



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M...../IP/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Industries pétrochimiques

Option: Génie pétrochimique

Thème

Modélisation non linéaire de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène et du rouge Congo sur deux charbons actifs commerciaux

Présenté par

1- NENNOUCHE Mohamed

2- KHELIFA Mohamed Nouh

Soutenu le 23/08/ 2020 devant le jury composé de :

Présidente	Mme ZERHOUNI Anissa	M.A.A	Université de Mostaganem
Examinatrice	Mme ATTOUTI Salima	M.C.B	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Mr TERMOUL Mourad	M.C.B	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier notre créateur, pour le courage et la patience qu'il nous donné pour accomplir ce travail.

Nous remercions notre encadrant Dr. TERMOUL MOURAD Pour ses orientations et conseils. Nous tenons à notifier un remerciement spécial à tous mes professeurs qui ont contribué à notre formation de Master.

Nous tenons aussi à exprimer nos profonds remerciements à Mme ZERHOUNI Anissa et Mme ATTOUTI Salima qui ont accepté de jury se modeste travail.

Nous tenons aussi à remercier nos enseignants de département de Génie des procédés pour la formation que nous avons reçue.

Nos derniers remerciements et qui ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

NENNOUCHE MOHAMMED

KHELIFA MOHAMED NOUH

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma mère

Famille NENNOUCHE

Mes amis

Mes collègues

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

À tous ceux qui contribuent au développement durable

et préserve notre univers

NENNOUCHE Mohamed

Dédicaces

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail : A mes chères parents,
pour leurs soutient durant toutes mes années d'études*

A mes chères sœurs

A tous mes amis et mes collègues

A ma famille et toutes les personnes que j'aime

KHELIFA Mohamed Nouh

Résumé

Ce travail nous a permis de comprendre les équilibres d'adsorption de quatre polluants (le bleu de méthylène, le rouge Congo, le phénol et le 4-chlorophénol), sur les deux charbons actifs (Merck et Aldrich). Nous avons cherché le modèle d'adsorption non linéaire le plus valable. Le charbon actif d'Aldrich est capable d'adsorber efficacement ces substances. Les données expérimentales se sont mieux adaptées dans le cas du modèle de Langmuir que le modèle de Freundlich. Les valeurs de coefficients de détermination de Langmuir sont plus près à l'unité par rapport à l'isotherme de Freundlich, ainsi l'isotherme de Langmuir est le plus significative que l'isotherme de Freundlich.

Abstract

This work has allowed us to understand the adsorption equilibrium of four pollutants (methylene blue, Congo red, phenol and 4-chlorophenol) on the two activated carbons (Merck and Aldrich), find the most valid non linear adsorption model. The activated carbon from Aldrich is able to adsorb these substances efficiently. The experimental data fitted better in the case of the Langmuir model than the Freundlich model. The values of the Langmuir coefficients of determination are closer to unity compared to the Freundlich isotherm, so the Langmuir isotherm is more significant than the Freundlich isotherm.

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1** : Quelques caractéristiques de phénol et de 4-chlorophénol.....**page 9**
- Tableau 2** : Quantité adsorbée du bleu de méthylène par les deux charbons actifs. (Temps = 120 min ; m = 0,1 g ; pH = 9,0).....**page 22**
- Tableau 3** : Constantes des modèles d'isothermes et fonctions d'erreurs pour l'adsorption du BM par le charbon actif de Merck et d'Aldrich.....**page 23**
- Tableau 4** : Quantité adsorbée du rouge Congo par les deux charbons actifs. (pH = 7,0 pour le charbon de Merck ; pH= 8 pour le charbon d'Aldrich).....**page 25**
- Tableau 5** : Constantes des modèles d'isothermes et fonctions d'erreurs pour l'adsorption du RC par le charbon actif de Merck et d'Aldrich.....**page 26**
- Tableau 6** : Quantité adsorbée du phénol par les deux charbons actifs.....**page 27**
- Tableau 7** : Constantes des modèles d'isothermes et fonctions d'erreurs pour l'adsorption du phénol par le charbon actif de Merck et d'Aldrich.....**page 28**
- Tableau 8** : Quantité adsorbée du 4-chlorophénol par les deux charbons actifs.....**page 31**
- Tableau 9** : Constantes des modèles d'isothermes et fonctions d'erreurs pour l'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon actif de Merck et d'Aldrich.....**page 32**

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure du bleu de méthylène.....	page 4
Figure 2 : Structure du rouge Congo.....	page 6
Figure 3 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	page 11
Figure 4 : Isothermes d'adsorption.....	page 15
Figure 5 : Isotherme d'adsorption non Linéaire de Langmuir et Freundlich , Cas du bleu de méthylène.....	page 22
Figure 6 : Isotherme d'adsorption non Linéaire de Langmuir et Freundlich , Cas de rouge Congo.....	page 25
Figure 7 : Isotherme d'adsorption non Linéaire de Langmuir et Freundlich , Cas de Phénol.....	page 28
Figure 8 : Isotherme d'adsorption non Linéaire de Langmuir et Freundlich , Cas de 4-chlorophénol.....	page 32

SOMMAIRE

Introduction générale.....	page 1
----------------------------	--------

Chapitre I Les polluants

I.1. Historique	page 4
I.2. Définition.....	page 4
I.3. Bleu de méthylène	page 4
I.3.1. Utilisations	page 5
I.3.2. Toxicité du bleu de méthylène.....	page 5
I.4. Le rouge Congo	page 6
I.4.1. Propriétés physiques et chimiques.....	page 6
I.4.2. Utilisations.....	page 7
I.4.3. Toxicité.....	page 7
I.5. Le phénol et 4-chlorophénol.....	page 7

Chapitre II Processus d'adsorption

II.1.Introduction.....	page 10
II.2.Historique	page 10
II.3.Définition.....	page 10
II.4.Les types d'adsorption.....	page 11
II.4.1. Adsorption chimique.....	page 11
II.4.2. Adsorption physique.....	page 12
II.5.Utilisation industrielle d'adsorption.....	page 12
II.6.Facteurs influents l'adsorption.....	page 13

II.6.1.	Surface spécifique	page 13
II.6.2.	Porosité.....	page 13
II.6.3.	Nature de l'adsorbât	page 13
II.6.4.	Nature et choix de l'adsorbant.....	page 13
	➤ Distribution de la taille des particules	page 13
	➤ Facteur de forme	page 13
	➤ Distribution de la taille des pores	page 14
	➤ Surface spécifique.....	page 14
II.6.5.	Polarité	page 14
II.6.6.	pH.....	page 14
II.6.7.	Température.....	page 14
II.7.	Isothermes d'adsorption	page 14
II.7.1.	Classification des isothermes d'adsorption.....	page 15
	• Isotherme de type I	page 15
	• Isotherme de type II	page 16
	• Isