 + 0.39 * C_{e1} + 0.45 * C_{e2}}$	$q_{m1}$	$b_1$	$b_2$	<b>0,973</b>	5,31	0,35	2,11	56,38
	277,78	<b>0,3971</b>	<b>0,4506</b>					
$q_{e2} = \frac{149.23 * C_{e2}}{1 + 3.62E - 02 * C_{e1} + 0.66 * C_{e2}}$	$q_{m2}$	$b_1'$	$b_2'$	<b>0,744</b>	1,16	0,01	0,37	2,69
	223,95	<b>0,0362</b>	<b>0,6664</b>					

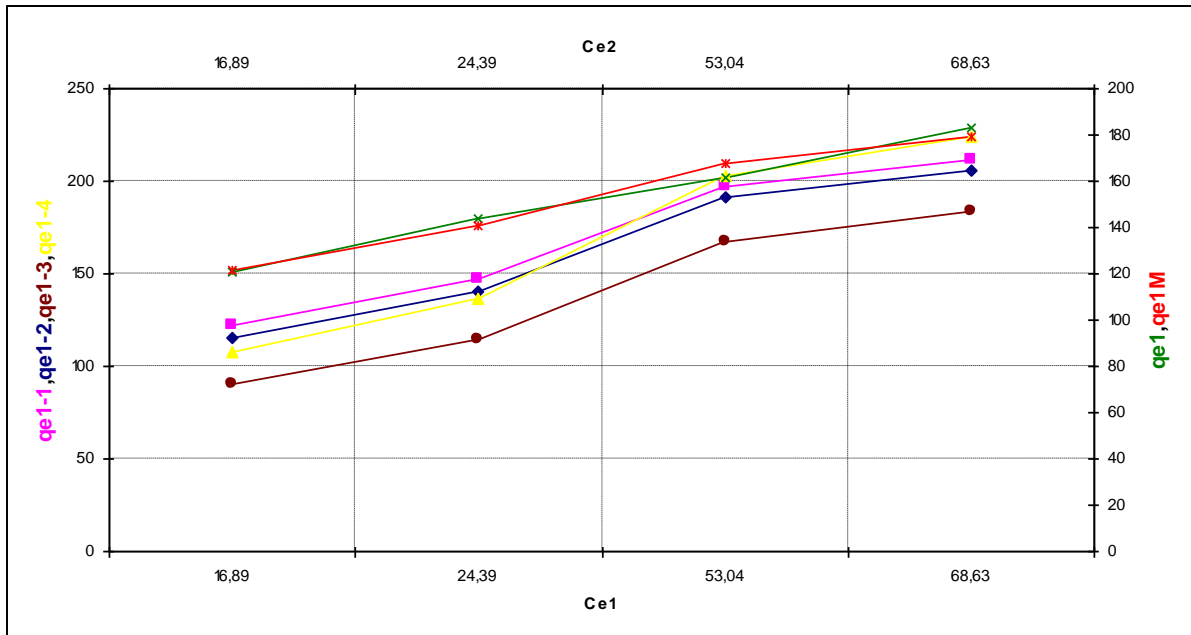


Figure VI.1.4 : Variation de  $q_{ei}$  DG-B + BR-2, cas du AC-1  
 $C_{0(DG-B)}=500 ; 600 ; 700 ; 800\text{mg/L}$ ;  $C_{0(BR-2)}=800\text{ mg/L}$   
 Modèle d'isotherme NLLÉ

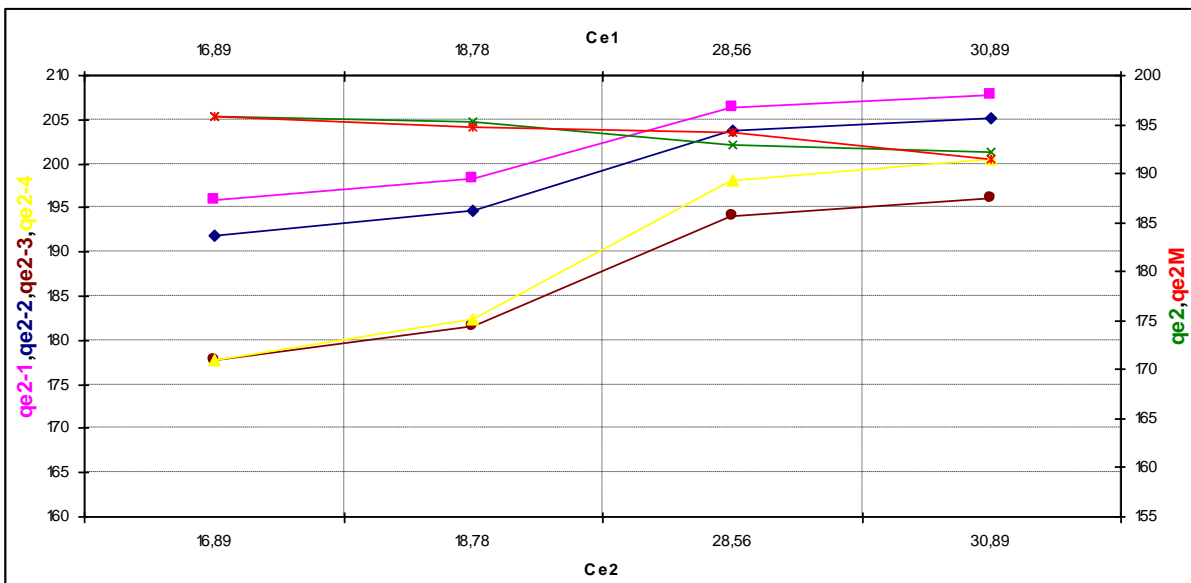


Figure VI.1.5 : Variation de  $q_{ei}$  BR-2+ DG-B, cas du AC-1  
 $C_{0(DG-B)}=500 ; 600 ; 700 ; 800\text{mg/L}$ ;  $C_{0(BR-2)}=800\text{ mg/L}$   
 Modèle d'isotherme NLLÉ



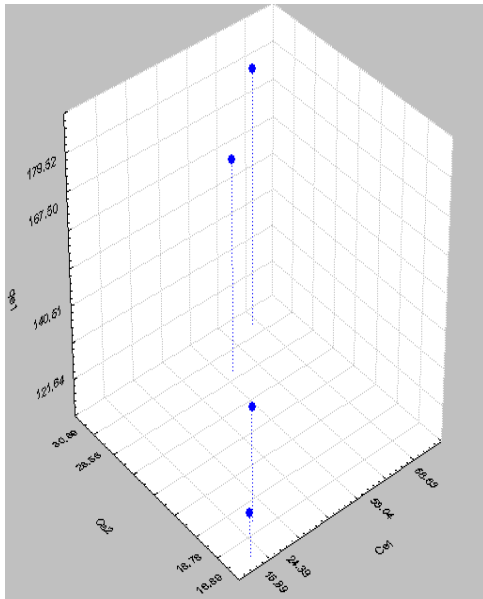


Figure VI.1.6 : Variation de  $q_{e-DG-B}$  Modèle NLLE-DG-B + BR-2, cas du AC-1  
 $C_{0(DG-B)}=500;600;700;800\text{mg/L}$   $C_{0(BR-2)}=800\text{ mg/L}$

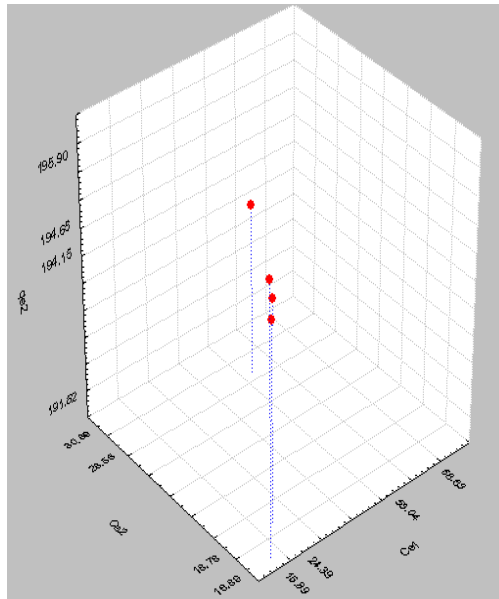


Figure VI.1.7 : Variation de  $q_{e-BR-2}$ /Modèle NLLE-DG-B + BR-2, cas du AC-1  
 $C_{0(DG-B)}=500;600;700;800\text{mg/L}$   $C_{0(BR-2)}=800\text{ mg/L}$

### VI.1.5.a. “2<sup>ème</sup> cas” Utilisation des paramètres du système simple pour déterminer les quantités de substances adsorbées dans le système binaire.

Tableau VI.1.5.b : Modèle d’isotherme non-linéaire de Langmuir étendu appliqué pour l’adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d’abricots (activé par le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )-utilisation des paramètres du système simple dans le système binaire

Expérimentales							
$C_{0(BR-2)}=500\text{ mg/L}$		$C_{0(BR-2)}=600\text{ mg/L}$		$C_{0(BR-2)}=700\text{ mg/L}$		$C_{0(BR-2)}=800\text{ mg/L}$	
$q_{e1(DG-B)}$	$q_{e2(BR-2)}$	$q_{e1(DG-B)}$	$q_{e2(BR-2)}$	$q_{e1(DG-B)}$	$q_{e2(BR-2)}$	$q_{e1(DG-B)}$	$q_{e2(BR-2)}$
122,57	123,17	122,03	147,47	121,16	168,47	120,78	195,78
145,78	121,25	145,39	143,78	142,24	165,11	143,9	195,31
169,58	119,95	167,06	140,97	162,98	162,47	161,74	192,86
191,52	119,05	188,27	137,78	184,95	154,22	182,84	192,28
Calculées							
114,315	58,506	115,95	66,82	91,28	105,17	117,12	79,38
122,345	73,641	104,63	95,62	113,55	98,02	135,71	70,82
124,792	78,810	119,85	92,32	128,36	90,69	163,84	59,79
145,319	69,143	128,19	90,53	113,71	106,36	174,93	53,36

-Pour des concentrations initiales de la BR-2 fixes allant de 500 à 700 mg/L de, le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir étendu* (NLLE) appliqué pour l'adsorption du DG-B en présence de BR-2 (charbon actif activé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), la solution mixte du DG-B - BR-2 présente une concurrence ou une compétition basée sur le modèle du composant (1).

- $C_{0(BR-2)} = 500$  mg/L, les capacités maximales d'adsorption du DG-B par le charbon actif (AC-1) à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) augmentent dans le mélange binaire par rapport au système simple dû à l'effet synergique entre les colorants, les capacités d'adsorption diminuent pour BR-2 après l'adsorption dans les systèmes binaires indiquant le comportement antagonique.

- $C_{0(BR-2)} = 600$  mg/L, les capacités maximales d'adsorption diminuent pour les deux colorants après l'adsorption dans les systèmes binaires, indiquant le comportement antagonique.

- $C_{0(BR-2)} = 700$  mg/L, les capacités maximales d'adsorption ont diminuées pour les deux colorants après l'adsorption dans les systèmes binaires, indiquant le comportement antagonique.

- $C_{0(BR-2)} = 800$  mg/L, le 1<sup>er</sup> modèle concernant le composant (1) DG-B de même, le 2<sup>eme</sup> modèle concernant le composant (2) BR-2 ont montrés des constantes d'équilibres de *Langmuir* positives, ce qui signifie qu'il y a une compétition énorme entre DG-B - BR-2.

Les capacités maximales d'adsorption des deux colorants dans le mélange binaire par les noyaux d'abricot ont augmentées par rapport au système simple dû à l'effet synergique entre les colorants.

### **VI.1.6. Modèle d'isotherme non-linéaire de Langmuir étendu (NLLE) appliqué à l'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)**

*Notation* : rouge basique 2 (BR-2) c'est le composant (1) ; vert de diamant B (DG-B) c'est le composant (2). Les résultats sont reportés dans le (Tableau VI.1.6.a)

\*Pour  $C_{0(DG-B)}=500$  mg/L, le 1<sup>er</sup> modèle du composant (1) possède un coefficient de détermination égal à l'unité, les valeurs de ces fonctions d'erreurs sont faibles et sa capacité maximale d'adsorption est de 230,09 mg/g. La constante de *Langmuir* relative au composant (1) est positive et égale à 0,0835 L/mg alors que celle du composant (2) est négative.

Le 2<sup>eme</sup> modèle NLLE pour le composant (2) a un coefficient de détermination significatif et des erreurs faibles mais avec une capacité maximale d'adsorption inférieure à celle obtenue par le 1<sup>er</sup> cas, elle est de 117,34 mg/g. La constante de *Langmuir* du composant (1) est positive égale à 0,0044 L/mg et pour le composant (2) elle est négative.

\*Pour  $C_{0(DG-B)}=600$  mg/L, le coefficient de détermination du 1<sup>er</sup> modèle relatif au composant (1) est très proche de l'unité, la capacité maximale d'adsorption est significative, la constante de *Langmuir* est positif uniquement dans le modèle du composant (1) elle est de 0,0293 L/mg alors qu'elle est négative pour le composant (2).

Le coefficient de détermination et la capacité maximale d'adsorption obtenus dans le 2<sup>eme</sup> modèle pour le composant (2) sont faibles par rapport au 1<sup>er</sup> cas, ils sont égales à 0,964 et 124,99 mg/g respectivement, la constante de *Langmuir* du composant (1) est égale à 0,0107 L/mg. Toutes les valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles.

\*Pour  $C_{0(DG-B)}=700$  mg/L, le 1<sup>er</sup> modèle du composant (1) possède une capacité maximale d'adsorption et un coefficient de détermination importants ainsi que le *SSE*, les autres fonctions d'erreurs sont faibles, la constante de *Langmuir* des composants (1) et (2) sont positives et égales à 0,0143 and 0,0440 L/mg respectivement. Le 2<sup>eme</sup> modèle du composant (2) a un coefficient de détermination de 0,778 avec des erreurs faibles. Les énergies d'adsorption du composant (1) et (2) sont positives et égales à 1,3859 et 9,9282 L/mg respectivement.

\*Pour  $C_{0(DG-B)}=800$  mg/L, toutes les fonctions d'erreurs des 2 modèles NLLE sont faibles, le coefficient de détermination du 1<sup>er</sup> modèle relatif au composant (1) est égal à l'unité. Sa capacité maximale d'adsorption est légèrement inférieure à celle obtenue par le 2<sup>ème</sup> modèle, le coefficient de détermination de ce dernier est égal à 0,925, les constantes de *Langmuir* relatives au BR-2 sont positives dans les deux modèles elles sont égales à 0,0175 et 0,0049 L/mg respectivement et l'énergie d'adsorption du composant (2) est négative dans les deux cas.

**Tableau VI.1.6.a : Modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir étendu* appliqué pour l'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le  $H_3PO_4$ )**

$C_{0(BR-2)}=500 ; 600 ; 700 ; 800$ $C_{0(DG-B)}=700$ mg/L				$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
$q_{e1} = \frac{12.72 * C_{e1}}{1 + 1.43E - 02 * C_{e1} + 0.044 * C_{e2}}$	$q_{m1}$	$b_1$	$b_2$	<b>0,961</b>	6,76	0,65	2,96	91,35
	891,02	<b>0,0143</b>	<b>0,0440</b>					
$q_{e2} = \frac{1799.19 * C_{e2}}{1 + 1.38 * C_{e1} + 9.93 * C_{e2}}$	$q_{m2}$	$b_1'$	$b_2'$	<b>0,778</b>	1,80	0,04	0,67	6,51
	181,22	<b>1,3859</b>	<b>9,9282</b>					

### VI.1.6.a. "2<sup>ème</sup> cas" Utilisation des paramètres du système simple pour la détermination des quantités de substance adsorbées dans le système binaire

**Tableau VI.1.6.b : Modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir étendu* appliqué pour l'adsorption du BR-2 en présence du DG-B par le «AC-1» -utilisation des paramètres du système simple dans le système binaire**

Expérimentales							
$C_{0(DG-B)}=500$ mg/L		$C_{0(DG-B)}=600$ mg/L		$C_{0(DG-B)}=700$ mg/L		$C_{0(DG-B)}=800$ mg/L	
$q_{e1(BR-2)}$	$q_{e2(DG-B)}$	$q_{e1(BR-2)}$	$q_{e2(DG-B)}$	$q_{e1(BR-2)}$	$q_{e2(DG-B)}$	$q_{e1(BR-2)}$	$q_{e2(DG-B)}$
121,83	122,78	118,81	143,01	118,04	165,27	117,97	196,03
145,29	121,86	141,53	142,47	138,47	161,68	139,03	195,81
167,64	121,42	163,41	138,33	160,45	158,73	162,5	195,11
188,31	120,12	185,18	133,34	182,67	158,66	182,31	194,53
Calculées							
86,68	89,53	78,76	131,11	70,89	146,27	107,72	89,84
95,53	94,02	91,38	119,79	81,82	139,55	128,35	72,40
113,96	81,84	88,02	130,85	84,41	139,20	129,07	74,50
125,86	77,49	84,22	139,68	93,08	129,49	141,34	64,50

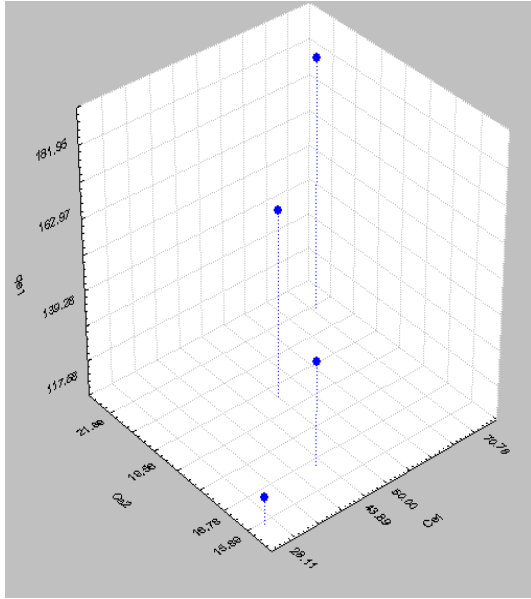


Figure VI.1.8 :  $q_{e-BR-2}$  /  
Modèle NLLE - BR-2+ DG-B, cas du AC-1  
 $C_{0(BR-2)}=500;600;700$  et  $800\text{mg/L}$   
 $C_{0(DG-B)}=800$  mg/L

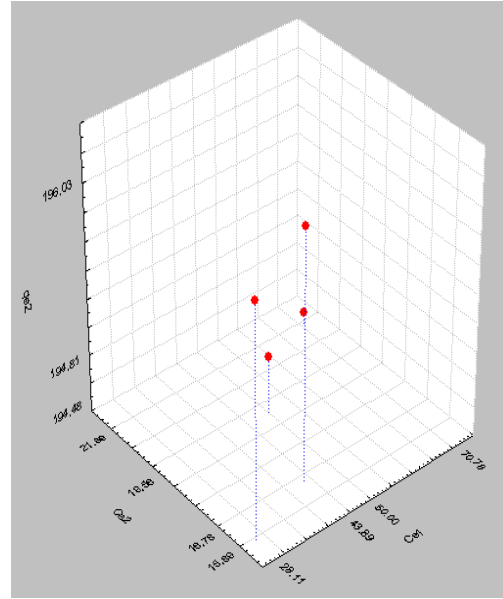


Figure VI.1.9 :  $q_{e-DG-B}$  /  
Modèle NLLE-BR-2+ DG-B , cas du AC-1  
 $C_{0(BR-2)}=500;600;700$  et  $800\text{mg/L}$   
 $C_{0(DG-B)}=800$  mg/L

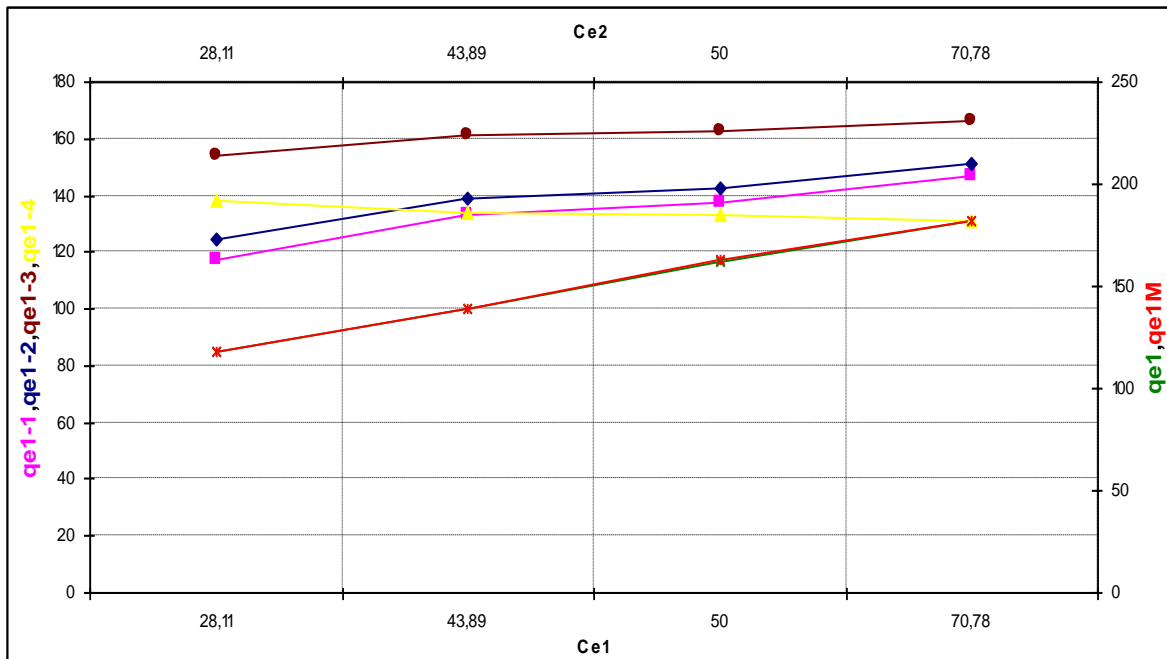


Figure VI.1.10 :  $q_{e-BR-2}$  /Modèle NLLE- BR-2+ DG-B, cas du AC-1  
 $C_{0(BR-2)}=500, 600, 700$  et  $800\text{mg/L}$ ;  $C_{0(DG-B)}=800$  mg/L

-À des concentrations initiales fixes du DG-B 500, 600 et 800 mg/L, le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir étendu* (NLLE) appliqué pour l'adsorption de BR-2 en présence du DG-B (charbon actif activé par  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) indique une compétition entre DG-B selon le modèle du composant (1) rouge basique 2 et (2) le vert de diamant B.

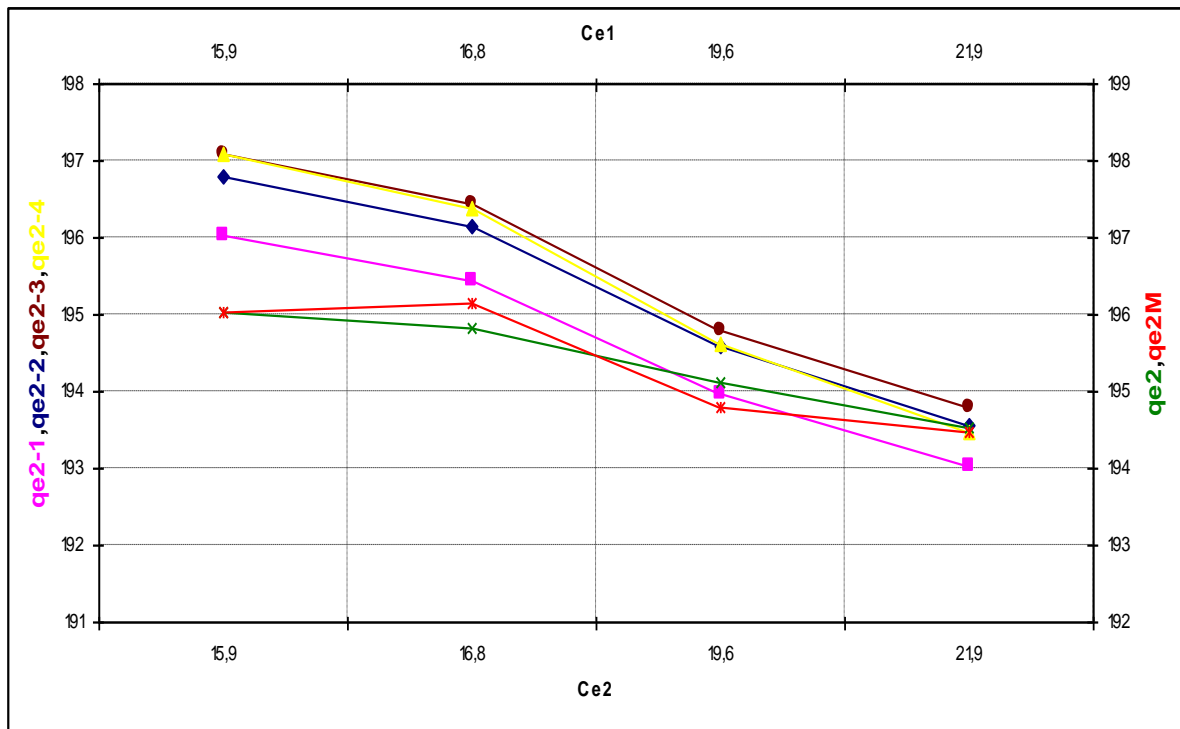


Figure VI.1.11 :  $q_{e-DG-B}$  /Modèle NLLE-BR-2+DG-B, cas du AC-1  
 $C_{0(BR-2)}=500, 600, 700$  et  $800$ mg/L;  $C_{0(DG-B)}=800$  mg/L

\* Pour  $C_{0(DG-B)} = 700$  mg/L ; Les constantes d'équilibre de *Langmuir* du composant (1) et pour le composant (2) sont positives et égales à 0,0143 et 0,0440 L/mg respectivement. Donc, ces modèles sont très favorables parce que le mélange BR-2- DG-B présente une compétition en se basant sur le modèle du composant (1) et (2).

\* Pour  $C_{0(DG-B)} = 500/600/700$  mg/L ; les capacités maximales d'adsorption du rouge basique 2 dans le mélange binaire par les noyaux d'abricot ont augmentées par rapport au système simple dû à l'effet synergique entre les colorants.

On remarque que Les capacités maximales d'adsorption du DG-B ont diminuées après l'adsorption dans les systèmes binaires indiquant le comportement antagonique.

\*Pour  $C_{0(DG-B)} = 800$  mg/L, les capacités maximales d'adsorption ont diminuées pour les deux colorants après l'adsorption dans les systèmes binaires, indiquant le comportement antagonique. Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir étendu* (NLLE) a montré de très bons résultats pour,  $C_{0(BR-2)} = 800$  mg/L et  $C_{0(DG-B)} = 700$  mg/L dus à l'affinité des deux colorants.

### VI.1.7. Conclusion

Les noyaux d'abricot transformés en charbon actif et par voie chimique en utilisant  $H_3PO_4$  ont été examinés afin de confirmer leurs utilisations comme adsorbants, pour cela divers modèles d'isothermes de *Langmuir* ont été appliqués dans un système simple pour l'adsorption du vert de diamant B ou du rouge basique 2 ont montrés :

Tous les modèles d'isotherme de *Langmuir* pour l'adsorption de BR-2 en absence du DG-B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots activé par  $H_3PO_4$  sont très favorables et présentent de bons résultats particulièrement les modèles linéaires types-I et II ainsi que le modèle d'isotherme non-linéaire. Leurs capacités maximales d'adsorption sont significatives et excèdent 200 mg/g, les valeurs des fonctions d'erreurs sont très faibles.

Les énergies et les capacités maximales d'adsorption du DG-B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots activé par  $H_3PO_4$  ont été trouvées plus importantes que celles de la BR-2. Donc les modèles d'isothermes de *Langmuir* sont appropriés pour décrire l'adsorption du DG-B et du BR-2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots activé par  $H_3PO_4$  dans le système simple.

Le modèle d'isotherme de *Langmuir étendu* a été étudié, la linéarisation du modèle en type-II; III et IV étaient réussis, en outre nous avons identifié les paramètres d'isotherme de multi-composant avec et sans l'utilisation des paramètres des modèles du système simples, des constantes d'équilibres de *Langmuir* pour le composant (1) et (2) aussi bien que les capacités maximales d'adsorption ont été calculées.

Pour déterminer et analyser si l'existence d'un colorant va affecter l'adsorption d'un autre colorant, les capacités d'adsorption de chaque colorant dans des solutions de mélanges ont été calculées. L'étude du système binaire a montré de très bons résultats concernant les modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir étendus* (NLLE) sans exclure quelques modèles linéaires (LLE) qui sont également valides.

L'étude du système binaire a montré de très bons résultats des modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir étendus* (NLLE) sans exclure quelques modèles isothermes linéaires (LLE) qui sont également valides.

En général, l'énergie d'adsorption obtenue dans le système binaire est faible comparativement au système simple ce qui confirme la concurrence et la compétition entre les colorants afin d'occuper les sites de surface libres.

## CHAPITRE VI.2

### Système Binaire-Modèle de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch

#### Adsorption du DG-B et du BR-2 par le charbon actif à base des noyaux d'abricots

##### VI.2.1. Isothermes d'adsorption linéaires et non-linéaires de Freundlich dans un système simple

###### VI.2.1.1. Isotherme d'adsorption du DG-B en absence du BR-2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dans un système simple

Les coefficients de détermination obtenus à partir des modèles d'isotherme non-linéaire et linéaire de *Freundlich* sont presque égaux, les valeurs des fonctions d'erreurs sont négligeables à l'exception du SSE du modèle d'isotherme non-linéaire, le modèle linéaire prévoit une énergie d'adsorption légèrement supérieure à celle obtenue dans le modèle non-linéaire, les valeurs d'intensités sont supérieures à 2 indiquant une bonne capacité d'adsorption pour les deux modèles, donc ces modèles sont favorables.

###### VI.2.1.2. Isotherme d'adsorption du BR-2 en absence du DG-B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dans un système simple

Le modèle non-linéaire de *Freundlich* possède une énergie d'adsorption légèrement supérieure à celle du modèle linéaire, les coefficients de détermination sont presque égaux, le modèle non-linéaire présente des valeurs de fonctions d'erreurs légèrement supérieures à celles du modèle linéaire mais dans les deux cas les erreurs sont très faibles, les intensités d'adsorption sont supérieurs à 2 ce qui indique une bonne capacité d'adsorption.

**Tableau VI.2.1 : Isothermes d'adsorption du DG-B et du BR-2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dans un système simple**

Isothermes d'adsorption du DG-B en absence du BR-2 par le «AC-1» dans un système simple									
Modèles de Freundlich	Type	$R^2$	$\frac{1}{n}$	$n$	$K_F$	$\chi^2$	SSE	RMSE	APE
$\ln(q_e) = 4.19 + 0.37 * \ln(C_e)$	Linéaire	0,948	0,376	2,657	66,18	0,001	0,006	0,055	0,64
$q_e = 62.58 * C_{eq}^{1/2.49}$	Non-linéaire	0,95	0,4	2,49	62,57	0,95	145,2	8,52	3,33
Isothermes d'adsorption du BR-2 en absence du DG-B par le «AC-1» dans un système simple									
$\ln(q_e) = 4.25 + 0.25 * \ln(C_e)$	Linéaire	0,979	0,249	4,004	70,15	0,0004	0,002	0,032	0,42
$q_e = 70.56 * C_{eq}^{1/4.035}$	Non-linéaire	0,978	0,248	4,035	70,56	0,33	52,72	5,13	2,18



## VI.2.2. Modèles d'isothermes non-linéaires de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch dans un système binaire

Le modèle du *Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)* qui est dérivé du modèle d'isotherme de *Freundlich* pour multi-constituant dans un système binaire a été analysé, trois cas ont été étudiés pour résoudre ce modèle qui sont comme suit :

1<sup>er</sup> cas : L'utilisation des paramètres du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* du système simple dans le modèle *SRS* du système binaire et par la suite la détermination du facteur de compétition et les différentes valeurs des fonctions d'erreurs.

2<sup>ème</sup> cas : L'utilisation des paramètres du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* du système simple dans le modèle *SRS* du système binaire et par la suite la détermination du facteur de compétition et les différentes valeurs des fonctions d'erreurs.

3<sup>ème</sup> cas : La détermination directe des paramètres du modèle d'isotherme non-linéaire *SRS* du système binaire sans faire recours aux modèles du système simple.

Pour un système binaire le modèle non-linéaire du *SRS* est :

$$q_{ei} = K_{Fi} * C_{ei} * (C_{ei} + a_{ij} * C_{ej})^{(1/n_i)-1} \quad \text{Équation (15)}$$

### VI.2.2.1. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dans un système binaire

*Notation* : composant (1) vert de diamant B (DG-B) et composant (2) rouge basique 2 (BR-2)

\* $C_{0(BR-2)} = 500$  mg/L : Les paramètres du modèle d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* (NLF) du système simple ont été utilisés, le modèle non-linéaire *SRS* pour le composant (1) et du composant (2) possèdent des coefficients de déterminations importants égaux à 0,945 et 0,932 respectivement. Les valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles à l'exception du *SSE*, le facteur de compétition du modèle (1) est 3 fois plus grand que celui du composant (2), ces valeurs sont 0,687 et 0,184 respectivement.

Les paramètres du modèle d'isotherme linéaire de *Freundlich* (LF) ont été utilisés, le modèle non-linéaire *SRS* des composants (1) et (2) sont favorables, leurs erreurs sont faibles à l'exception du *SSE*, leurs coefficients de déterminations et facteurs de compétitions pour le modèle du composant (2) sont presque similaires à ceux trouvés dans le 1<sup>er</sup> cas, le facteur de compétition du composant (1) est égale à 0,600

La détermination directe des paramètres du modèle non-linéaire de *SRS* du système binaire a montrée des coefficients de déterminations importants pour les composants (1) et (2), ils sont égales à 0,986 et 0,993 respectivement, leurs erreurs sont faibles. Le modèle (1) présente une capacité d'adsorption égale à 47,75 mg/g et son intensité est de 2,674 indiquant que le processus est favorable. Le facteur de compétition  $a_{12}$  est trouvé négatif. Le modèle (2) présente une énergie plus supérieure à celle du modèle (1), le facteur de compétition  $a_{21}$  est positif égal à 0,012 mais son intensité est trouvée négative.

\* $C_{0(BR-2)} = 600$  mg/L : L'utilisation des paramètres d'isotherme (NLF) du système simple dans le modèle *SRS* donne les résultats suivants : des coefficients de déterminations pour le modèle du composant (1) et (2) égaux à 0,922 et 0,927 respectivement, des erreurs du *SSE* sont importantes, un facteur de compétition  $a_{12}$  du modèle (1) égal à 0,832 et celui du modèle (2) égal à 0,202

L'utilisation des paramètres d'isotherme (LF) du système simple dans le modèle *SRS* a donné des coefficients de détermination et des erreurs presque similaires à ceux cités dans le cas précédent, le modèle (1) donne un facteur de compétition égal à 0,720 qui est supérieur à celui du modèle (2).

La détermination directe des paramètres du modèle *SRS* du système binaire donne des coefficients de détermination proche de l'unité, des erreurs faibles, une énergie d'adsorption du modèle (2) très supérieure à celle du modèle (1), une intensité d'adsorption du DG-B positive impliquant que le modèle est favorable mais avec un facteur de compétition négatif contrairement à la BR-2 qui possède un facteur  $a_{21}$  égal à 0,043

\*  $C_{0(BR-2)} = 700$  mg/L : Le facteur de compétition du DG-B (1,172) est supérieur à celui de la BR-2 (0,254) respectivement, le coefficient de détermination du modèle (2) est de 0,994 et pour le modèle (1) il est de 0,864. Ces résultats ont été obtenus en utilisant les paramètres du modèle non-linéaire de *Freundlich* du système simple dans le modèle *SRS* du système binaire.

L'utilisation des paramètres d'isotherme linéaire de *Freundlich* du système simple dans le modèle *SRS* donne les résultats suivants : une diminution légère du facteur de compétition relatif au DG-B et une augmentation légère pour le BR-2, ils sont égales à 1,0013 et 0,259 respectivement avec des coefficients de déterminations du modèle (1) et (2) égaux à 0,859 et 0,993 respectivement.

Les deux facteurs de compétitions ont été trouvés négatifs lors de la détermination directe des paramètres du modèle *SRS* du système binaire avec des coefficients de déterminations plus proche de l'unité et des fonctions d'erreurs faibles.

\*  $C_{0(BR-2)} = 800$  mg/L : Le coefficient de détermination relatif au modèle (2) est égal à l'unité, pour le modèle (1) il est égal à 0,956. Ce dernier possède un facteur de compétition de 2,792 et pour le modèle (2) il est négatif, ces résultats sont obtenus en utilisant les paramètres d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* du système simple dans le modèle *SRS* du système binaire.

Les mêmes résultats ont été obtenus concernant les coefficients de déterminations lors d'utilisation des paramètres d'isotherme non-linéaire de *Freundlich* du système simple dans le modèle *SRS* avec un facteur de compétition de la BR-2  $a_{21}$  négatif et celui du DG-B positif de 2,3495

La détermination directe des paramètres du modèle *SRS* dans le système binaire a montrée des coefficients de déterminations proches de l'unité, des facteurs de compétitions positifs et intensités d'adsorption négatives pour les deux modèles.

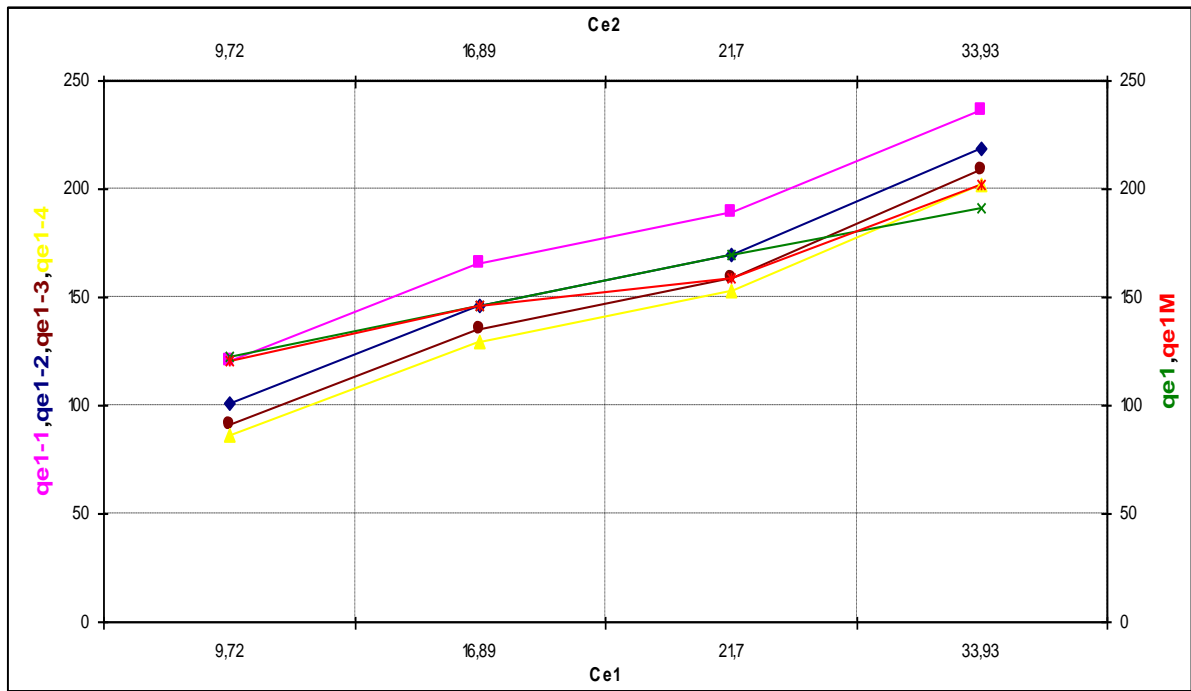


Figure VI.2.2.1.a : DG-B + BR-2, cas du AC-1

$$q_{e-DG-B} \text{ à } C_{0(BR-2)}=500 \text{ mg/L}; q_{e1} = 62.58 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.68 * C_{e2})^{(1/2.499)-1}$$

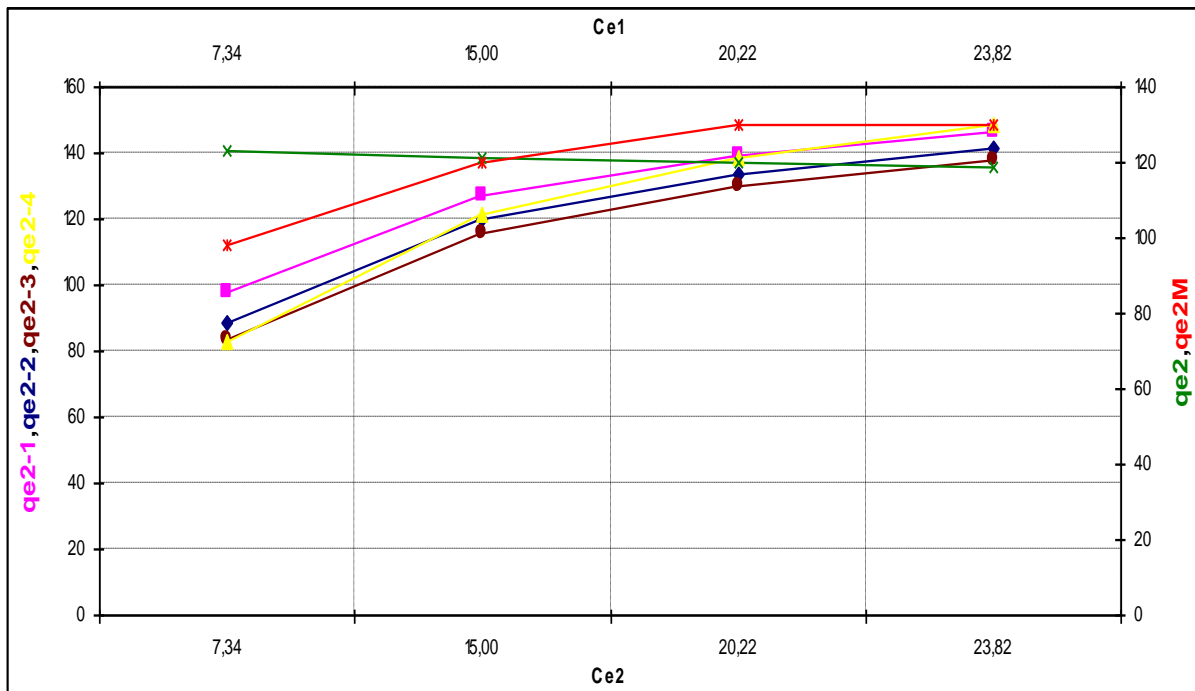


Figure VI.2.2.1.b: DG-B + BR-2, cas du AC-1

$$q_{e-BR-2} \text{ à } C_{0(BR-2)}=500 \text{ mg/L}; q_{e2} = 70.56 * C_{e2} * (C_{e2} + 0.18 * C_{e1})^{(1/4.039)-1}$$

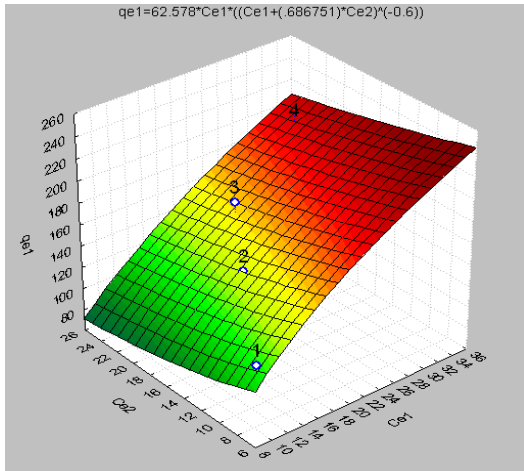


Figure VI.2.2.1.c: DG-B + BR-2, cas du AC-1  
 $q_{e-DG-B}$  Modèle SRS à  $C_{0(BR-2)}=500$  mg/L

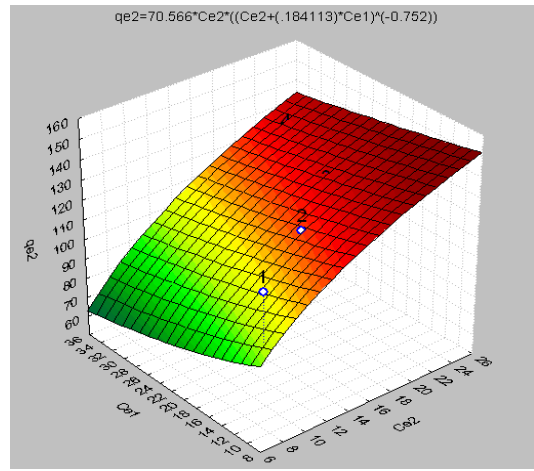


Figure VI.2.2.1.d: DG-B + BR-2, cas du AC-1  
 $q_{e-BR-2}$  Modèle SRS à  $C_{0(BR-2)}=500$  mg/L.

Tableau VI.2.2.1.a : Isothermes d'adsorption du DG-B en présence du BR-2 par le «AC-1» dans un système binaire- Modèle SRS.

$C_{0(DG-B)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(BR-2)}=500$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme non-linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 62.58 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.68 * C_{e2})^{(1/2.499)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	62,578	2,499	<b>0,687</b>	0,945	10,64	1,27	3,28	226,6
$q_{e2} = 70.56 * C_{e2} * (C_{e2} + 0.18 * C_{e1})^{(1/4.035)-1}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	70,566	4,035	<b>0,184</b>	0,932	20,56	8,06	9,73	845,2
$C_{0(DG-B)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(BR-2)}=500$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 66.17 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.6 * C_{e2})^{(1/2.657)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	66,186	2,657	<b>0,600</b>	0,946	9,32	1,00	2,89	173,5
$q_{e2} = 70.15 * C_{e2} * (C_{e2} + 0.18 * C_{e1})^{(1/4.005)-1}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	70,148	4,005	<b>0,184</b>	0,933	20,69	8,18	9,80	856,4
$C_{0(DG-B)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(BR-2)}=600$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme non-linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 62.58 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.83 * C_{e2})^{(1/2.499)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	62,578	2,499	<b>0,832</b>	0,922	15,12	3,15	4,73	457,4
$q_{e2} = 70.57 * C_{e2} * (C_{e2} + 0.2 * C_{e1})^{(1/4.035)-1}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	70,566	4,035	<b>0,202</b>	0,927	34,48	20,06	13,73	2378
$C_{0(DG-B)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(BR-2)}=600$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 66.19 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.72 * C_{e2})^{(1/2.657)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	66,186	2,657	<b>0,720</b>	0,921	13,31	2,46	4,60	354,5
$q_{e2} = 70.15 * C_{e2} * (C_{e2} + 0.2 * C_{e1})^{(1/4.005)-1}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	70,148	4,005	<b>0,205</b>	0,928	34,69	20,36	13,81	2407

Tableau VI.2.2.1.b : Isothermes d'adsorption du DG-B en présence du BR-2 par le «AC-1» dans un système binaire- Modèle SRS.

$C_{0(DG-B)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(BR-2)}=700$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme non-linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 62.58 * C_{e1} * (C_{e1} + 1.17 * C_{e2})^{(1/2.499)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	62,578	2,499	<b>1,172</b>	0,864	22,30	8,36	8,71	994,5
$q_{e2} = 70.56 * C_{e2} * (C_{e2} + 0.25 * C_{e1})^{(1/4.035)-1}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	70,566	4,035	<b>0,254</b>	0,994	30,27	11,12	11,45	1833
$C_{0(DG-B)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(BR-2)}=700$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 66.19 * C_{e1} * (C_{e1} + 1.001 * C_{e2})^{(1/2.657)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	66,186	2,657	<b>1,0013</b>	0,859	20,68	6,87	8,41	855
$q_{e2} = 70.15 * C_{e2} * (C_{e2} + 0.26 * C_{e1})^{(1/4.005)-1}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	70,148	4,005	<b>0,259</b>	0,993	30,46	11,25	11,53	1855
$C_{0(DG-B)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(BR-2)}=800$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme non-linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 62.58 * C_{e1} * (C_{e1} + 2.79 * C_{e2})^{(1/2.499)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	62,578	2,499	<b>2,792</b>	0,956	38,58	25,97	18,17	2976
$C_{0(DG-B)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(BR-2)}=800$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 66.19 * C_{e1} * (C_{e1} + 2.35 * C_{e2})^{(1/2.657)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	66,186	2,657	<b>2,3495</b>	0,957	35,76	21,53	16,92	2557

### VI.2.2.2. Isotherme d'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dans un système binaire

*Notation* : composant (1) rouge basique 2 (BR-2) et composant (2) vert de diamant B (DG-B)

$$*C_{0(DG-B)} = 500 \text{ mg/L} :$$

Les coefficients de déterminations relatifs au modèle (1) en utilisant les paramètres du modèle non-linéaire de *Freundlich* (NLF) dans le modèle *SRS* sont très importants par rapport au modèle (2), leurs valeurs sont de 0,988 et 0,798 respectivement. Ce dernier modèle possède un facteur de compétition  $a_{21}$  égal à 0,489 par contre, il est de 0,0142 pour le modèle (1). La valeur de la fonction d'erreur *APE* est moins de 6 % pour les deux cas.

Presque les mêmes résultats ont été obtenus en utilisant les paramètres du modèle linéaire de *Freundlich* (LF) dans le modèle *SRS*. Le facteur de compétition du modèle (2) est supérieur à celui du modèle (1), ils sont égales à 0,451 et 0,0151 respectivement. Les valeurs des coefficients de déterminations et les fonctions d'erreurs sont presque similaires à ceux du cas précédent.

La détermination directe des paramètres du modèle *SRS* a donnée de faibles valeurs de fonctions d'erreurs pour les modèles (1) et (2) avec des coefficients de déterminations importants et presque égaux, le facteur de compétition  $a_{12}$  du BR-2 est négatif et celui du DG-B est égal à 0,0033 et l'intensité d'adsorption de ce dernier colorant est égale à 3,0045 signifiant ainsi la validité de ce modèle.

$$*C_{0(DG-B)} = 600 \text{ mg/L} :$$

Le facteur de compétition du modèle (2) obtenu en utilisant les paramètres du modèle (NLF) dans le modèle *SRS* est très supérieur à celui du modèle (1), leurs valeurs sont 2,386 et 0,1888 respectivement, les coefficients de déterminations des deux modèles sont importants.

Les facteurs de compétitions suivant de 2,043 et 0,1916 relatifs aux modèles (2) et (1) respectivement ont été obtenus en utilisant les paramètres du modèle (LF) dans le modèle *SRS*

Les valeurs des fonctions d'erreurs du modèle non-linéaire *SRS* sont faibles, les modèles (1) et (2) possèdent des coefficients de déterminations significatifs égaux à 1 et 0,989 respectivement. Le facteur de compétition relatif au composant (1) BR-2 est positif et égal à 0,12478, en parallèle l'énergie d'adsorption est égale à 25,01 mg/g et l'intensité d'adsorption est de 1,9769 signifiant que le processus est modéré.

\*  $C_{0(DG-B)} = 700 \text{ mg/L}$  :

L'utilisation des paramètres du modèle (NLF) dans le modèle *SRS* révèle un facteur de compétition  $a_{21}$  de 2,275 pour le composant (2) dix fois supérieur à celui du composant (1) qui est de 0,2815. Les coefficients de déterminations du modèle (1) et (2) sont de 0,956 et 0,644 respectivement.

Les facteurs de compétition des composants (1) et (2) obtenus en utilisant les paramètres du modèle (LF) dans le modèle *SRS*, sont de 0,2852 et 1,928, par contre le coefficient de détermination du modèle (2) est faible par rapport à celui du modèle (1) qui est égal à 0,956

Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle non-linéaire *SRS* du modèle (2) est plus élevé que celui du modèle (1), ce dernier est valide parce que sa capacité d'adsorption est supérieur à 2, son facteur de compétition est égal à 2,2829 qui est supérieur à celui du modèle relatif au composant (2) et sa capacité d'adsorption du modèle (1) est de 128,17 mg/g.

\*  $C_{0(DG-B)} = 800 \text{ mg/L}$  :

Les coefficients de déterminations du modèle (1) et (2) obtenus en utilisant les paramètres du modèle (NLF) dans le modèle *SRS* sont égaux à 0,929 et 0,994 respectivement. En parallèle, les facteurs de compétitions sont de 0,7384 et 0,025 respectivement avec des fonctions d'erreurs faibles à l'exception du *SSE*.

L'application des paramètres du modèle (LF) dans le modèle *SRS* pour les modèles (1) et (2) donne des coefficients de détermination presque similaires au cas précédent et les facteurs de compétitions sont de 0,7480 et 0,015 respectivement.

Le modèle non-linéaire *SRS* du composant (1) est modéré parce que son intensité d'adsorption est égale à 1,6386, son facteur de compétition est négatif avec un coefficient de détermination et une capacité d'adsorption de 0,967 et 12,27 mg/g respectivement. Le modèle (2) montre qu'il n'y a pas de compétition parce que le facteur  $a_{21}$  est égal à zéro et son intensité d'adsorption est négative, donc ce modèle est invalide.



Tableau VI.2.2.2.a : Isothermes d'adsorption du BR-2 en présence du DG-B par le «AC-1» dans un système binaire- Modèle SRS

$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=500$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme non-linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 70.57 * C_{e1} * (C_{e1} + 1.41E-02 * C_{e2})^{(1/4.035)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
		70,566	4,035	<b>0,0142</b>	0,988	8,84	1,07	3,58
$q_{e2} = 62.58 * C_{e2} * (C_{e2} + 0.49 * C_{e1})^{(1/2.499)-1}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
		62,578	2,499	<b>0,489</b>	0,798	11,72	5,42	274,5
$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=500$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 70.15 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.01 * C_{e2})^{(1/4.005)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
		70,148	4,005	<b>0,0151</b>	0,988	8,63	1,03	3,51
$q_{e2} = 66.19 * C_{e2} * (C_{e2} + 0.45 * C_{e1})^{(1/2.657)-1}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
		66,186	2,657	<b>0,451</b>	0,759	10,68	1,98	5,05
$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=600$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme non-linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 70.57 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.19 * C_{e2})^{(1/4.035)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
		70,566	4,035	<b>0,1888</b>	0,979	18,09	4,34	7,83
$q_{e2} = 62.58 * C_{e2} * (C_{e2} + 2.38 * C_{e1})^{(1/2.499)-1}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
		62,578	2,499	<b>2,386</b>	0,968	37,36	20,66	16,61
$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=600$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 70.15 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.19 * C_{e2})^{(1/4.005)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
		70,148	4,005	<b>0,1916</b>	0,979	17,96	4,28	7,78
$q_{e2} = 66.18 * C_{e2} * (C_{e2} + 2.04 * C_{e1})^{(1/2.657)-1}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
		66,186	2,657	<b>2,043</b>	0,964	35,68	18,71	15,88
$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=600$ mg/L								
Détermination directe des paramètres du modèle SRS dans le système binaire								
$q_{e1} = 25.007 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.12 * C_{e2})^{(1/1.977)-1}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
		25,01	<b>1,9769</b>	<b>0,12478</b>	1,000	0,70	0,01	0,26

À une concentration initiale fixe de  $C_{0(DG-B)}=600$ mg/L; la détermination directe des paramètres des modèles d'isothermes non-linéaire du SRS a montré que les des facteurs de compétitions sont positifs avec une capacité d'adsorption modérée pour la BR-2 comparativement au DG-B. Les mêmes résultats ont été obtenus quand  $C_{0(DG-B)}=700$  mg/L avec une meilleur capacité d'adsorption.

à  $C_{0(DG-B)}=800$  mg/L, la BR-2 est plus concurrentielle que le DG-B.

**Tableau VI.2.2.2.b : Isothermes d'adsorption du BR-2 en présence du DG-B «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le  $H_3PO_4$ ) dans un système binaire- Modèle SRS**

$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=700$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme non-linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 70.57 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.28 * C_{e2})^{(1/4.033-1)}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	70,566	4,035	<b>0,2815</b>	0,956	12,87	2,15	5,55	331,3
$q_{e2} = 62.58 * C_{e2} * (C_{e2} + 2.27 * C_{e1})^{(1/2.499-1)}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	62,578	2,499	<b>2,275</b>	0,644	12,93	2,10	4,37	334,6
$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=700$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 70.15 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.28 * C_{e2})^{(1/4.003-1)}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	70,148	4,005	<b>0,2852</b>	0,956	12,72	2,10	5,48	323,7
$q_{e2} = 66.18 * C_{e2} * (C_{e2} + 1.93 * C_{e1})^{(1/2.657-1)}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	66,186	2,657	<b>1,928</b>	0,595	12,08	1,82	4,03	292
$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=700$ mg/L								
Détermination directe des paramètres du modèle SRS dans le système binaire								
$q_{e1} = 128.17 * C_{e1} * (C_{e1} + 2.28 * C_{e2})^{(1/3.607-1)}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	128,17	<b>3,6072</b>	<b>2,2829</b>	0,968	6,08	0,53	2,66	73,83
$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=800$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme non-linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 70.56 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.74 * C_{e2})^{(1/4.033-1)}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	70,566	4,035	<b>0,7384</b>	0,929	12,14	1,94	5,69	294,8
$q_{e2} = 62.58 * C_{e2} * (C_{e2} + 2.48E-02 * C_{e1})^{(1/2.499-1)}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	62,578	2,499	<b>0,025</b>	0,994	13,30	1,85	4,49	354
$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=800$ mg/L								
Utilisation des paramètres d'isotherme linéaire de Freundlich du système simple								
$q_{e1} = 70.15 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.75 * C_{e2})^{(1/4.003-1)}$	$K_{F1}$	$n_1$	$a_{12}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	70,148	4,005	<b>0,7480</b>	0,929	12,01	1,90	5,62	288,5
$q_{e2} = 66.18 * C_{e2} * (C_{e2} + 1.475E-02 * C_{e1})^{(1/2.657-1)}$	$K_{F2}$	$n_2$	$a_{21}$	$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
	66,186	2,657	<b>0,015</b>	0,997	13,09	1,79	4,38	342,9

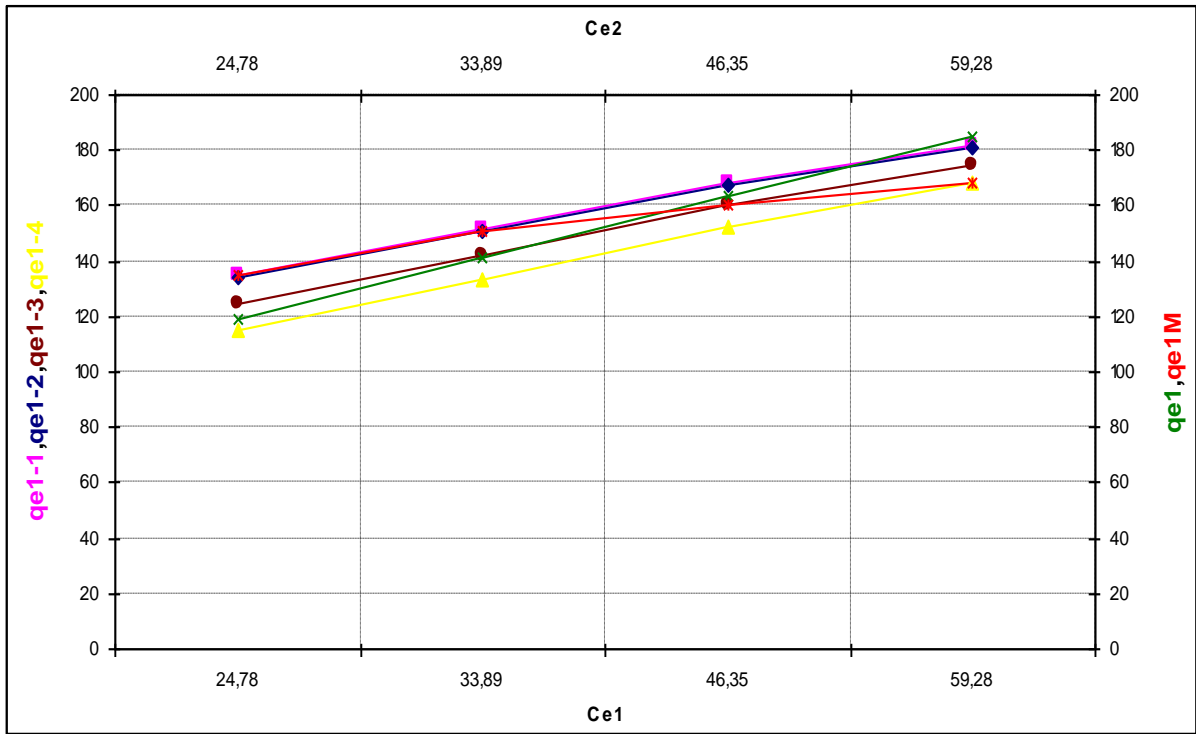


Figure VI.2.2.2.a : BR-2+ DG-B, cas du AC-1

$$q_{e-BR-2} \text{ à } C_{0(DG-B)}=600 \text{ mg/L}; q_{e1} = 70.57 * C_{e1} * (C_{e1} + 0.19 * C_{e2})^{(1/4.037-1)}$$

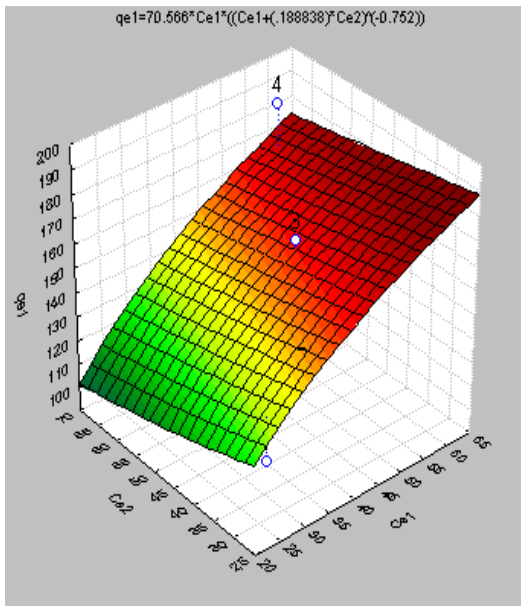


Figure VI.2.2.2.b : BR-2+DG-B,  
cas du AC-1  
 $q_{e-BR-2}$  Modèle SRS à  $C_{0(DG-B)}=600 \text{ mg/L}$

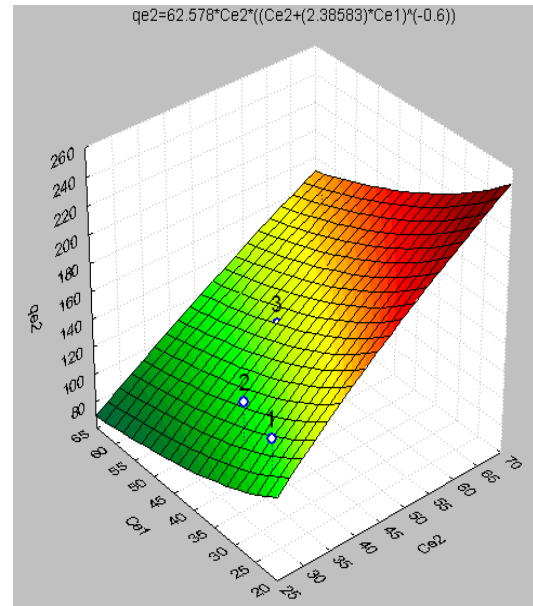


Figure VI.2.2.2.c : BR-2+DG-B,  
cas du AC-1  
 $q_{e-DG-B}$  Modèle SRS à  $C_{0(DG-B)}=600 \text{ mg/L}$

### VI.2.3. Modèle d'isotherme linéaire de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) dans un système binaire

Il est connu que l'adsorption est sujette à une compétition entre plusieurs espèces. Afin de tenir compte de cette compétitivité, de nombreux modèles modifiés de Freundlich ont été établis, on y trouve le modèle du *Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)*.

Le modèle SRS qui est dérivé du modèle d'isotherme de *Freundlich* pour multi-constituant a été étudié, afin de représenter l'isotherme d'adsorption compétitive dans système binaire, les formes linéaires du *Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS)* qui ont été étudiées sont comme suit :

$$\frac{C_{ei}}{C_{ej}} = \left( \frac{B_i}{C_{ej}} \right) - a_{ij} \quad \text{Équation (16)}$$

$$\text{Avec } B_i = \left( K_{Fi} * \frac{C_{ei}}{q_{ei}} \right)^{\frac{n_i}{n_i-1}} - a_{ij} \quad \text{Équation (17)}$$

$a_{ij}$  et  $a_{ji}$ , les coefficients de compétition obtenus en traçant  $\frac{C_{ei}}{C_{ej}}$  en fonction du rapport  $\left( \frac{B_i}{C_{ej}} \right)$ .

Nous avons également étudié la fonction suivante :

$$\frac{B_i}{C_{ej}} = fct \left( \frac{C_{ei}}{C_{ej}} \right) \quad \text{Équation (18)}$$

#### VI.2.3.1. Isotherme d'adsorption du vert de diamant B en présence du rouge basique 2 par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dans un système binaire

\*Pour  $C_{0(BR-2)} = 500$  mg/L : Les facteurs de compétitions obtenus à partir des fonctions

$\frac{C_{e1}}{C_{e2}} = fct \left( \frac{B_1}{C_{e2}} \right)$  et  $\frac{C_{e2}}{C_{e1}} = fct \left( \frac{B_2}{C_{e1}} \right)$  sont négatifs avec de faibles valeurs de fonctions d'erreurs et le

coefficient de détermination du 2<sup>ème</sup> modèle n'est pas significatif. Les mêmes résultats ont été

obtenus pour le cas du modèle  $\frac{B_i}{C_{ej}} = fct \left( \frac{C_{ei}}{C_{ej}} \right)$ . Donc aucune concurrence observée

\* Pour  $C_{0(BR-2)} = 600$  mg/L : Les valeurs des fonctions d'erreurs sont faibles. On note que les

coefficients de détermination des fonctions  $\frac{C_{e1}}{C_{e2}} = fct \left( \frac{B_1}{C_{e2}} \right)$  et  $\frac{B_1}{C_{e2}} = fct \left( \frac{C_{e1}}{C_{e2}} \right)$  sont similaires, mêmes

observation pour le cas des modèles  $\frac{C_{e2}}{C_{e1}} = fct\left(\frac{B_2}{C_{e1}}\right)$  et  $\frac{B_2}{C_{e1}} = fct\left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right)$ , la seule valeur positive du facteur de compétition concerne la fonction  $\frac{B_1}{C_{e2}} = fct\left(\frac{C_{e1}}{C_{e2}}\right)$  elle est égal à 0,0848. Donc, les modèles du composant (2) sont moins importants par rapport au composant (1).

\* Pour  $C_{0(BR-2)} = 700$  mg/L : Un facteur de compétition positif de 0,8126 est enregistré durant l'étude de  $\frac{B_2}{C_{e1}} = fct\left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right)$ , avec coefficient de détermination négligeable. Les modèles du composant (1) possèdent un coefficient de détermination égal à 0,996 et des erreurs très faibles.

\* Pour  $C_{0(BR-2)} = 800$  mg/L : Les modèles  $\frac{C_{e2}}{C_{e1}} = fct\left(\frac{B_2}{C_{e1}}\right)$  et  $\frac{B_2}{C_{e1}} = fct\left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right)$  présentent des facteurs de compétitions positifs de 0,2861 et 0,1462 respectivement. Leurs coefficients de déterminations tendent vers l'unité, en plus leurs erreurs sont faibles. Donc, ces modèles sont favorables. Cela dit que la BR-2 est plus concurrentielle que le DG-B. Par conséquent à de faibles concentrations initiales du  $C_{0(BR-2)}$ , le DG-B domine et devient plus compétitif.

**Tableau VI.2.3.1 : Isotherme d'adsorption du DG-B en présence du BR-2 par le «AC-1» dans un système binaire- Modèle linéaire SRS.**

$C_{0(DG-B)} = 500, 600, 700, 800$ et $C_{0(BR-2)} = 600$ mg/L						$C_{0(DG-B)} = 500, 600, 700, 800$ et $C_{0(BR-2)} = 700$ mg/L					
$\frac{B_1}{C_{e2}} = 1.67 * \left(\frac{C_{e1}}{C_{e2}}\right) + 8.48E - 02$						$\frac{B_2}{C_{e1}} = 0.57 * \left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right) + 0.81$					
$a_{12}$	<b>0,0848</b>	RMSE	0,14	APE	5,99	$a_{21}$	<b>0,8126</b>	RMSE	0,42	APE	15,09
$R^2$	0,870	$\chi^2$	0,03	SSE	0,04	$R^2$	0,171	$\chi^2$	0,22	SSE	0,35
$C_{0(DG-B)} = 500, 600, 700, 800$ et $C_{0(BR-2)} = 800$ mg/L											
$\frac{C_{e2}}{C_{e1}} = 1.982 * \left(\frac{B_2}{C_{e1}}\right) - 0.286$						$\frac{B_2}{C_{e1}} = 0.501 * \left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right) + 0.146$					
$a_{21}$	<b>0,2861</b>	RMSE	0,02	APE	2,27	$a_{21}$	<b>0,1462</b>	RMSE	0,01	APE	1,58
$R^2$	0,994	$\chi^2$	0,00	SSE	0,00	$R^2$	0,994	$\chi^2$	0,00	SSE	0,00

### VI.2.3.2. Isotherme d'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B par le «AC-1» charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) dans un système binaire

\* Pour  $C_{0(DG-B)} = 500$  mg/L : Les valeurs des fonctions d'erreurs obtenues sont faibles. On note que le coefficient de détermination du modèle  $\frac{C_{e1}}{C_{e2}} = fct\left(\frac{B_1}{C_{e2}}\right)$  et  $\frac{B_1}{C_{e2}} = fct\left(\frac{C_{e1}}{C_{e2}}\right)$  sont similaires et égales à 0,972 ; même observation pour le cas du modèle  $\frac{C_{e2}}{C_{e1}} = fct\left(\frac{B_2}{C_{e1}}\right)$  et  $\frac{B_2}{C_{e1}} = fct\left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right)$  a été constaté mais dans ce cas  $R^2$  est faible.

Tous les facteurs de compétitions sont positifs, les modèles relatifs au composant (1) BR-2 sont très favorables parce que leurs coefficients de déterminations sont très importants par rapport aux modèles du composant (2) DG-B. Les facteurs de compétition obtenus à partir du modèle  $\frac{C_{e1}}{C_{e2}} = fct\left(\frac{B_1}{C_{e2}}\right)$  et  $\frac{B_1}{C_{e2}} = fct\left(\frac{C_{e1}}{C_{e2}}\right)$  sont de 0,4287 et 0,3908 respectivement, ceux du composant (2) sont de l'ordre 0,1491 et 0,766 respectivement.

\* Pour  $C_{0(DG-B)} = 600$  mg/ L : Tous les facteurs de compétitions trouvés sont négatifs en plus les coefficients de déterminations sont très faibles. Donc, ces modèles ne sont pas favorables.

\* Pour  $C_{0(DG-B)} = 700$  mg/L : Les facteurs de compétitions qui sont trouvés à partir des modèles  $\frac{C_{e1}}{C_{e2}} = fct\left(\frac{B_1}{C_{e2}}\right)$ ,  $\frac{B_1}{C_{e2}} = fct\left(\frac{C_{e1}}{C_{e2}}\right)$  et  $\frac{B_2}{C_{e1}} = fct\left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right)$  sont égales à 0.590, 0,8651 et 3,151 respectivement, le coefficient de détermination relatif au modèle (2) est négligeable, ceux du modèle (1) sont faibles, donc ces modèles sont moins favorables.

\* Pour  $C_{0(DG-B)} = 800$  mg/L : Tous les modèles sont favorables surtout  $\frac{C_{e2}}{C_{e1}} = fct\left(\frac{B_2}{C_{e1}}\right)$  et  $\frac{B_2}{C_{e1}} = fct\left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right)$  car leurs coefficients de déterminations sont égaux à 0,944 et leurs facteurs de compétitions sont positifs égaux à 0,150 et 0,1281 respectivement. En parallèle, les facteurs de compétition du  $\frac{C_{e1}}{C_{e2}} = fct\left(\frac{B_1}{C_{e2}}\right)$  et du  $\frac{B_1}{C_{e2}} = fct\left(\frac{C_{e1}}{C_{e2}}\right)$  sont de l'ordre de 0,841 et 1,408 respectivement, leurs coefficients de détermination sont égaux à 0,762. Ainsi plus la concentration du 2<sup>ème</sup> colorant qui est maintenue fixe est significative plus il y aura une compétition.

Tableau VI.2.3.2 : Isotherme d'adsorption du BR-2 en présence du DG-B par le «AC-1» dans un système binaire- Modèle linéaire SRS.

$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=500$ mg/L						$n_1$	4,005	$n_2$	2,657		
						$K_{F1}$	70,148	$K_{F2}$	66,186		
$\frac{C_{e1}}{C_{e2}} = 1.23 * \left(\frac{B_1}{C_{e2}}\right) - 0.43$						$\frac{B_1}{C_{e2}} = 0.79 * \left(\frac{C_{e1}}{C_{e2}}\right) + 0.39$					
$a_{12}$	<b>0,4287</b>	RMSE	0,09	APE	3,72	$a_{12}$	<b>0,3908</b>	RMSE	0,08	APE	2,94
$R^2$	0,972	$\chi^2$	0,01	SSE	0,02	$R^2$	0,972	$\chi^2$	0,01	SSE	0,01
$\frac{C_{e2}}{C_{e1}} = 0.716 * \left(\frac{B_2}{C_{e1}}\right) - 0.149$						$\frac{B_2}{C_{e1}} = 0.415 * \left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right) + 0.766$					
$a_{21}$	<b>0,1491</b>	RMSE	0,14	APE	14,38	$a_{21}$	<b>0,766</b>	RMSE	0,11	APE	6,66
$R^2$	0,297	$\chi^2$	0,07	SSE	0,04	$R^2$	0,297	$\chi^2$	0,02	SSE	0,02
$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=700$ mg/L											
$\frac{C_{e1}}{C_{e2}} = 1.256 * \left(\frac{B_1}{C_{e2}}\right) - 0.59$						$\frac{B_1}{C_{e2}} = 0.349 * \left(\frac{C_{e1}}{C_{e2}}\right) + 0.865$					
$a_{12}$	<b>0,590</b>	RMSE	0,13	APE	9,33	$a_{12}$	<b>0,8651</b>	RMSE	0,07	APE	3,51
$R^2$	0,438	$\chi^2$	0,04	SSE	0,03	$R^2$	0,438	$\chi^2$	0,01	SSE	0,01
$\frac{B_2}{C_{e1}} = -6.86E - 02 * \left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right) + 3.151$						$a_{21}$	<b>3,151</b>	RMSE	0,29	APE	5,43
						$R^2$	0,003	$\chi^2$	0,06	SSE	0,17
$C_{0(BR-2)}=500, 600, 700, 800$ et $C_{0(DG-B)}=800$ mg/L											
$\frac{C_{e1}}{C_{e2}} = 1.026 * \left(\frac{B_1}{C_{e2}}\right) - 0.841$						$\frac{B_1}{C_{e2}} = 0.742 * \left(\frac{C_{e1}}{C_{e2}}\right) + 1.41$					
$a_{12}$	<b>0,841</b>	RMSE	0,36	APE	9,61	$a_{12}$	<b>1,408</b>	RMSE	0,30	APE	5,14
$R^2$	0,762	$\chi^2$	0,10	SSE	0,26	$R^2$	0,762	$\chi^2$	0,06	SSE	0,19
$\frac{C_{e2}}{C_{e1}} = 1.351 * \left(\frac{B_2}{C_{e1}}\right) - 0.149$						$\frac{B_2}{C_{e1}} = 0.698 * \left(\frac{C_{e2}}{C_{e1}}\right) + 0.128$					
$a_{21}$	<b>0,150</b>	RMSE	0,03	APE	5,27	$a_{21}$	<b>0,1281</b>	RMSE	0,02	APE	3,50
$R^2$	0,944	$\chi^2$	0,01	SSE	0,002	$R^2$	0,944	$\chi^2$	0,003	SSE	0,001

#### VI.2.4. Conclusion

Nous avons examiné l'adsorption du DG-B et du BR-2 individuellement et ensemble en état combiné. Des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Freundlich* ont été appliqués pendant l'adsorption de la solution mono-aqueuse. Les résultats étaient satisfaisants basés sur les coefficients de détermination et l'analyse des erreurs, l'intensité et la capacité d'adsorption confirment que l'adsorption du DG-B et de la BR-2 par le charbon actif à base des noyaux d'abricots (AC-1) avec un avantage d'élimination de ce dernier colorant.

Pour le mélange, la capacité d'adsorption a été régie par l'équation linéaire et non-linéaire de *Sheindrof-Rebhun-Sheintuch (SRS)* qui est un modèle concurrentiel ou compétitif pour le système binaire dérivé de l'isotherme de *Freundlich*. Dans cette étude on ne c'est pas limité uniquement sur l'emploi et l'application des paramètres de la solution mono-aqueuse obtenus à partir du modèle d'isotherme de *Freundlich* du système simple pour résoudre les équations de *SRS* du système binaire comme indiqué dans les études précédentes ; mais nous les avons identifiées également dans le système binaire.

Les intensités ainsi que les énergies d'adsorption ont été déterminées pour diverse variation de domaine de concentrations initiales pour le composant (1) en fixant la concentration du composant (2). Nous avons conclu que les capacités d'adsorption obtenues à partir du modèle non linéaire de *SRS* dans le système binaire sont inférieures à celles obtenues à partir du système simple, cela signifie qu'une compétition s'est produite pour occuper les emplacements libres disponibles sur l'adsorbant.

Le modèle d'isotherme non-linéaire de *SRS* dans le système binaire qui a été appliqué pour l'adsorption du DG-B en présence des concentrations initiales fixes de BR-2 par le charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le  $H_3PO_4$ ) a révélé que le facteur de compétition du DG-B est supérieur à celui de la BR-2, ceci a été noté pendant l'utilisation des paramètres non-linéaires et linéaires de modèle d'isotherme de *Freundlich* du système simple. Pour les deux cas, le facteur de compétition du BR-2 comparativement au DG-B possède toujours la même valeur. Donc, le DG-B est plus concurrentiel (compétitif), les intensités d'adsorption sont au-delà de 2 signifiant que les capacités d'adsorption sont bonnes.

L'adsorption de la BR-2 en présence du DG-B à des concentrations initiales fixes du DG-B se situant dans la gamme 500-700 mg/L : le facteur de compétition de ce dernier est supérieur à celui de la BR-2 pendant l'exploitation des paramètres des modèles d'isothermes (*NLF*) et (*LF*) du système simple dans le modèle *SRS* du système binaire. Ces modèles sont favorables parce qu'ils présentent de bonnes capacités d'adsorption et leurs intensités d'adsorption sont également plus supérieurs à deux.



## CHAPITRE VI.3

### Système Binaire-Modèle non-linéaire de *Langmuir étendu*

#### Adsorption simple et compétitive d'orange acide 10 et du rouge acide 151 par un charbon actif préparé à base des pépins de raisin et par le charbon actif d'Aldrich

##### VI.3.1. Isotherme non-linéaire de *Langmuir* dans un système simple

L'adsorption d'AO-10 par GC-2 charbon actif à base des pépins de raisin activés par  $H_3PO_4$  dans un système simple en employant le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* (Figure VI.3.1) est favorable parce que son coefficient de détermination et sa capacité maximale d'adsorption sont de 0,959 et 174,39 mg/g respectivement. La constante d'équilibre est égale à 0,147 L/mg, les valeurs du paramètre d'équilibre incluses dans le domaine [0,017-0,064] signifient que le modèle est valide.

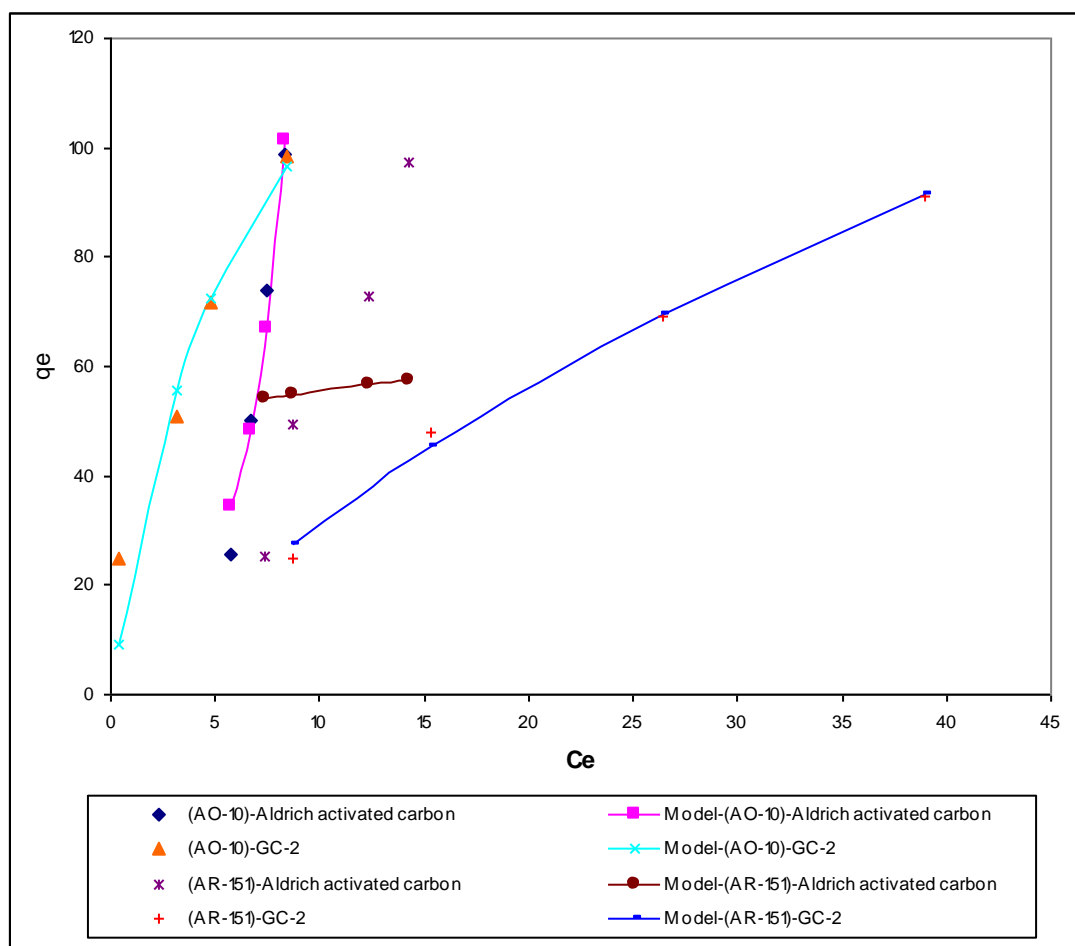
L'adsorption d'AR-151 par le même adsorbant montre que le coefficient de détermination de 0,994, une capacité maximale d'adsorption de 268,06 mg/g avec une énergie est de 0,013 L/mg, des fonctions d'erreurs faibles en plus les valeurs du facteur de séparation sont entre [0,16 - 0,42], montrent bien que le processus est favorable.

L'adsorption d'AO-10 et par le charbon actif d'Aldrich est invalide, tandis que l'adsorption de l'AR-151 par le même adsorbant est favorable car le modèle présente un  $R^2 = 0.964$  et une capacité de 61.359 mg/g avec une énergie égale à 1 L/mg.

De bons résultats ont été obtenus en utilisant le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* pour l'adsorption d'AO-10 et d'AR-151 dans le système simple par le GC-2 qui ont été activés par le  $H_3PO_4$ . L'énergie d'adsorption du 1<sup>er</sup> colorant est plus grande que le 2<sup>eme</sup>, la capacité maximale d'adsorption et le coefficient de détermination des modèles liés à ce dernier sont très grands et ses valeurs des fonctions erreurs sont très faibles.

**Tableau VI.3.1** : Modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir* pour l'adsorption d'orange acide 10 et du rouge acide 151 par le GC-2 et par le charbon actif d'Aldrich dans un système simple

Paramètres	Type	$R^2$	$b$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$\chi^2$	SSE	RMSE	APE
Modèles								
Adsorption d'orange acide 10 (AO-10) en absence du rouge acide 151 (AR-151) par le «GC-2» charbon actif issu des pépins de raisin activés par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>								
$q_e = \frac{25.705 * C_e}{1 + 0.147 * C_e}$	Non-linéaire	<b>0,959</b>	<b>0,147</b>	<b>174,39</b>	27,84	275,34	11,73	19
Adsorption du rouge acide 151 (AR-151) en absence d'orange acide 10 (AO-10) par le «GC-2» charbon actif issu des pépins de raisin activés par le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>								
$q_e = \frac{3.55 * C_e}{1 + 1.32E - 02 * C_e}$	Non-linéaire	<b>0,994</b>	<b>0,013</b>	<b>268,06</b>	0,44	14,89	2,73	4,38
Adsorption du rouge acide 151 (AR-151) en absence d'orange acide 10 (AO-10) par le charbon actif d'Aldrich								
$q_e = \frac{61.38 * C_e}{1 + 1.0003C_e}$	Non-linéaire	<b>0,964</b>	<b>1.0003</b>	<b>61.359</b>	48.35	2716.27	36.85	47.3



**Figure VI.3.1** : Modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir* dans un système simple pour l'adsorption du AO-10 et du AR-151, cas du GC-2 et cas du charbon actif d'Aldrich

### VI.3.2. Modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir étendu* (NLLE) dans un système binaire

#### VI.3.2.a. Adsorption d'orange acide 10 en présence du rouge acide 151 par le «GC-2» charbon actif préparé à base des pépins de raisin (activés par le $H_3PO_4$ )

*Notation* : composant (1) orange acide 10 (AO-10) ; composant (2) rouge acide 151 (AR-151)

Les équations et les différents paramètres des modèles sont reportés dans le (Tableau VI.3.2.a.1).

\* Pour  $C_{0(AO-10)} = 98,5 ; 199,26 ; 294,07 ; 405,19$  mg/L

et  $C_{0(AR-151)} = 105,67 ; 103,33 ; 102,02 ; 101$  mg/L

L'expérience a été réalisée sous différentes concentrations initiales des colorants, les coefficients de déterminations et les capacités maximales d'adsorption obtenus à partir du modèle relatif au composant (1) et (2) sont égaux à 0,976 ; 0,992 et 83,19 ; 21,14 mg/g respectivement, les erreurs sont faibles, l'AO-10 est plus compétitive parce que son affinité  $b_1$  obtenue à partir du modèle du composant (1) est égale à 0,024 L/mg, en revanche les énergies d'adsorption ont des valeurs négatives.

\* Pour  $C_{0(AO-10)} = 96,3 ; 200 ; 302,2 ; 406,67$  mg/L

et  $C_{0(AR-151)} = 198,98 ; 200,22 ; 202,22 ; 207,78$  mg/L

En se basant sur le modèle relatif au composant (2), on note qu'il n'y a pas de compétition parce que les constantes d'équilibres de *Langmuir*  $b_1'$  et  $b_2'$  obtenues sont négatives mais le modèle relatif au composant (1) révèle une affinité  $b_1$ , une capacité maximale d'adsorption et un coefficient de détermination de l'AO-10 de 0,074 L/mg, 34,05 mg/g et 1 respectivement.

\* Pour  $C_{0(AO-10)} = 101,48 ; 202,96 ; 304,44 ; 408,89$  mg/L

et  $C_{0(AR-151)} = 303,24 ; 301,11 ; 298,87 ; 298,24$  mg/L

Le modèle relatif au composant (2) est très favorable car son coefficient de détermination et sa capacité maximale d'adsorption sont les plus élevés, ils sont égaux à 0,979 et 55,97 mg/g respectivement. L'affinité  $b_1'$  de l'AO-10 qui est obtenue dans ce modèle est égale à 0.025 L/mg, en parallèle celle de l'AR-151 obtenue à partir du modèle du composant

(1)  $b_2$  est égale à 0,193 L/mg signifiant qu'il existe une compétition dans ce domaine de concentration

\* Pour  $C_{0(AO-10)}=98,52 ; 204,44 ; 296,3 ; 394,07$  mg/L

et  $C_{0(AR-151)}=406,67 ; 401,11 ; 403,33 ; 399,58$  mg/L

Les deux modèles sont valides avec un avantage pour le modèle relatif au composant (2) parce qu'il y a une compétition entre les deux colorants avec des coefficients de détermination et les capacités maximales d'adsorption obtenus du modèle du composant (1) et (2) égales à 0,929 ; 0,944 et 25,44 ; 100,38 mg/g respectivement.

Selon le modèle du composant (2), la constante d'équilibre de *Langmuir*  $b_1$  relative à l'AO-10 est égale à 0,225 L/mg. En parallèle celle d'AR-151  $b_2$  est égale à 11,85 L/mg, en ce qui concerne le modèle du composant (1), il révèle une énergie d'adsorption  $b_1$  positive égale à 0,01 L/mg.

L'adsorption d'AO-10 en présence de l'AR-151 dans le système binaire par le GC-2 (activé par  $H_3PO_4$ ) sous diverses concentrations du colorant a donné de bons résultats en matière de la capacité maximale d'adsorption qui est égale à 83,19 mg/g pour le modèle lié au AO-10 et à 100,38 mg/g relativement au modèle du AR-151.

[Tableau VI.3.2.a.1](#) : Adsorption d'orange acide 10 (AO-10) en présence du rouge acide 151 (AR-151) dans un système binaire par le GC-2 - Modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir étendu* (NLLE)

$C_{0(AO-10)}=98,52 ; 204,44 ; 296,3 ; 394,07$ et $C_{0(AR-151)}=406,67 ; 401,11 ; 403,33 ; 399,58$ mg/L				$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
$q_{e2} = \frac{1189.58 * C_{e2}}{1 + 0.22 * C_{e1} + 11.85 * C_{e2}}$	$q_{m2}$	$b_1$	$b_2$	<b>0,944</b>	0,389	0,003	0,23	0,3
	<b>100,38</b>	<b>0,225</b>	<b>11,85</b>					

Un 2<sup>ème</sup> cas a été étudié, là où on a utilisé les paramètres du modèle NLL du système simple comme référence pour calculer la quantité de substance adsorbée dans un système binaire, on a remarqué une divergence entre les valeurs obtenues du système simple ; ceux de l'expérimentale et ceux du système binaire, les valeurs de la quantité de substance adsorbée de ces deux dernier converge.

Tableau VI.3.2.a.2 : Utilisation des paramètres du système simple pour le calcul des quantités de substance adsorbée  $q_{ei}$  du système binaire- Modèle NLLE

Initiale		Expérimentale		Système simple		Système binaire	
$C_{0(AO-10)}$	$C_{0(AR-151)}$	$q_{e1}$	$q_{e2}$	$q_{e1}$	$q_{e2}$	$q_{e1}$	$q_{e2}$
98,5	105,67	22,4	24,8	94,94	9,43	24,75	24,84
199,26	103,33	47,1	23,3	102,23	12,76	44,61	23,19
294,07	102,02	70,1	22,5	110,28	13,51	71,03	22,59
405,19	101	95,3	21,8	130,57	10,3	95,2	21,76
96,3	198,98	21,7	47,6	96,97	12,05	21,78	47,57
200	200,22	46,9	45,6	104,17	20,37	46,61	45,69
302,22	202,22	70,2	44	122,45	20,23	70,49	43,78
406,67	207,78	92,5	42,2	136,32	19,65	92,39	42,37
202,96	301,11	43,8	66,4	128,31	22,39	52,72	64,83
304,44	298,87	66,6	64,9	137,11	19,64	17,71	65,05
408,89	298,24	98,5	56,3	138,36	26,98	98,07	61,45
98,52	406,67	21	98	111,62	15,65	28,51	98,03
204,44	401,11	43,6	96,3	136,89	9,81	33,82	96,4
296,3	403,33	63,3	96,2	145,79	8,55	63,15	95,74
394,07	399,58	83,9	94,7	151,88	7,39	85,63	94,97

$$q_{e1} = \frac{23.77 * C_{e1}}{1 + 8.602E-02 * C_{e1} + 1.23E-02 * C_{e2}}$$

$$q_{e1} = \frac{2.52 * C_{e1}}{1 + 7.39E-02 * C_{e1} - 6.97E-02 * C_{e2}}$$

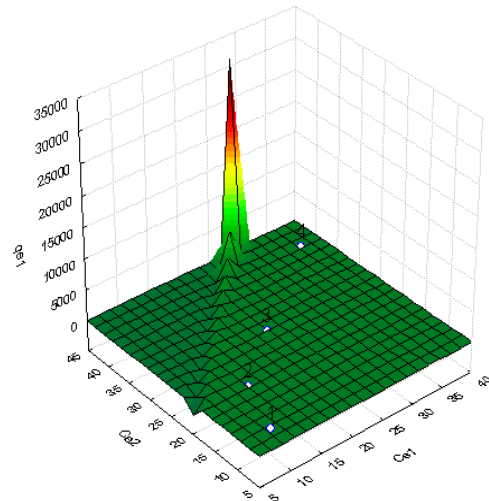
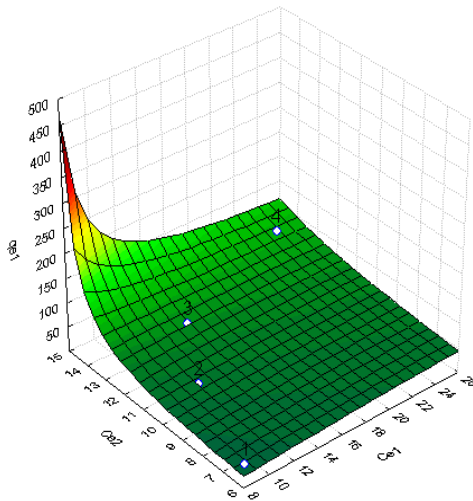


Figure VI.3.2.a.1 : AO-10+ AR-151, cas du GC-2 /NLLE  $q_{e-AO-10}$

$C_{0(AO-10)} = 98,5 ; 199,26 ; 294,07 ; 405,19$  mg/L  
 $C_{0(AR-151)} = 105,67 ; 103,33 ; 102,02 ; 101$  mg/L

Figure VI.3.2.a.2: AO-10+AR-151, cas du GC-2 /NLLE  $q_{e-AO-10}$

$C_{0(AO-10)} = 96,3 ; 200 ; 302,22 ; 406,67$  mg/L  
 $C_{0(AR-151)} = 198,98 ; 200,22 ; 202,22 ; 207,78$  mg/L

### **VI.3.2.b. Adsorption du rouge acide 151 en présence d'orange acide 10 par le charbon actif à base des pépins de raisin activés par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

*Notation* : composant (1) rouge acide 151 (AR-151) ; composant (2) orange acide 10 (AO-10)

Les résultats obtenus sont reportés dans le (Tableau VI.3.2.b.1)

\* Pour  $C_{0(AR-151)} = 102,22 ; 202,22 ; 294,44 ; 403 \text{ mg/L}$

et  $C_{0(AO-10)} = 100 ; 102,96 ; 103,65 ; 101,12 \text{ mg/L}$

La capacité maximale d'adsorption est le coefficient de détermination obtenus à partir du modèle relatif au composant (1) sont très importants et sont de 61,08 mg/g et 1 respectivement. L'énergie d'adsorption d'AR-151 est égale à 0,021 L/mg, donc ce modèle est favorable. Les valeurs des fonctions d'erreurs du modèle du composant (2) sont importantes en plus le coefficient de détermination est très faible et la constante de Langmuir d'AO-10 est égale à 0,021 L/mg.

\* Pour  $C_{0(AR-151)} = 104,44 ; 201,11 ; 306,67 ; 403,33 \text{ mg/L}$

et  $C_{0(AO-10)} = 208,15 ; 202,96 ; 201,45 ; 199,75 \text{ mg/L}$

Les capacités maximales d'adsorption et les coefficients de détermination relatifs au modèle des composants (1) et (2) sont égaux à 235,68 , 25,07 mg/g et 0,927 , 0,996 respectivement. L'AR-151 est très compétitif parce que ces affinités obtenues des deux modèles sont égales à 0,005 et 0,023 L/mg, tandis que celles de l'AO-10 sont négatives, les valeurs des fonctions d'erreurs obtenues de l'équation (2) sont faibles par rapport à celles du modèle (1).

\* Pour  $C_{0(AR-151)} = 103,33 ; 204,44 ; 307,78 ; 402,03 \text{ mg/L}$

et  $C_{0(AO-10)} = 305,19 ; 300 ; 302,45 ; 299,87 \text{ mg/L}$

Tous les paramètres obtenus du modèle appliqués pour le constituant (2) sont significatifs, la capacité maximale d'adsorption et le coefficient de détermination sont de 120,24 mg/g et 0,818 respectivement. Les erreurs sont très faibles et l'énergie d'adsorption de l'AR-151 est égale à 0,461 L/mg qui est légèrement supérieure à celle de l'AO-10 qui est égale à 0,419 L/mg. Ce résultat confirme qu'il y a une compétition entre les 2 colorants pour occuper les sites de surface disponible. Le modèle du composant (1) est invalide parce que son coefficient de détermination est faible est ces fonctions d'erreurs sont élevées.

\* Pour  $C_{0(\text{AR-151})} = 107,78 ; 205,56 ; 304,44 ; 398,89 \text{ mg/L}$

et  $C_{0(\text{AO-10})} = 411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23 \text{ mg/L}$

Les deux modèles sont valides parce qu'ils possèdent des coefficients de détermination importants et des erreurs faibles. Les capacités maximales d'adsorption obtenues pour les constituants (1) et (2) sont égales à 62,86 et 123,46 mg/g respectivement. Le modèle du composant (2) présente une compétition entre AR-151 et l'AO-10, leurs énergies d'adsorption sont égales à 0,07 et 0,635 L/mg respectivement ; et à partir du modèle du composant (1) l'affinité de l'AR-151 est trouvée positif égale à 0,006 L/mg, d'où ce domaine de concentration est favorable pour décrire les données expérimentales pour les deux colorants.

Un 2<sup>ème</sup> cas a été étudié, là où on a utilisé les paramètres du modèle non-linéaire de *Langmuir* (NLL) du système simple comme référence pour calculer la quantité de substance adsorbée du système binaire du modèle (NLLE), les valeurs calculées du système simple ne sont pas identiques à celles expérimentales et celles du système binaire.

Les résultats obtenus sont reportés dans le (Tableau VI.3.2.b.2).

Tableau VI.3.2.b.1 : Adsorption du rouge acide 151 (AR-151) en présence d'orange acide 10 (AO-10) dans un système binaire par le charbon actif GC-2 issu des pépins de raisin activés par le  $\text{H}_3\text{PO}_4$ - Modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir étendu* (NLLE)

$C_{0(\text{AR-151})} = 103,33 ; 204,44 ; 307,78 ; 402,03 \text{ mg/L}$				$R^2$	RMSE	$\chi^2$	APE	SSE
$C_{0(\text{AO-10})} = 305,19 ; 300 ; 302,45 ; 299,87 \text{ mg/L}$								
$q_{e2} = \frac{50.33 * C_{e2}}{1 + 0.46 * C_{e1} + 0.42 * C_{e2}}$	$q_{m2}$	$b_1'$	$b_2'$	<b>0,818</b>	1,89	0,11	2,11	7,13
	<b>120,24</b>	<b>0,461</b>	<b>0,419</b>					
$C_{0(\text{AR-151})} = 107,78 ; 205,5 ; 304,44 ; 398,89 \text{ mg/L}$				$R^2$	RMSE	$\chi^2$	APE	SSE
$C_{0(\text{AO-10})} = 411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23 \text{ mg/L}$								
$q_{e2} = \frac{78.39 * C_{e2}}{1 + 6.99E - 02 * C_{e1} + 0.63 * C_{e2}}$	$q_{m2}$	$b_1'$	$b_2'$	<b>0,989</b>	0,37	0,003	0,28	0,28
	<b>123,463</b>	<b>0,07</b>	<b>0,635</b>					

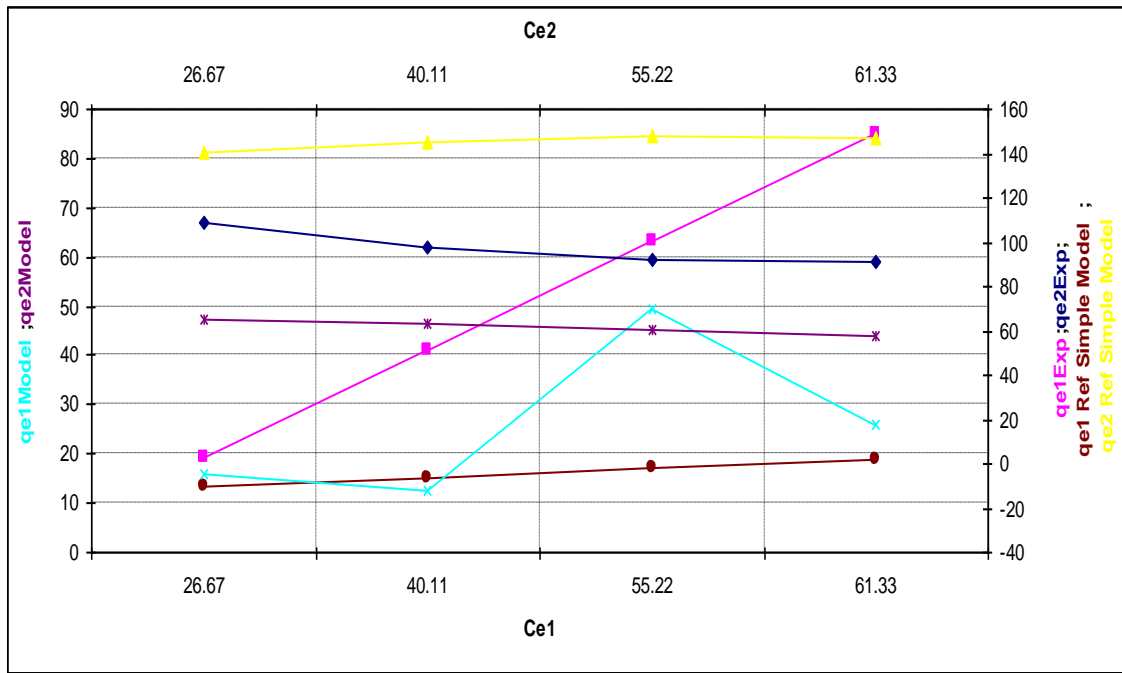


Figure VI.3.2.b.1 :  $q_{e-AR-151}/q_{e-AO-10-3^{eme}}$  cas  
Adsorption du AR-151 en présence d'AO-10 dans un système binaire, cas du GC-2

Tableau VI.3.2.b.2 : Utilisation des paramètres du système simple afin de calculer les quantités de substance adsorbé  $q_{ei}$  du système binaire

Initiale		Expérimentale		Système simple		Système binaire	
$C_{0(AR-151)}$	$C_{0(AO-10)}$	$q_{e1}$	$q_{e2}$	$q_{e1}$	$q_{e2}$	$q_{e1}$	$q_{e2}$
102,22	100	<b>22,6</b>	23,1	17,97	85,64	<b>22,92</b>	2,28
202,22	102,96	<b>46,7</b>	<b>22,9</b>	18,43	102,2	<b>47,12</b>	<b>23,2</b>
104,44	208,15	<b>20,2</b>	<b>45,3</b>	15,72	131,1	<b>29,77</b>	<b>44,97</b>
201,11	202,96	<b>43,6</b>	<b>43,5</b>	16,65	132,6	<b>33,93</b>	<b>43,89</b>
306,67	201,45	<b>64,7</b>	<b>38,9</b>	19,97	140,5	<b>65,41</b>	<b>38,81</b>
403,33	199,75	<b>88</b>	<b>34</b>	16,2	148	<b>87,98</b>	<b>34,06</b>
307,78	302,45	63,1	<b>59,6</b>	17,28	147,5	69,44	<b>60,52</b>
402,03	299,87	85,2	<b>58,9</b>	<b>18,98</b>	146,6	<b>18</b>	<b>57,62</b>
107,78	411,11	18,2	<b>94,7</b>	26,68	107,8	28,05	<b>94,51</b>
205,56	404,44	<b>41,9</b>	<b>90,4</b>	34,64	106,1	<b>37,22</b>	<b>90,49</b>
304,44	406,67	<b>64,4</b>	<b>90,2</b>	37,74	109,7	<b>59,57</b>	<b>90,53</b>
398,89	405,23	<b>83,8</b>	<b>87,8</b>	45,36	109,3	<b>85,91</b>	<b>87,46</b>



$$q_{e1} = \frac{1.28 * C_{e1}}{1 + 2.1E-02 * C_{e1} - 7.82E-02 * C_{e2}}$$

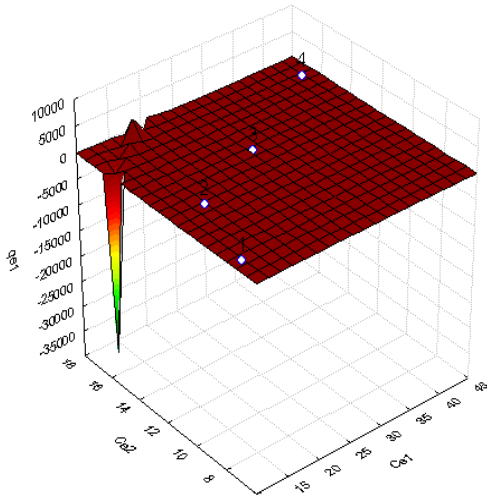


Figure VI.3.2.b.2 : NLE  $q_{e-AR-151}$   
AR-151+ AO-10, cas du GC-2

$C_{0(AR-151)}$  = 102,22 ; 202,22 ; 294,44 ; 403 mg/L  
 $C_{0(AO-10)}$  = 100 ; 102,96 ; 103,65 ; 101,12 mg/L

$$q_{e1} = \frac{1.06 * C_{e1}}{1 + 4.5E-03 * C_{e1} - 9.63E-03 * C_{e2}}$$

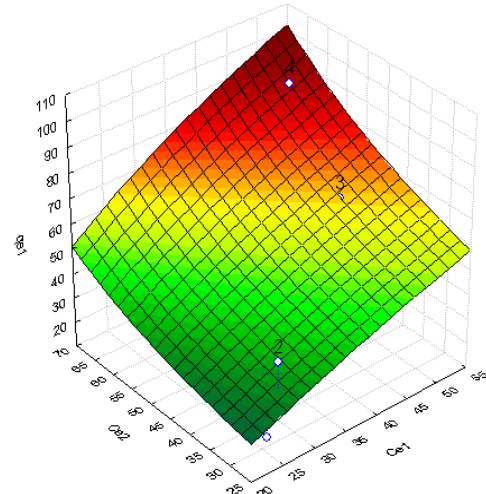


Figure VI.3.2.b.3 : NLE  $q_{e-AR-151}$   
AR-151+ AO-10, cas du GC-2

$C_{0(AR-151)}$  = 104,44 ; 201,11 ; 306.67 403,33 mg/L  
 $C_{0(AO-10)}$  = 208,15 ; 202,96 ; 201.45; 199,75 mg/L

$$q_{e1} = \frac{0.39 * C_{e1}}{1 + 0.006 * C_{e1} - 5.3E-02 * C_{e2}}$$

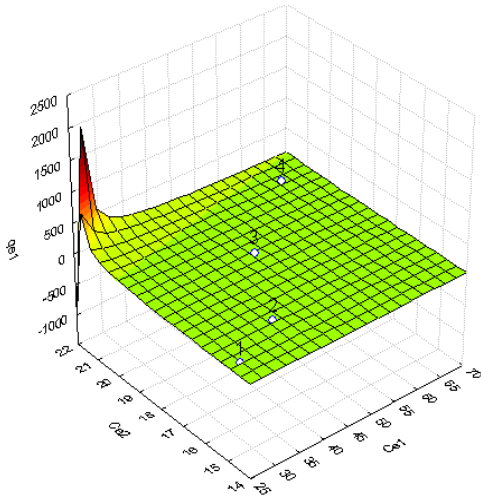


Figure VI.3.2.b.4 : NLE  $q_{e-AR-151}$   
AR-151+ AO-10, cas du GC-2

$C_{0(AR-151)}$  = 107,78 ; 205,5 ; 304,44 ; 398,89 ;  
 $C_{0(AO-10)}$  = 411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23 mg/L

$$q_{e2} = \frac{78.39 * C_{e2}}{1 + 6.99E-02 * C_{e1} + 0.63 * C_{e2}}$$

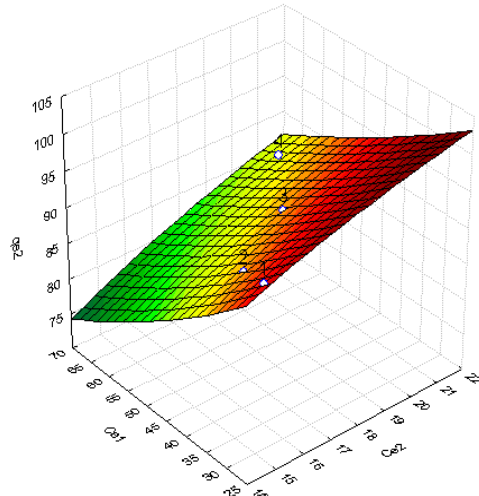


Figure VI.3.2.b.5 : NLE  $q_{e-AO-10}$   
AR-151+ AO-10, cas du GC-2

$C_{0(AR-151)}$  = 107,78 ; 205,5 ; 304,44 ; 398,89 ;  
 $C_{0(AO-10)}$  = 411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23 mg/L

Les capacités maximales les plus importantes obtenues pour l'AR-151 et l'AO-10 sont égales à 235,68 et 123,463 mg/g respectivement. Tandis que pour les coefficients d'affinités maximaux ils sont égaux à 0.461 L/mg pour l'AR-151 et 0,635 L/mg pour l'AO-10.

### VI.3.2.c. Adsorption d'orange acide 10 en présence du Rouge Acide 151 par le charbon actif d'Aldrich

*Notation* : composant (1) orange acide 10 (AO-10) ; composant (2) rouge acide 151 (AR-151)  
Les résultats sont reportés dans le (Tableau VI.3.2.c.1).

\* Pour  $C_{0(AO-10)} = 102,22 ; 202,22 ; 294,44 ; 403 \text{ mg/L}$

et  $C_{0(AR-151)} = 100 ; 102,96 ; 103,65 ; 101,12 \text{ mg/L}$

Les modèles du composant (1) et (2) sont favorables parce que leurs fonctions d'erreurs sont négligeables ; leurs coefficients de déterminations en plus leurs capacités maximales d'adsorption sont significatives ils sont égales à 1 ; 0,967 et 87,21 ; 26,07 mg/g respectivement. La constante de *Langmuir* obtenue à partir du modèle du composant (1) est égale à 0,008 L/mg, par contre, celles obtenue à partir du modèle (2) sont égales à 0,015 L/mg pour l'AO-10 et 0,491 L/mg pour l'AR-151, donc une compétition existe entre les deux colorants.

\* Pour  $C_{0(AO-10)} = 104,44, 201,11, 306,67, 403,33 \text{ mg/L}$

et  $C_{0(AR-151)} = 208,15 ; 202,96 ; 201,45 ; 199,75 \text{ mg/L}$

Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle du composant (2) est égal à l'unité avec une capacité maximale d'adsorption de 35,49 mg/g, en parallèle le coefficient de détermination et la capacité maximale d'adsorption, obtenus à partir du modèle du composant (1) sont égales à 0,965 et 121,58 mg/g respectivement. Les erreurs de ce modèle sont moins que ceux obtenues à partir du modèle du composant (1). L'AO-10 présente une constante de *Langmuir* positive et égale à 0,014 L/mg obtenue à partir du modèle de composant (1) et de 0,001 L/mg est obtenue du modèle du composant (2), donc l'AO-10 est très compétitive.

\* Pour  $C_{0(AO-10)} = 103,33 ; 204,44 ; 307,78 ; 402,03 \text{ mg/L}$

et  $C_{0(AR-151)} = 305,19 ; 300 ; 302,45 ; 299,87 \text{ mg/L}$

Le modèle du composant (1) présente des erreurs élevées en plus son coefficient de détermination est faible cela dit que ce modèle n'est pas favorable. La capacité maximale d'adsorption et le coefficient de détermination trouvés du modèle du composant (2) sont égales à 71,81 mg/g et 0,627 respectivement, l'énergie d'adsorption relative pour l'AO-10 est de 0,185 L/mg et celle de l'AR-151 elle est de 12,106 L/mg.

\* Pour  $C_{0(AO-10)} = 107,78 ; 205,56 ; 304,44 ; 398,89$  mg/L

et  $C_{0(AR-151)} = 411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23$  mg/L.

Les capacités maximales d'adsorption et les coefficients de détermination trouvés à partir des modèles du composant (1) et (2) sont égales à 24,06 ; 129,74 mg/g et 0,903 ; 0,883 respectivement, les énergies d'adsorption de l'AO-10 trouvées des deux équations sont positifs égales à 0,01 et 0,018 L/mg, en parallèle l'AR-151 possède qu'une seule énergie positif trouvée à partir du modèle du composant (2) elle est égale à 0,207 L/mg, donc il y a une compétition entre les deux colorants.

Les résultats de l'adsorption d'AO-10 en présence d'AR-151 par le charbon actif d'Aldrich sont satisfaisants avec des capacités maximales et des énergies d'adsorption importantes, elles sont égales à 121,58 ; 129,74 mg/g et 0,185 ; 12,106 L/mg pour l'AO-10 et l'AR-151 respectivement.

[Tableau VI.3.2.c.1](#) : Adsorption de l'orange acide 10 en présence du rouge acide 151 par le charbon actif Aldrich - Modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir étendu* (NLLE)

$C_{0(AO-10)} = 102,22 ; 202,22 ; 294,44 ; 403$ $C_{0(AR-151)} = 100 ; 102,96 ; 103,65 ; 101,12$ mg/L				$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
$q_{e2} = \frac{12.8 * C_{e2}}{1 + 1.46E-02 * C_{e1} + 0.49 * C_{e2}}$	$q_{m2}$	$b_1'$	$b_2'$	<b>0,967</b>	0,08	0,0006	0,22	0,013
	<b>26,07</b>	<b>0,015</b>	<b>0,491</b>					
$C_{0(AO-10)} = 103,33 ; 204,44 ; 307,78 ; 402,03$ et $C_{0(AR-151)} = 305,19 ; 300 ; 302,45 ; 299,87$ mg/L				$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
$q_{e2} = \frac{869.37 * C_{e2}}{1 + 0.18 * C_{e1} + 12.1 * C_{e2}}$	$q_{m2}$	$b_1'$	$b_2'$	<b>0,627</b>	0,71	0,014	0,72	1,02
	<b>71,81</b>	<b>0,185</b>	<b>12,106</b>					
$C_{0(AO-10)} = 107,78 ; 205,56 ; 304,44 ; 398,89$ et $C_{0(AR-151)} = 411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23$ mg/L				$R^2$	$RMSE$	$\chi^2$	$APE$	$SSE$
$q_{e2} = \frac{26.811 * C_{e2}}{1 + 1.75E-02 * C_{e1} + 0.2 * C_{e2}}$	$q_{m2}$	$b_1'$	$b_2'$	<b>0,883</b>	0,67	0,009	0,49	0,9
	<b>129,74</b>	<b>0,018</b>	<b>0,207</b>					

Un 2<sup>ème</sup> cas a été étudié ([Tableau VI.3.2.c.2](#)), dans lequel on a utilisé les paramètres du modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* du système simple comme référence pour le calcul de la quantité de substance adsorbée du système binaire pour le modèle NLLE.

Tableau VI.3.2.c.2 : Utilisation des paramètres du système simple pour le calcul des quantités de substance adsorbées  $q_{ei}$  du système binaire

Initiale		Expérimentale		Système binaire	
$C_{0(AO-10)}$	$C_{0(AR-151)}$	$q_{e1}$	$q_{e2}$	$q_{e1}$	$q_{e2}$
102,22	100	23,3	21,9	23,72	21,93
202,22	102,96	47,9	22,2	47,11	22,32
294,44	103,65	69,3	22,3	69,88	22,19
403	101,12	90,6	21,5	90,45	21,49
104,44	208,15	22,4	47,6	29,19	47,63
201,11	202,96	45,2	45,6	39,04	45,62
306,67	201,45	65,2	44,6	65,21	44,64
403,33	199,75	87,7	40,7	88,17	40,69
307,78	302,45	64,9	69	73	69,57
402,03	299,87	84,1	69,5	23,56	69
107,78	411,11	21,2	97,7	29,09	97,3
205,56	404,44	44	95,8	33,87	96,38
304,44	406,67	60,1	94,8	64,45	94,29
398,89	405,23	81,4	94	79,38	94,32

$$q_{e1} = \frac{0.66 * C_{e1}}{1 + 7.65E-03 * C_{e1} - 6.64E-02 * C_{e2}}$$

$$q_{e2} = \frac{12.8 * C_{e2}}{1 + 1.46E-02 * C_{e1} + 0.49 * C_{e2}}$$

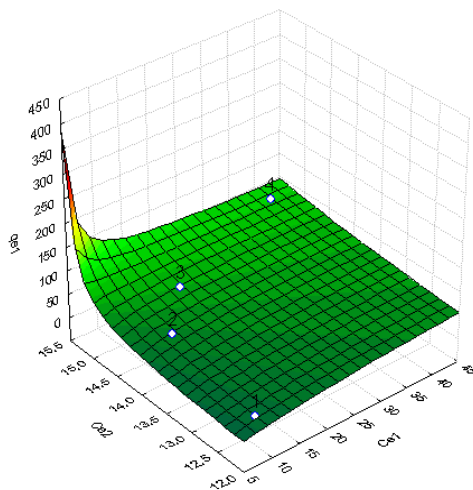


Figure VI.3.2.c.1 : NLLS  $q_{e-AO-10}$   
 AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich  
 $C_{0(AO-10)}$  = 102,22 ; 202,22 ; 294,44 ; 403 mg/L  
 $C_{0(AR-151)}$  = 100 ; 102,96 ; 103,65 ; 101,12 mg/L

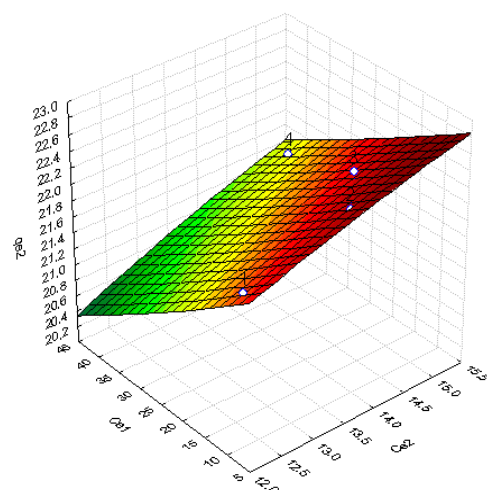


Figure VI.3.2.c.2 : NLLS  $q_{e-AR-151}$   
 AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich  
 $C_{0(AO-10)}$  = 102,22 ; 202,22 ; 294,44 ; 403mg/L  
 $C_{0(AR-151)}$  = 100; 102,96 ; 103,65; 101,12 mg/L

$$q_{e1} = \frac{1.68 * C_{e1}}{1 + 1.38E-02 * C_{e1} - 1.96E-02 * C_{e2}}$$

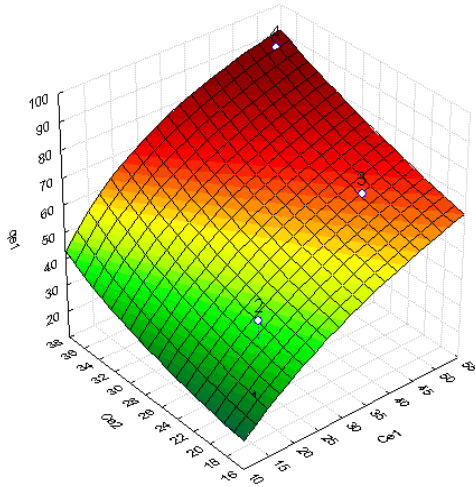


Figure VI.3.2.c.3 : NLE  $q_e$ - AO-10  
AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich  
 $C_{0(AO-10)}$ =104,44 ; 201,11 ; 306,67 ; 403,33 mg/L  
 $C_{0(AR-151)}$ =208,15 ; 202,96 ; 201,45 ; 199,7 mg/L

$$q_{e2} = \frac{-8.04 * C_{e2}}{1 + 1.37E-03 * C_{e1} - 0.22 * C_{e2}}$$

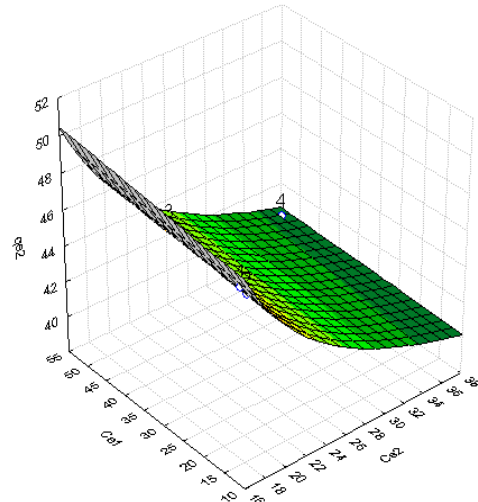


Figure VI.3.2.c.4 : NLE  $q_e$ - AR-151  
AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich  
 $C_{0(AO-10)}$ =104,44 ; 201,11 ; 306,67 ; 403,33 mg/L  
 $C_{0(AR-151)}$ =208,15 ; 202,96 ; 201,45 ; 199,7 mg/L

$$q_{e1} = \frac{0.24 * C_{e1}}{1 + 9.9E-03 * C_{e1} - 0.05 * C_{e2}}$$

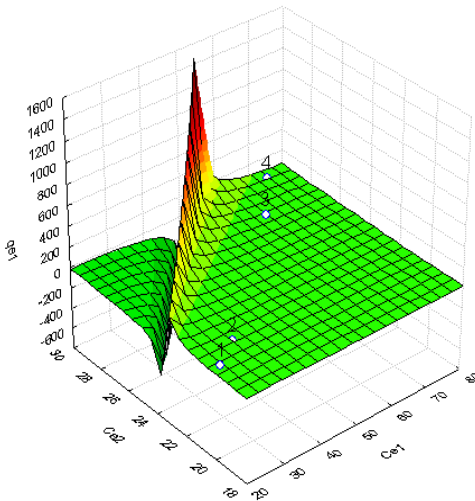


Figure VI.3.2.c.5 : NLE  $q_e$ - AO-10  
AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich  
 $C_{0(AO-10)}$ =107,78 ; 205,56 ; 304,44 ; 398,89 mg/L  
 $C_{0(AR-151)}$ =411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23 mg/L

$$q_{e2} = \frac{26.811 * C_{e2}}{1 + 1.75E-02 * C_{e1} + 0.2 * C_{e2}}$$

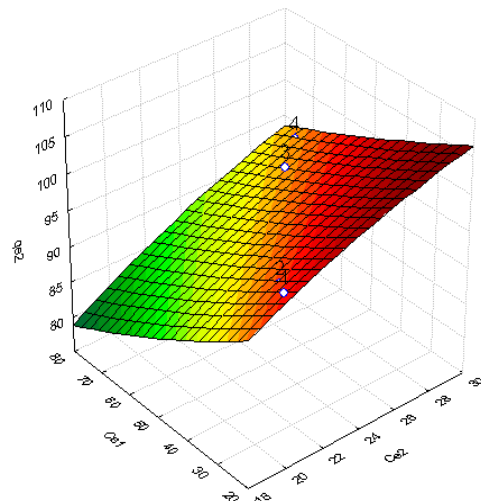


Figure VI.3.2.c.6 : NLE  $q_e$ - AR-151  
AO-10+ AR-151, cas du charbon actif d'Aldrich  
 $C_{0(AO-10)}$ =107,78 ; 205,56 ; 304,44 ; 398,89 mg/L  
 $C_{0(AR-151)}$ =411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23 mg/L

### VI.3.2.d. Adsorption du rouge acide 151 (AR-151) en présence d'orange acide 10 (AO-10) par le charbon actif d'Aldrich

*Notation* : composant (1) rouge acide 151 (AR-151); composant (2) orange acide 10 (AO-10)

$$* C_{0(\text{AR-151})} = 102,22 ; 202,22 ; 294,44 ; 403 \quad C_{0(\text{AO-10})} = 100 ; 102,96 ; 103,65 ; 101,12 \text{ mg/L}$$

Dans ce domaine de concentration, les erreurs du modèle relatives au composant (1) sont élevées, le coefficient de détermination est de 0,787 avec une capacité maximale d'adsorption faible aussi de 4,06 mg/g. L'énergie d'adsorption de l'AR-151 est importante égale à 0,445 L/mg. La capacité maximale d'adsorption obtenue du modèle relatif au composant (2) est égale à 17,02 mg/g avec un coefficient de détermination important de 0,935. L'affinité de l'AR-151 est positive égale à 0,056 L/mg. On note que dans les deux équations, les énergies d'adsorption de l'AO-10 obtenues sont négatives, cependant l'AR-151 est plus compétitif.

$$* C_{0(\text{AR-151})} = 104,44 ; 201,11 ; 306,6 ; 403,33 \quad C_{0(\text{AO-10})} = 208,15 ; 202,96 ; 201,45 ; 199,75 \text{ mg/L}$$

Les constantes de Langmuir sont négatives et cela en se référant au modèle du composant (2), le coefficient de détermination est de 0,993, les erreurs sont négligeables, la capacité maximale d'adsorption est égale à 40,73 mg/g, d'où il n'y a pas une compétition entre ces deux colorants. La capacité maximale d'adsorption et le coefficient de détermination obtenus à partir du modèle du composant (1) sont de 28,68 mg/g et 0,622 respectivement avec une l'énergie d'adsorption de l'AR-151 est égale à 0,693 L/mg.

$$* C_{0(\text{AR-151})} = 103,33 ; 204,44 ; 307,78 ; 402,03 \quad C_{0(\text{AO-10})} = 305,19 ; 300 ; 302,45 ; 299,87 \text{ mg/L}$$

Dans ce cas, l'AO-10 est plus compétitif parce que ses affinités calculées à partir des modèles des composants (1) et (2) sont positifs et égaux à 0,954 et 3,373 L/mg, en parallèle ceux de l'AR-151 sont négatifs. Le modèle du composant (2) donne une capacité maximale d'adsorption et un coefficient de détermination importants de 52,48 mg/g et 0,97 respectivement avec des erreurs faibles.

$$* C_{0(\text{AR-151})} = 107,78 ; 205,56 ; 304,44 ; 398,89 \quad C_{0(\text{AO-10})} = 411,11 ; 404,44 ; 406,6 ; 405,23 \text{ mg/L}$$

Les capacités maximales d'adsorption obtenues sont très importantes en tenant compte des cas précédents, une compétition existe entre l'AR-151 et l'AO-10, leurs affinités sont 0,042 L/mg obtenues du modèle du composant (1) et 0,215 L/mg obtenue du modèle du composant (2). Le coefficient de détermination de ce dernier modèle est égal à 0,95 et ses erreurs sont très faibles.

L'isotherme d'adsorption d'AR-151 en présence de l'AO-10 par le charbon actif Aldrich a indiqué que les premiers modèles liés au composant (1) AR-151 sont moins importants à ceux liés au composant (2) AO-10, les capacités maximales et les énergies d'adsorption maximales enregistrées sont égales à 53,75 ; 62,69 mg/g et 0,693 ; 3,373 L/mg pour l'AR-151 et l'AO-10 respectivement.

Le 2<sup>ème</sup> cas (Tableau VI.3.2.d) a été étudié, en utilisant les paramètres du modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* du système simple comme référence pour le calcul de la quantité de substance adsorbée du système binaire.

Tableau VI.3.2.d : Utilisation des paramètres du système simple pour le calcul des quantités de substances adsorbées  $q_{ei}$  du système binaire

Initiale		Expérimentale		Système binaire	
$C_{0(AR-151)}$	$C_{0(AO-10)}$	$q_{e1}$	$q_{e2}$	$q_{e1}$	$q_{e2}$
202,22	102,96	47,6	<b>23,4</b>	55,8	<b>23,54</b>
294,44	103,65	69,8	<b>23,2</b>	35,02	<b>22,98</b>
403	101,12	<b>96,8</b>	<b>22,2</b>	<b>99,22</b>	<b>22,3</b>
104,44	208,15	21,8	<b>47,6</b>	46,6	<b>47,5</b>
201,11	202,96	<b>45,3</b>	<b>46,2</b>	<b>43,77</b>	<b>46,37</b>
306,67	201,45	71	<b>44,5</b>	48,14	<b>44,31</b>
403,33	199,75	<b>95</b>	<b>42,7</b>	<b>95,18</b>	<b>42,73</b>
103,33	305,19	21,5	<b>71,9</b>	41,73	<b>71,67</b>
204,44	300	<b>46,4</b>	<b>69,9</b>	<b>43,5</b>	<b>70,58</b>
307,78	302,45	71,1	<b>67,8</b>	53,84	<b>66,92</b>
402,03	299,87	<b>92,5</b>	<b>62,7</b>	<b>94,84</b>	<b>63,09</b>
107,78	411,11	21,2	<b>87,7</b>	41,5	<b>89,46</b>
205,56	404,44	<b>45,5</b>	<b>83,6</b>	<b>45,99</b>	<b>82,62</b>
304,44	406,67	69,6	<b>82,8</b>	49,2	<b>80,5</b>
398,89	405,23	<b>91,2</b>	<b>67,8</b>	<b>92,72</b>	<b>69,34</b>

### VI.3.3. Conclusion

L'isotherme non-linéaire de *Langmuir* représente bien les données mesurées de l'adsorption de l'AO-10 et de l'AR-151 par les GC-2 dans le système simple, par contre le charbon actif d'Aldrich est inefficace pour adsorber l'AO-10 et actif pour adsorber l'AR-151 dans le domaine de concentrations défini.

L'adsorption compétitive de l'AO-10 et de l'AR-151 par les GC-2 est possible et les concentrations des colorants sont des facteurs importants pour influencer ce processus et leurs affinités d'adsorption.

Pour le système binaire, nous avons étudié deux cas : le 1<sup>er</sup> cas est la détermination directe des paramètres du modèle d'isotherme non-linéaires de *Langmuir étendu*. Le 2<sup>ème</sup> cas concerne l'exploitation des paramètres d'isotherme NLL qui sont obtenus à partir du système simple afin de calculer les quantités  $q_e$ . Nous avons constaté qu'il y a une divergence entre les valeurs obtenues à partir du système simple et celles obtenus à partir du système expérimental et binaire, les valeurs des  $q_e$  du colorant adsorbées de ces deux derniers modèles convergent.

En employant le charbon actif à base des pépins de raisin activés par  $H_3PO_4$ , la solution binaire prévoit un effet d'adsorption (antagonique) inhibitrice exhibée pour chaque colorant, de ce fait ayant pour résultat une faible quantité  $q_m$ .

Les capacités maximales d'adsorption du charbon actif d'Aldrich accrues pour les deux colorants dans le système binaire par rapport au système simple dues à l'effet synergique entre les colorants.



## CHAPITRE VI.4

### Système Binaire-Modèle linéaire de *Langmuir étendu*

#### Adsorption simple et compétitive d'orange acide 10 et du rouge acide 151 par les pépins de raisin transformés en charbon actif et par le charbon actif d'Aldrich

##### VI.4.1. Isotherme linéaire et non-linéaire de *Langmuir* dans un système simple

##### VI.4.1.a. Adsorption d'orange acide 10 en absence du rouge acide 151 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par $H_3PO_4$

Les modèles d'isotherme linéaires de *Langmuir* type-III et IV possèdent la même valeur du coefficient de détermination par contre, la constante de *Langmuir* du modèle type-III est supérieure à celle du type-IV. Les valeurs des fonctions d'erreurs sont importantes. L'énergie d'adsorption obtenue du modèle type-II est de 1,164 L/mg, sa capacité maximale est égale à 85,51 mg/g. En plus, son coefficient de détermination est important et les erreurs sont faibles par rapport au modèle type-I et aux autres modèles.

La capacité maximale d'adsorption et le coefficient de détermination obtenus à partir du modèle non-linéaire de *Langmuir* sont très importants, ils sont égaux à 174,39 mg/g et 0,959 respectivement, avec une constante d'équilibre plus faible de 0,147 L/mg.

\*Pour une  $C_0=401.48$  mg/L, le taux d'élimination est de 97,7 %, avec le coefficient de distribution, ils sont inversement proportionnels aux concentrations. Les valeurs des coefficients d'équilibres sont compris entre 0 et 1, ce qui confirme la validité de tous les modèles.

##### VI.4.1.b. Adsorption du rouge acide 151 en absence d'orange acide 10 par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par $H_3PO_4$

Le coefficient de détermination et la capacité maximale d'adsorption obtenus à partir du modèle type-II sont importants comparativement aux autres modèles linéaires avec des erreurs faibles et une énergie d'adsorption égale à 0,0052 L/mg.

Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* est très favorable parce que son coefficient de détermination tend vers l'unité, ses erreurs sont faibles, sa capacité maximale d'adsorption et sa constante d'équilibre sont égales à 268,06 mg/g et 0,013 L/mg respectivement. Les modèles sont valides parce que les valeurs des facteurs de séparation sont compris entre 0 et 1.

A  $C_0 =403,33$  mg/L, le taux d'élimination est de 90,33 %. On note que ce taux est inversement proportionnel aux concentrations.

### VI.4.1.c. Adsorption d'AO-10 en absence du AR-151 par le charbon actif d'Aldrich

Tous les modèles d'isotherme linéaires et non-linéaire sont défavorables parce que leurs énergies et leurs capacités maximales d'adsorption sont négatives même avec des coefficients de déterminations importants et des erreurs faibles.

### VI.4.1.d. Adsorption du AR-151 en absence d'AO-10 par le charbon actif d'Aldrich

Les modèles d'isothermes linaires de Langmuir sont invalides parce que les énergies et les capacités maximales d'adsorption obtenues sont négatives. Le modèle non-linéaire possède un coefficient de détermination le plus important, une capacité maximale d'adsorption et une constante d'équilibre sont égales à 61.359 mg/g et 1.0003 L/mg respectivement.

**Tableau VI.4.1 : Modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de Langmuir dans un système simple**

Paramètres	Type	$R^2$	$b$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$\chi^2$	$SSE$	$RMSE$	$APE$
Adsorption d'orange acide 10 (AO-10) en absence du rouge acide 151 (AR-151) par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par $H_3PO_4$ dans un système simple								
$C_e/q_e = 2.27E-02 + 8.33E-03 * C_e$	Linéaire I	<b>0,864</b>	<b>0,3672</b>	<b>120,02</b>	0,0091	0,0003	0,014	27,14
$1/q_e = 1.22E-02 + 0.01 * (1/C_e)$	Linéaire II	<b>0,947</b>	<b>1,164</b>	<b>81,51</b>	0,002	2,88 E-05	0,004	14,59
$q_e = 87.92 - 0.97 * (q_e/C_e)$	Linéaire III	0,675	1,028	87,92	12,85	949,65	21,79	18,62
$q_e/C_e = 69.93 - 0.69 * q_e$	Linéaire IV	0,675	0,695	100,68	74,26	678,42	18,42	64,96
$q_e = \frac{25.705 * C_e}{1 + 0.147 * C_e}$	Non-Linéaire	<b>0,959</b>	<b>0,147</b>	<b>174,39</b>	27,84	275,34	11,73	19
Adsorption du rouge acide 151 (AR-151) en absence d'orange acide 10 (AO-10) par le «GC-2» charbon actif à base des pépins de raisin activés par $H_3PO_4$ dans un système simple								
$C_e/q_e = 0.3 + 3.09E-03 * C_e$	Linéaire I	<b>0,794</b>	<b>0,0102</b>	<b>323,38</b>	0,004	0,0013	0,025	4,19
$1/q_e = 1.7E-03 + 0.327 * (1/C_e)$	Linéaire II	<b>0,988</b>	<b>0,0052</b>	<b>588,59</b>	0,0003	6,35 E-06	0,002	5,77
$q_e = 240.97 - 66.87 * (q_e/C_e)$	Linéaire III	0,621	<b>0,0149</b>	<b>240,98</b>	20,705	920,94	21,46	36,35
$q_e/C_e = 3.27 - 9.28E-03 * q_e$	Linéaire IV	0,621	<b>0,009</b>	<b>352,70</b>	0,0448	0,1278	0,25	5,067
$q_e = \frac{3.55 * C_e}{1 + 1.32E-02 * C_e}$	Non-Linéaire	<b>0,994</b>	<b>0,013</b>	<b>268,06</b>	0,44	14,89	2,73	4,38
Adsorption du rouge acide 151 (AR-151) en absence d'orange acide 10 (AO-10) par le charbon actif d'Aldrich dans un système simple								
$q_e = \frac{61.38 * C_e}{1 + 1.0003 C_e}$	Non-Linéaire	<b>0.964</b>	<b>1.0003</b>	<b>61.359</b>	48.35	2716.27	36.85	47.3

Le modèle type-III et IV possèdent le même coefficient de détermination mais leurs fonctions d'erreurs sont différentes. Cette observation est valide pour tous autres modèles. Il est à noter qu'aussi que les modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir* possèdent des coefficients de détermination importants.

**Tableau VI.4.2 : Variation de  $q_e$  des différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* dans un système simple**

$C_e$	$q_e$	$q_e = fct(C_e)$	<i>Langmuir</i> I	<i>Langmuir</i> II	<i>Langmuir</i> III	<i>Langmuir</i> IV	Non-linéaire Langmuir
Orange acide 10 (AO-10) en absence du rouge acide 151 (AR-151) par le «GC-2»							
0.37	24.72	26.01	14.36	24.54	22.95	19.52	9.04
3.19	50.69	52.02	64.74	64.22	72.47	110.79	55.76
4.81	71.76	66.96	76.63	69.16	73.41	96.63	72.26
8.44	98.26	100.43	90.74	73.98	76.60	14.20	96.42
Rouge acide 151 (AR-151) en absence d'orange acide 10 (AO-10) par le «GC-2»							
8.67	24.78	29.25	26.45	25.34	49.88	26.39	27.61
15.33	47.84	43.35	44.00	43.37	32.32	43.37	45.23
26.44	69.22	66.86	69.08	71.02	65.91	69.56	69.52
39.00	91.08	93.45	92.51	99.07	84.81	94.69	91.29
Orange acide 10 (AO-10) en absence du rouge acide 151 (AR-151) par le charbon actif d'Aldrich							
5.78	25.50	25.28	28.10	27.35	22.94	27.27	34.52
6.67	50.00	50.55	42.18	41.77	53.20	47.92	48.22
7.48	73.96	73.55	65.13	66.38	76.67	71.79	66.89
8.37	98.74	98.82	124.43	137.12	95.40	101.22	101.18
Rouge acide 151 (AR-151) en absence d'orange acide 10 (AO-10) par le charbon actif d'Aldrich							
7.33	25.11	29.59	29.34	28.26	20.49	28.56	54.00
8.67	49.50	42.38	38.05	37.20	65.94	43.01	55.02
12.33	72.75	77.31	73.41	76.53	69.74	73.67	56.76
14.22	97.28	95.35	103.78	114.70	88.46	100.18	57.33

## VI.4.2. Modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir* étendu dans un système binaire

### VI.4.2.a. Modèles d'isotherme linéaire de *Langmuir* étendu (LLE) pour l'adsorption d'AO-10 en présence du AR-151 par le «GC-2»

*Notation* : composant (1) orange acide 10 (AO-10) ; composant (2) rouge acide 151 (AR-151)

1<sup>er</sup> cas : Le modèle type-I du composant (1) possède un coefficient de détermination égal à 0,79 avec des fonctions d'erreurs faibles, une capacité maximale et une constante relative à l'AO-10 défavorables. Par contre, la constante relative à l'AR-151 est positif et égale à 0,00438 L/mg, tous les modèles du composant (2) sont défavorables.

2<sup>eme</sup> cas : Le coefficient de détermination du modèle type-I relatif au composant (1) est important avec des erreurs faibles, une capacité maximale et une constante de *Langmuir* relative à l'AO-10 défavorables. Par contre, la constante relative à l'AR-151 est positive. Le modèle relatif au composant (2) est défavorable, les capacités maximales sont presque égales, les coefficients de détermination sont importants et les erreurs sont faibles.

3<sup>eme</sup> cas : Le coefficient de détermination obtenu à partir du modèle type-I relatif au composant (1) est égal à l'unité, ses erreurs sont faibles mais les constantes de *Langmuir* et les capacités maximales sont défavorables. Le seul modèle qui est favorable est celui du type-IV, avec un coefficient de détermination égal à 0,76, la constante relative à l'AR-151 est positive et égale à 0,004 L/mg et sa capacité d'adsorption est importante.

Les modèles type-I et III relatifs au composant (2) sont défavorables alors que Les modèles type-II et IV sont très valides parce que les énergies d'adsorption de l'AO-10 sont positives et égales à 0,003 et 0,023 L/mg respectivement avec des capacités maximales d'adsorption de 50,7 et 46,4 mg/g respectivement et des coefficients de détermination allant de 0,9 à 1.

4<sup>eme</sup> cas : Tous les modèles relatifs au composant (1) sont invalides suite aux divergences des résultats. Pour le composant (2), le modèle type-IV présente des bons résultats avec une constante d'équilibre relative à l'AO-10 égale à 0,0007 L/mg, une capacité maximale d'adsorption et un coefficient de détermination de 87,3 mg/g et 0,86 respectivement. Les valeurs des fonctions d'erreurs sont tous faibles.

#### VI.4.2.b. Modèles d'isotherme linéaire de *Langmuir* étendu pour l'adsorption du AR-151 en présence d'AO-10 par le «GC-2»

*Notation* : composant (1) rouge acide 151 (AR-151) ; composant (2) orange acide 10 (AO-10)

1<sup>er</sup> cas : Le modèle type-I du composant (1) est le seul modèle avec un coefficient de détermination important, les autres modèles possèdent des coefficients négligeables d'où ils sont défavorables. Les modèles du composant (2) sont trouvés aussi défavorables, le coefficient de détermination le plus important est obtenu pour le modèle type-II.

2<sup>eme</sup> cas : Les capacités d'adsorption et les constantes obtenues à partir des modèles relatifs au composant (1) sont tous invalides, les coefficients de détermination ne sont pas significatifs. Concernant l'AO-10, les constantes de *Langmuir* sont positives à l'exception du type-II. Concernant le modèle du composant (2), la valeur la plus importante du coefficient de détermination est celle du modèle type-I elle est égale à 0,996. Les modèles type-II et IV sont très favorables, leurs capacités maximales sont égales à 29,07 et 24,803 mg/g respectivement, les énergies d'adsorption de l'AR-151 sont positives.

3<sup>eme</sup> cas : Les valeurs des coefficients de détermination des modèles du composant (1) sont importantes et celles des fonctions d'erreurs sont faibles mais leurs capacités maximales et leurs constantes de *Langmuir* obtenues sont invalides, à l'exception du modèle type-IV pour l'AO-10.

Les coefficients de détermination des modèles du composant (2) sont proche de l'unité, en plus les fonctions d'erreurs sont faibles et toutes les constantes de *Langmuir* sont défavorables de mêmes toutes les capacités d'adsorption ont une moyenne de 50 mg/g.

4<sup>eme</sup> cas : Toutes les capacités maximales et les constantes de *Langmuir*  $b_1$  relatives à l'AR-151 sont invalides, par contre les constants d'équilibre  $b_2$  de l'AO-10 sont positives, et la plus importante a été celle obtenue à partir du modèle type-I ayant un coefficient de détermination le plus important. Le modèle type-IV pour le composant (2) est favorable parce que son énergie d'adsorption  $b_1'$  de l'AR-151 est positive. En plus, son coefficient de détermination et sa capacité maximale d'adsorption sont de 72,403 mg/g et 0,843 respectivement.

### VI.4.2.c. Modèles d'isotherme linéaire de *Langmuir étendu* pour l'adsorption AO-10 en présence du AR-151 par le charbon actif d'Aldrich

*Notation* : composant (1) orange acide 10 (AO-10); composant (2) rouge acide 151 (AR-151)

1<sup>er</sup> cas : Tous les modèles relatifs au composant (1) sont défavorables suite à leurs faibles coefficients de détermination. Le seul modèle du composant (2) qui est valide est celui du type-II avec un coefficient de détermination égal à 0,969 mais les valeurs des énergies d'adsorption sont invalides correspondantes à une capacité d'adsorption de 20,75 mg/g.

2<sup>ème</sup> cas : Les modèles du composant (1) ne sont pas significatifs, par contre ceux du composant (2) sont tous favorables, le coefficient de détermination du modèle type-II est égal à 1 et pour les autres ils sont très proches de l'unité, les constantes d'équilibre  $b_1$  de l'AO-10 sont toutes positives d'où il est plus compétitif avec des capacités maximales d'adsorption de 35 mg/g pour tous les modèles.

3<sup>ème</sup> cas : Les modèles du composant (2) sont tous favorables parce que les valeurs de leurs fonctions d'erreurs sont faibles, en plus le modèle type-II possède le plus important coefficient de détermination de 0,997. Pour les autres, il est aux environ 0,6 ; les énergies d'adsorption  $b_1$  de l'AO-10 sont toutes positives d'où ce colorant est compétitif avec des capacités maximales d'adsorption avoisinant les 60 mg/g.

4<sup>ème</sup> cas : Les modèles appliqués pour le composant (2) sont valides, les coefficients de déterminations sont importants, les fonctions d'erreurs sont très faibles, les énergies d'adsorption  $b_1$  de l'AO-10 sont positives à l'exception du modèle type-II et les capacités maximales d'adsorption avoisinant les 88 mg/g, donc l'AO-10 est très compétitif.

**Tableau VI.4.2.c. : Adsorption d'AO-10 en présence du AR-151 par le charbon actif d'Aldrich-Modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir étendu***

<b>3<sup>ème</sup> cas</b>												
$C_{0(AO-10)}=103,33 ; 204,44 ; 307,78 ; 402,03 \text{ mg/L}$						$C_{0(AR-151)}=305,19 ; 300 ; 302,45 ; 299,87 \text{ mg/L}$						
Modèles	Type	$q_{m1}$	$b_1$	$b_2$	$q_{m2}$	$b_1'$	$b_2'$	$R^2$	RMSE	$\chi^2$	APE	SSE
$\frac{C_{e1}}{q_{e1}} = 3.291E-03 * C_{e1} + 0.56$	II	303,44	0,00666	0,00568	-	-	-	0,436	0,105	0,035	9,7	0,022
<b>4<sup>ème</sup> cas</b>												
$C_{0(AO-10)}=107,78 ; 205,56 ; 304,44 ; 398,89 \text{ mg/L}$						$C_{0(AR-151)}=411,11 ; 404,44 ; 406,67 ; 405,23 \text{ mg/L}$						
$\frac{C_{e1}}{q_{e1}} = 1.34E-03 * C_{e1} + 0.86$	II	745,08	0,00157	0,000437	-	-	-	0,031	0,228	0,114	17,34	0,104

#### **VI.4.2.d. Modèles d'isotherme linéaire de *Langmuir* étendu pour l'adsorption du AR-151 en présence d'AO-10 par le charbon actif d'Aldrich**

*Notation:* composant (1) rouge Acide 151 (AR-151) ; composant (2) orange acide 10 (AO-10)

1<sup>er</sup> cas : Les coefficients de détermination obtenus à partir des modèles du composant (1) sont tous très importants mais les énergies et les capacités maximales d'adsorption sont toutes invalides. Pour les modèles du composant (2), toutes les énergies d'adsorption relatives à l'AR-151 sont positives. Le modèle type-II est favorable parce qu'il présente un coefficient de détermination égal à 0,988 avec une constante d'équilibre de *Langmuir* et une capacité maximale d'adsorption égales à 0,0247 et 20,585 mg/g respectivement.

2<sup>eme</sup> cas : Tous les coefficients de détermination sont importants, les modèles appliqués pour les composants (1) et (2) ne présentent aucune compétition entre les deux colorants et les énergies d'adsorption obtenues sont défavorables.

3<sup>eme</sup> cas : Les capacités maximales d'adsorption obtenues à partir des modèles du composant (1) sont tous invalides. Le modèle type-II appliqué pour le composant (2) est favorable avec un coefficient de détermination égal à 0,999, une énergie d'adsorption positive et une capacité maximale d'adsorption de 58,94 mg/g qui est avoisinante aux autres modèles.

4<sup>eme</sup> cas : Les capacités maximales d'adsorption obtenues à partir des modèles du composant (1) sont tous défavorables. Les modèles du composant (2) présentent des coefficients de détermination importants, le type-II est favorable car son coefficient de détermination est égal à 0,999 et son énergie d'adsorption relative à l'AR-151 est positive et sa capacité maximale d'adsorption est égale à 56,519 mg/g.

### VI.4.3. Conclusion

Le modèle d'isotherme non-linéaire et linéaire de *Langmuir* de type-II, ont donné de bons résultats pour l'adsorption de l'AO-10 et AR-151 par le «GC-2 » et cela dans le système simple, les autres modèles sont également favorables. Tandis que ceux de l'adsorption de l'AO-10 et de l'AR-151 par le charbon actif d'Aldrich, dans le système simple en utilisant les modèles d'isothermes linaires de Langmuir sont défavorables, et seulement le modèle non-linéaire de Langmuir est valide pour le cas de l'adsorption de l'AR-151.

Les modèles d'isothermes LLE dans le système binaire ont été également étudiés, notre tentative de faire la linéarisation de l'isotherme non-linéaire de *Langmuir* étendu en trois (03) modèles linéaires additionnels a été une réussite et toutes les données et paramètres ont été calculés sans prendre en compte les paramètres des systèmes simples comme référence.

Les modèles d'isothermes LLE type-II et IV pour l'adsorption de l'AO-10 en présence de l'AR-151 par le GC-2 est favorable et leurs constantes d'équilibre liées à AO-10 sont toutes positives, dans ce cas l'AO-10 est plus compétitif.

Les modèles d'isothermes LLE type-II et IV pour l'adsorption de l'AR-151 en présence d'AO-10 par GC-2 "2<sup>ème</sup> cas" ont montré de bons résultats avec des énergies d'adsorption liées aux AR-151 positives, montrant ainsi que l'AR-151 est plus compétitif.

En ce qui concerne le modèle d'isotherme LLE pour l'adsorption de l'AO-10 en présence d'AR-151 par le GC-2 et en augmentant les concentrations initiales de l'AR-151 au-delà de 200 mg/g, la plupart des modèles sont devenus favorables particulièrement pour le composant AR-151, les constantes d'équilibre de l'AO-10 étaient positives et ces fonctions d'erreurs sont faibles.

L'AO-10 est trouvé plus compétitive lors de l'étude des modèles d'isotherme LLE pour l'adsorption de l'AO-10 en présence d'AR-151 par le charbon actif d'Aldrich

Pendant l'adsorption de l'AR-151 en présence d'AO-10 par le charbon actif d'Aldrich, seulement trois (03) modèles type-II ont été trouvés favorables pour l'adsorption du AO-10 et un modèle type-III pour l'adsorption de l'AR-151 qui est également favorable, pour le 1<sup>er</sup> cas, les énergies d'adsorption de l'AR-151 était positives et pour le 2<sup>ème</sup> cas les énergies d'adsorptions d'AO-10 ont été aussi positives.

Selon les résultats obtenus, nous pouvons dire que les sources du charbon actif à base des pépins de raisin activés par  $H_3PO_4$  peuvent être employés comme adsorbants dans les systèmes simple et binaire, alors que le charbon actif d'Aldrich n'est pas efficace dans le système simple pour l'adsorption de l'AO-10 ou de l'AR-151 et cela lors de l'utilisation des modèles linéaires mais il est un bon adsorbant pour la multi-solution.



## CONCLUSION GÉNÉRALE

*I-* On peut conclure de l'étude des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* dans le système simple pour l'isotherme d'adsorption du vert de diamant B par le charbon actif issue de la sciure du bois activée par le  $H_3PO_4$  / KOH /  $(NH_4)_2S_2O_8$  que :

À une concentration initiale égale à 2800 mg/L, le taux d'élimination du vert de diamant B dans le cas où la sciure du bois qui est traitée par le  $H_3PO_4$  ; KOH ;  $(NH_4)_2S_2O_8$  est de 99,99%, 99,66 %, 70,10%, respectivement et dans le cas où on a utilisé le charbon Actif de Merck il est de 59,86 %. Donc l'adsorbant issu de la sciure du bois présente de bons résultats par rapport au charbon actif de Merck.

Le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir* appliqué pour l'adsorption du vert de diamant B par la sciure du bois transformée en charbon actif activée par le KOH est le plus favorable, alors que l'activation de la sciure de bois par le  $H_3PO_4$  présente de bon résultats dans le cas du modèle d'isotherme linéaire et non-linéaire de *Freundlich* et les modèles d'isotherme linéaires de *Langmuir*.

Les modèles d'isotherme linéaires et non-linéaires de *Freundlich* sont favorables comparativement aux modèles linéaires. Donc, ils sont plus valides.

L'élimination du DG-B par le SD est bien meilleure que par le charbon actif commercial.

*2-* L'étude des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* dans le système simple pour l'isotherme d'adsorption du rouge acide 151 par les pépins de raisin activés par le  $CaCl_2$  /  $H_3PO_4$  / KOH / Activation mixte / Activation physique / à l'état naturel et par le Charbon Actif de Merck présentent les résultats suivant :

À une concentration initiale égale à 100 mg/L, le taux d'élimination du rouge acide 151 par le charbon actif préparé par les pépins de raisin activés par KOH, l'activation mixte, le charbon actif d'Aldrich, ; l'activation physique,  $H_3PO_4$   $CaCl_2$  est égale à 98 %, 93,87 %, 92,5 %, 92 %, 90,5 %, 88,31 % respectivement et à l'état naturel il est de 82,19 %.

L'adsorption du rouge acide 151 par les pépins de raisin activés par le  $CaCl_2$  présente des résultats négligeables selon le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir*.

Les modèles d'isothermes linéaires de *Freundlich* pour l'adsorption de l'AR-151 par GC activé par  $H_3PO_4$  ou par le  $CaCl_2$  sont modérés et l'adsorption du même colorant par le GC activé par KOH est bonne.

L'adsorption obtenue à partir des modèles d'isothermes non-linéaires de *Freundlich* est bonne, en outre les coefficients de détermination, les énergies et les capacités d'adsorption sont plus importants par rapports aux modèles d'isothermes linéaires de *Freundlich* et le modèle le plus favorable est lié au cas d'activation du GC par le KOH.

L'activation du GC par  $H_3PO_4$  ou par le KOH présente de bons résultats selon les modèles d'isothermes non-linéaires et linéaires de *Langmuir*.

Les modèles d'isotherme non-linéaires de *Langmuir* présentent des énergies d'adsorption importantes comparativement aux modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir*.

**3-** L'étude des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* et de *Freundlich* dans le système simple pour l'isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par les pépins de raisin activés par le  $CaCl_2$  /  $H_3PO_4$  / KOH / à l'état naturel / Activation physique et isotherme d'adsorption d'orange acide 10 par le charbon actif d'Aldrich a montré que :

Les taux d'élimination et les coefficients de distribution sont inversement proportionnels aux concentrations initiales et les quantités de substance adsorbées.

À une concentration initiale égale à 100 mg/L, le taux d'élimination d'orange acide 10 par les pépins de raisin qui ont été activés par le KOH ;  $H_3PO_4$  et par le  $CaCl_2$  est égal à 99,78 % ; 99,63 % et 91,19 % respectivement.

À une concentration initiale égale à 600 mg/L au, le taux d'élimination et la quantité de substance adsorbée  $q_e$  d'orange acide 10 par les pépins de raisin sont égales 56,46 % et 42,35 mg/g, pour le cas où les GC sont activés physiquement ils sont égales à 69,9 % et 52,42 mg/g, dans le cas d'utilisation du charbon actif Aldrich ils sont égales 95,36 % et 71,52 mg/g respectivement.

Les capacités et des énergies d'adsorption pour différents modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* pour l'adsorption d'orange acide 10 par le GC activé par le KOH sont les plus importantes. Les modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir* sont plus appropriés que les modèles linéaires.

L'élimination de l'AO-10 est plus sensible à la présence du KOH par le GC par rapport au  $H_3PO_4$  ou  $CaCl_2$ .

Pour les modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir*, la meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue à partir de l'adsorption de l'AO-10 par GC activé chimiquement par  $H_3PO_4$ .

Les résultats trouvés des modèles d'isothermes non-linéaires de *Freundlich* sont plus significatifs que ceux trouvés des modèles linéaires, les énergies et les intensités d'adsorption obtenues en cas du GC activé par le KOH sont très importantes pour les modèles linéaires et non-linéaires.

La plus faible capacité maximale d'adsorption trouver est liée aux pépins de raisin à l'état naturel, ce résultat est confirmé également par le modèle d'isotherme non-linéaire de *Langmuir*.

Les données expérimentales et calculées ne sont pas divergents pour les modèles d'isothermes non-linéaires cela peut être interpréter que la linéarisation affectera certainement les résultats d'isotherme.

**4-** On peut conclure de l'étude l'adsorption du vert de diamant B et du rouge basique 2 par le charbon actif issue des noyaux d'abricots (activé par  $H_3PO_4$ ) en utilisant les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* dans un système simple et des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir étendu* dans un système binaire que :

Divers modèles d'isothermes de *Langmuir* ont été appliqués dans un système simple pour l'adsorption du vert de diamant B en absence du rouge basique 2 et l'adsorption de la rouge basique 2 en absence du vert de diamant B, ils ont montrés de bons résultats particulièrement pour le modèle non-linéaire et le modèle linéaire type-I et II, les capacités maximales d'adsorption sont significatif et les valeurs des fonctions d'erreurs sont très faibles. Les énergies et les capacités maximales d'adsorption du vert de diamant B par les noyaux d'abricot «AC» ont été trouvées plus grandes que celle du rouge basique 2 dans le système simple, ceci peut être attribué principalement à une compétition et interaction entre les colorants sur la surface solide.

L'étude du système binaire a montré de très bons résultats des modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir étendus* sans exclure quelques modèles linéaires qui sont également valides.

Les résultats du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir étendu* appliqué pour l'adsorption du DG-B en présence de BR-2 par le charbon actif «AC» activé par  $H_3PO_4$

montrent qu'il existe des compétitions entre le DG-B - BR-2 pour les modèles liés au composant (1) vert de diamant B dotées par différentes énergies d'adsorption positives, l'affinité du DG-B est plus grande que BR-2, ceci est le résultat de fixation de la concentration initiale du rouge basique 2 entre 500-800 mg/L. Les capacités d'adsorption ont diminué pour les deux colorants après l'adsorption dans les systèmes binaires, indiquant le comportement antagonique.

À des concentrations initiales fixes du DG-B allant de 500 à 800 mg/L, les résultats du modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir étendu* (LLE) appliqué pour l'adsorption de BR-2 en présence du DG-B (charbon actif activé par  $H_3PO_4$ ) sont :

Existence d'une compétition entre BR-2- DG-B pour les modèles liés au composant (1) BR-2 justifiés par différentes énergies d'adsorption positives, l'affinité de BR-2 est plus grande que le DG-B. Les capacités d'adsorption du (AC-1) charbon actif à base des noyaux d'abricots (activé par le  $H_3PO_4$ ) augmentent pour la BR-2 dans le mélange binaire par rapport au système simple de colorant dû à l'effet synergique entre les colorants (effet synergetique). Les capacités d'adsorption ont diminué pour le DG-B après l'adsorption dans les systèmes binaires, indiquant le comportement antagonique.

**5-** On peut conclure de l'étude l'adsorption du vert de diamant B et du rouge basique 2 par le charbon actif issue des noyaux d'abricots (activé par  $H_3PO_4$ ) en utilisant les modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Freundlich* dans un système simple et des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *SRS* dans un système binaire que :

Des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Freundlich* ont été appliqués pendant l'adsorption de la solution mono-aqueuse, les résultats étaient satisfaisants basés sur les coefficients de détermination et l'analyse des erreurs, l'intensité et la capacité d'adsorption confirment que l'adsorption du vert de diamant B et du rouge basique 2 par les noyaux d'abricot avec un avantage d'élimination de ce dernier colorant.

Les données d'équilibre du vert de diamant B et du rouge basique 2 dans le système simple se sont adaptées plus à l'isotherme d'adsorption de *Freundlich*.

Le modèle d'isotherme non-linéaire de *SRS* dans le système binaire qui a été appliqué pour l'adsorption du DG-B en présence des concentrations initiales fixes du BR-2 par les noyaux d'abricot a révélé un facteur de compétition du DG-B plus grand que BR-2, ceci a été noté pendant l'exploitation des paramètres non-linéaires et linéaires des modèles d'isothermes de *Freundlich*. Pour les deux cas le facteur de compétition du BR-2 comparativement au DG-

B possède toujours la même valeur, donc le DG-B est plus compétitif. Les intensités d'adsorption sont au-delà de 2 ce qui signifie que les capacités d'adsorption sont bonnes.

L'adsorption du rouge basique 2 en présence du vert de diamant B à des concentrations initiales fixes du DG-B allant de 500 à 700 mg/L, le facteur de compétition de ce dernier est trouvé plus grand par rapport à BR-2 pendant l'utilisation des paramètres des modèles d'isothermes non-linéaires et linéaires de *Freundlich*, ces modèles sont favorables parce qu'ils présentent de très bonnes capacités d'adsorption et leurs intensités d'adsorption sont aussi supérieures à 2.

**6-** On peut conclure de l'étude l'adsorption d'orange acide 10 et du rouge acide 151 par le charbon actif issue des pépins de raisin (activés par  $H_3PO_4$ ) et par le charbon actif d'Aldrich en utilisant les modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir* dans un système simple et des modèles d'isothermes non-linéaires de *Langmuir étendu* dans un système binaire que :

L'isotherme non-linéaire de *Langmuir* représente bien les données mesurées de l'adsorption de l'AO-10 et de l'AR-151 par les GC-2 dans le système simple, par contre le charbon actif d'Aldrich est inefficace pour adsorber l'AO-10 et efficace pour adsorber l'AR-151 dans le domaine de concentrations défini.

L'adsorption compétitive de l'AO-10 et de l'AR-151 par les GC-2 est possible et les concentrations des colorants sont des facteurs importants pour influencer ce processus et leurs affinités d'adsorption.

L'adsorption de l'AO-10 en présence de l'AR-151 dans le système binaire par le charbon actif issue des pépins de raisin (activés par  $H_3PO_4$ ) sous divers concentrations du colorant, a donné une capacité maximale d'adsorption de 83,19 mg/g pour le modèle lié au AO-10 et à 100,38 mg/g relativement au modèle de l'AR-151. Tandis que les énergies d'adsorption sont égales à 0,225 et 11,85 L/mg pour le AO-10 et le AR-151 respectivement. Pour différente gamme des concentrations la compétition existe entre les colorants cela peut être expliqué par les valeurs d'affinités.

L'adsorption de l'AR-151 en présence de l'AO-10 par le charbon actif (activé par  $H_3PO_4$ ) dans une autre gamme de concentration présente de bons résultats, les capacités maximales et les énergies d'adsorption sont égales à 235,68, 123,463 mg/g, 0,461 et 0,635 L/mg pour l'AR-151 et l'AO-10 respectivement, donc la compétition existe entre les colorants.

L'adsorption compétitive de l'AO-10 et de l'AR-151 par le charbon actif qui a été préparé en employant des pépins de raisin est possible et les concentrations des colorants sont des facteurs importants pour influencer le processus et les affinités d'adsorption.

En employant des paramètres d'isotherme non-linéaires de *Langmuir* comme référence pour calculer la quantité de colorant adsorbée dans le système binaire, nous avons constaté qu'il y a une divergence entre les valeurs obtenues à partir du système simple et celles obtenues à partir du système expérimental et binaire, les valeurs des quantités de colorant adsorbée de ces deux derniers modèles convergent.

En employant les pépins de raisin, la solution binaire prévoit un effet d'adsorption (antagonique) inhibitrice exhibée pour chaque colorant, de ce fait ayant pour résultat une faible  $q_m$

Les capacités maximales d'adsorption du charbon actif d'Aldrich augmentent pour les deux colorants dans les mélanges binaires par rapport au système simple de colorant dû à l'effet synergique entre les colorants.

7- On peut conclure de l'étude l'adsorption d'orange acide 10 et du rouge acide 151 par le charbon actif issue des pépins de raisin (activés par  $H_3PO_4$ ) et par le charbon actif d'Aldrich en utilisant les modèles d'isothermes non-linéaires et linéaires de *Langmuir* dans un système simple et des modèles d'isothermes linéaires de *Langmuir* étendu dans un système binaire que :

Des modèles d'isothermes linéaires et non-linéaires de *Langmuir* dans le système simple pour l'adsorption de l'AO-10 et de l'AR-151 ont été étudiés, les modèles linéaires liés à l'adsorption de ces deux derniers par le charbon actif d'Aldrich ont donné des constantes d'équilibre de *Langmuir* et des capacités maximales d'adsorption négatives. Leurs adsorptions par les pépins de raisin qui ont été transformés en charbon actif activé par le  $H_3PO_4$  ont donné de bons résultats particulièrement les modèles non-linéaire et linéaire le type-I and II.

En ce qui concerne le modèle d'isotherme linéaire de *Langmuir étendu* pour l'adsorption de l'AO-10 en présence de l'AR-151 par le GC et en augmentant les concentrations initiales de l'AR-151 au-delà 200 mg/g, la plupart des modèles sont devenus favorables plus particulièrement pour le composant AR-151. Les constantes d'équilibre de *Langmuir* de l'AO-10 étaient positives et les valeurs des fonctions d'erreurs faibles, l'AO-10 était plus compétitive.

Pendant l'adsorption de l'AR-151 en présence de l'AO-10 par le charbon actif d'Aldrich, seulement 3 modèles type-II ont été favorable pour l'adsorption d'AO-10 et un modèle type-III pour l'adsorption de l'AR-151 qui est également favorable, pour le 1<sup>er</sup> cas, les énergies d'adsorption de l'AR-151 étaient trouvées positives et pour le 2<sup>ème</sup> cas les énergies d'adsorptions de l'AO-10 ont été obtenues positives.

Les Modèles d'isotherme linéaire de *Langmuir* étendu pour l'adsorption d'orange acide 10 en présence du rouge Acide 151 et vice-versa par le charbon actif d'Aldrich ont donné de bon résultats.

D'après les résultats obtenus, nous avons observé que les pépins de raisin transformés en charbon actif peuvent être employés comme adsorbants dans le système simple et binaire, alors que le charbon actif d'Aldrich n'est pas efficace dans le système simple pour l'adsorption de l'AO-10 ou de l'AR-151 mais il peut être un bon adsorbant pour la multi-solution, c'est pourquoi il vaut penser à l'imprégnation ou à des adsorbants combinés.

En conclusion, en employant les déchets agro-alimentaires sous forme unique ou combinée, activée ou à l'état naturel, nous pouvons contribuer largement au développement durable et participer à sauvegarder et préserver nos ressources naturelles pour les générations prochaines. Enfin, la solution radicale réside dans la recherche des colorants minéraux facilement dégradables ou régénérables.

## Annexe

### Pépins de raisins

1/Analyse FTIR

-Pépins de raisins à l'état brut

1000  $\text{cm}^{-1}$ , divers spectres correspondant aux déformations des liaisons C-O-H dans les acides carboxyliques.

Dans le domaine de 1000-1400  $\text{cm}^{-1}$ , plusieurs spectres d'adsorption correspondant à la vibration de la liaison C-N.

Deux bandes autour de 1459,7 et 1628,5  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons N-H.

Deux pics à 2855,5 et 2923,7  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison de valence C-H.

Une bande assez large à 3424,1  $\text{cm}^{-1}$  indiquerait la présence de formation du O-H.

-Pépins de raisins activés par  $\text{H}_3\text{PO}_4$

À 1000  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent plusieurs pics notamment à 522,5 ; 627,9 et 825  $\text{cm}^{-1}$  pouvant correspondre aux déformations hors du plan des liaisons C-O-H dans les acides carboxyliques et vibrations de balancement des amines.

Dans le domaine 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  on peut observer une bande à 1149,5  $\text{cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à la vibration de déformation des groupes O-H.

Dans le domaine 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$ , deux pics dominant assez net observés autour de 1451,6 et 1583,8  $\text{cm}^{-1}$ , ils peuvent être attribués aux vibrations d'élongation des doubles liaisons et des vibrations de déformation des liaisons N-H pour les groupements carbonyles.

Un pic observé à 1733,5  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à une liaison de valence de C=O.

Dans le domaine 2000-2800  $\text{cm}^{-1}$ , un pic assez net apparaît à 2341,5  $\text{cm}^{-1}$  pouvant être attribué aux liaisons P-H.

Le domaine 2800-3200  $\text{cm}^{-1}$  est dominé par deux bandes de 2856,8 et 2920,4  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées aux vibrations C-H.

Dans le domaine 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$  on remarque plusieurs bandes d'absorption correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O-H (alcooliques et phénoliques).



-Pépins de raisins activés par KOH

1000  $\text{cm}^{-1}$ , les divers pics à l'instar des spectres précédents correspondant aux déformations hors du plan des liaisons C-O-H dans les acides carboxyliques et vibrations de balancement des amines.

à 1040  $\text{cm}^{-1}$ , bande correspondante au vibration d'élongation C-O (-C-O-H) des groupements alcooliques et éventuellement phénoliques, groupements soufrés S=O.

à 1799,9  $\text{cm}^{-1}$ , un signal correspondant aux déformations des liaisons N-H.

Le domaine 2800-3200  $\text{cm}^{-1}$  est dominé par deux bandes de 2859,2 et 2921,6  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées aux vibrations C-H.

Un pic assez large et net à 3422,5  $\text{cm}^{-1}$  et un pic de faible intensité à 3873,3  $\text{cm}^{-1}$  qui révèlent la présence de fonctions alcools (liaisons O-H, N-H) éventuellement phénoliques et/ou des fonctions amines primaires ou secondaires.

-Pépins de raisins activés chimiquement et physiquement

A 618,8 et 745,8  $\text{cm}^{-1}$  suggèrent l'existence des groupements halogènes C-X avec X=F, Cl, Br ou I)

Un pic à 815  $\text{cm}^{-1}$  suggère l'existence des groupements alcènes (C=C-H)

Une bande assez large à 1135,9  $\text{cm}^{-1}$ , vibration d'élongation C-O représente des groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques.

Un pic assez net à 1383,9  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de la liaison C-N.

Une bande assez net à 1600,9  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation dans le plan des liaisons N-H.

2853,5 et 2921  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons de valence C-H.

Un pic assez net à 3414,5  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribue aux vibrations d'élongations des liaisons O-H ou aux amines.

-Pépins de raisins traités par le  $\text{CaCl}_2$

à 1000  $\text{cm}^{-1}$ , on observe plusieurs pics qui suggèrent l'existence des groupes halogènes (C-X avec X-F, Cl, Br ou I).

Dans le domaine de 1000-1400  $\text{cm}^{-1}$  on observe plusieurs spectres d'absorption correspondant à la vibration de la liaison C-N.

Une bande assez nette à 1625,8  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison N-H.

Un pic à 1739,7, les liaisons C=O des fonctions acides carboxyliques.

Dans le domaine 2000-3200  $\text{cm}^{-1}$  on observe plusieurs bandes d'absorption qui peuvent être attribuées aux vibrations C-H.

Dans le domaine 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$  on remarque deux bandes à 3415,4 et 3930,9  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O-H.

-Pépins de raisins activés physiquement

à 1000  $\text{cm}^{-1}$ , divers spectres correspondant aux déformations des liaisons C-O-H dans les acides carboxyliques.

Dans le domaine 1400-1800  $\text{cm}^{-1}$ , les pics dominants et assez net sont observés autour de 1428,5 et 1616,1  $\text{cm}^{-1}$ , ils peuvent être attribués aux vibrations d'élongation des doubles liaisons et des vibrations de déformation des liaisons N-H pour les groupements carbonyles.

Dans le domaine de 2000-2800  $\text{cm}^{-1}$  plusieurs pics apparaissant correspondant aux liaisons C-H.

Dans le domaine 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$  plusieurs pics apparaissent correspondant aux liaisons O-H.

-Charbon actif Aldrich

3688  $\text{cm}^{-1}$  vibration d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols. Elle indique aussi la présence de la molécule d'eau de cristallisation.

3680  $\text{cm}^{-1}$  probable présence d'O-H non associé.

1918,6  $\text{cm}^{-1}$  vibration d'élongation C=O, C=C, C=N et N=O.

1539,4  $\text{cm}^{-1}$  une large bande, elle indique la présence de groupement amide I.

1139,8  $\text{cm}^{-1}$  vibration d'élongation C-O représente des groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques de type C-O-H, une ou deux bandes de forte intensité résultant de la vibration d'élongation C-O (groupement de toute classe).

Adsorbants	Indice <sub>(Iode)</sub> (mg/g)	Indice <sub>(BM)</sub> (mg/g)	pH <sub>pcz</sub>
Etat naturel	420	60	6,3
Activation H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1018	299	7
Activation KOH	686	134	8,6
Traitement CaCl <sub>2</sub>	569	128	5,8
Activation physique	589	144	7,2
Activation mixte	642	209	4,4
Aldrich	889	297	6,7

## Novaux d'abricots

Adsorbants	Indice <sub>(Iode)</sub> (mg/g)	Indice <sub>(BM)</sub> (mg/g)	pH <sub>pcz</sub>
Etat brut	240	76	5,4
Activation H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	816	275	3,6
Aldrich	883	270	6,5

-Test de Boem

Valeurs de groupements fonctionnels obtenues pour les charbons étudiés

Adsorbant	Acides carboxyliques	lactones	phénols
Charbon Aldrich	0,12	1,17	1,16
Charbon d'Abricot	0,5	8,5	1,5

-Taux de cendres

Matériaux	Taux de cendres
Charbon issue des noyaux d'Abricot	5
Charbon actif d'Aldrich	3

## RÉFÉRENCE

- [1], A.K. Bhattacharya, S. N. Mandal, S. K. Das, Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, 123, 2006, pp: 43-51
- [2], Alkhamis, K.A., Wurster, D.E, Prediction of Adsorption from Multicomponent Solutions by Activated Carbon Using Single-Solute Parameters Part II-Proposed Equation, *AAPS PharmSciTech*, 3 (3) article 23, (2002).
- [3], Barrow N.J, A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil, *J. Soil Sci.*, 34, 1983a, 733-750.
- [4], Barrow N.J, On the reversibility of phosphate sorption by soils, *J. Soil Sci.*, 34, 1983b, 751-758.
- [5], Bart, H.J., von Gemmingen, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, article « Adsorption », U. (2005)
- [6], Baudu, M., Le Cloires, P., Martin, G, Modélisation des isothermes d'adsorption sur charbon actif des composés aromatiques en solution aqueuse, *Chem. Eng. J.*, 41, (1989), 81-89.
- [7], Baudu M, Raveau D, Guibaud G., Application of the IAS theory combining to a three compartments description of natural organic matter to the adsorption of atrazine or diuron on activated carbon, *Journal of Environmental Technology*, 25, (2004), 763- 773.
- [8], Belayachi Hanane, Préparation et caractérisation d'un support adsorbant à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organiques dans les solutions simples et binaires, *Mémoire de Magister. Soutenu en 2009, Université de Mostaganem.*
- [9], Belkharchouche Djanet, Adsorption du Bore par les Alumines modifiées. Magistère, Université Mentouri-Constantine Faculté des Sciences exactes, Département de Chimie 2010.
- [10], Bekkouche Salim, Thèse Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO<sub>2</sub> P25 Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons, Université Mentouri Constantine .Faculté des Sciences de l'Ingénieur .Département de Chimie industrielle 2012.
- [11], Bolan N.S., Barrow N.J., Posner A.M., Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxydes. *J. Soil Sci.*, 36, 1985, 187-1 97.
- [12], Bouden Zelikha, Magistere.Adsorption du Bore en solution aqueuse par le charbon actif et l'Alumine, Université Mentouri Constante Faculté des sciences exactes département de Chimie 2007.
- [13], Bouhadjar Saadia Ilhem. Noyaux d'Abricot Activés pour le traitement d'une Solution Simple et Binaire, Magister Genie des Procedes.Universite de Mostaganem.2011.
- [14], Brasquet C., Le Cloirec P., Experimental data modelling using classical models and neural networks, *Chemical Engineering Science* , 55 , 2000, 2767-2778.
- [15], Calvet R., Adsorption of organic chemicals in soils, *Environ. Health Persp.*, 83, 1989, 145-177.
- [16], Carmen Manole Creangă., Thèse présentée pour obtenir le titre de Docteur de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Énergétique et Procédés

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Soutenue le 14 mai 2007.

[17], C.H Giles, T.H.Macewan, D.Smith, J. Chem.Soc., 1960, 3973-3993,

[18], C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, C.-F.Lin and S.-L. Lo, Modelling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi-component isotherm, Chemosphere, 47, 2002, 283-292.

[19], Choy, K.K.H; Porter, J.F.; McKay, G, Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon. Chem. Eng. J., 103, 2004, 133-145.

[20], Choy, K.K., Porter, J.F., McKay, G, Single and multicomponent equilibrium studies for the adsorption of acidic dyes on carbon from effluents, Langmuir, 20, 2004, 9646-9656.

[21], C. Sheindorf, M. Rebhun, M. Sheintuch, J. Colloid Interface Sci., 79, 1981, 136

[22], C. Sheindorf, M. Rebhun, M. Sheintuch, A Freundlich-type multicomponent isotherm, Journal of Colloid and Interface Science, 79, 1981, 136-142.

[23], C. Theivarasu, S. Mysamy, Equilibrium and kinetic adsorption studies of Rhodamine-B from aqueous solutions using cocoa (*Theobroma cacao*) shell as a new adsorbent, International Journal of Engineering Science and Technology, Vol.2(11), 2010, 6284-6292.

[24], Dégremont, Mémento Technique de l'eau, Tome 2, 9ème Edition, 1989, p.221.

[25], Djourdem Abderrahmane, Elimination du phénol et du vert de malachite par la sciure de bois activée, Mémoire de Magister en Génie des procédés, Soutenu en 2009, Université de Mostaganem.

[26], Emna Errais, Thèse de Doctorat. Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Université de Strasbourg 2011.

[27], Fadi Al Mardni, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Soutenue le 16 septembre 2008, Thèse Docteur de l'université de Poitiers Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers Spécialité : Chimie et Microbiologie de l'Eau.

[28], Freundlich, H.Z., Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem., 57A, 1906, 385-470.

[29], Fritz W., Schlünder E.U., Simultaneous adsorption equilibrium of organic solutes in dilute aqueous solution on activated carbon, Chemical Engineering Science, 29, 1974, 1279-1282.

[30], Fritz, W., Schlünder, E.U., Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon, J. Chem. Eng. Sci., 36, 1981, 721-730.

[31], Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J., Activated carbon adsorption of some phenolic compounds, Adsorption, 9, 2003, 107-115.

[32], Garcíá Galdo, J., Jáuregui Haza, U., Análisis de los modelos para describir el equilibrio de adsorción en sistemas cromatográficos, Revista Facultad de Ingeniería, 23, 2001, 55-70.

[33], Giles C.H., Smith D., Huitson A., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science, 47, 1974, 755-765.

[34], Gregg, S.J., Sing, K.S., Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London, 1982

- [35], Hamdaoui O., Naffrechoux E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II .Models with more than two parameters, *Hazardous Materials*, 147, 2007b, 401-411.
- [36], Hamzaoui Mohammed, Etude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de colorants, Mémoire de Magister, Soutenu en 2012. Université de Mostaganem.
- [37], H.Freundlich, Adsorption in solution, *Phys.Chem.Soc*, 40, 1906, 1361-1368.
- [38], H. Freundlich, on adsorption in solutions, *Z Physik. Chem*, 57, 1906, 385-471.
- [39], Hinz C., Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99, 2001, 225-243.
- [40], I.Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. American Chemical Society*, 38, 1916, 2221–2295.
- [41], I.Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J.Am.Chem.Soc.*, 40, 1918, 1361-1368.
- [42], Julien Reungoat, Thèse de Doctorat Génie des Procédés et de l'Environnement. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone, Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Université de Toulouse, L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 05 Décembre 2007.
- [43], 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, 2007, 196-204.
- [44], K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 5, 1966, 212–223.
- [45], LeVan, M.D., Vermeulen, T., Binary Langmuir-like and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions, *J. Phys. Chem.*, 85, 1981, 3247-3250.
- [46], Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22, 2007, 249-275.
- [47], M.C.Ncibi, Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 2008, 207–212.
- [48], McKay, G., Al Duri, B., Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations, *Chem. Eng. J.*, 41, 1989, 9-23.
- [49], Meral Turabik, Adsorption of basic dyes from single and binary component systèmes onto bentonite : Simultaneous analysis of basic Red 46 and basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 2008, 52-64.
- [50], M.M.Dubinin. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1979, 1961.
- [51], Monneyron, P., Faur-Brasquet, C., Sakoda, A., Suzuki, M., Le Cloirec P., Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data, *Langmuir*, 18 (13), 2002, 5163-5169.

- [52], Myers, A.L., Prausnitz, J.M., Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE J.*, 11 (1), 1965, 121-127.
- [53], Nabil Ettlili, Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [54], Naima Gherbi , Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle 2008.
- [55], Ng, C.; Losso, J.N.; Marshall, W.E.; Rao, R.M, Freundlich adsorption isotherms of agricultural by product-based powered activated carbons in a geosmin-water système. *Bioresour. Technol.*, 85, 2002, 131-133.
- [56], Nouredine Barka, Thèse de Doctorat. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, UFR : Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués Université Ibn Zohr-Agadir-Maroc, 07/07/2008.
- [57], O.Ferrandon, H. Bouabane, M. Mazet , Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des sciences de l'eau*, 8, 1995, 183-200.
- [58], O.Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophénols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 2007, 401–411.
- [59], Ponec, V., Knor, Z., Cerny, S., Adsorption on solids, Butterwords Group, London, 1974.
- [60], Quinones, I., Guiochon, G., Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surfaces, *J. Colloid and Interf. Sc.*, 183, 1996, 57-67.
- [61], R. E. Treybal, Mass-transfer Operations, 3rd Ed., McGraw-Hill (1981).
- [62], S.Barclay, C.Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group University of Natal Durban, for the South African. Water Research Commission 2000.
- [63], S.E. Chitour, Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU. Alger (1981).
- [64], 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, 2009, 1347–1354.
- [65], T.F.Hassanein, Utilization of Agro-Lignocellulosic materials for the removal of basic dyes from aqueous solutions, Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. University of Chemical Technology and Metallurgy. Faculty of Chemical and Systematic Engineering. Department of Chemical Engineering, Sofia, Bulgaria. 2011.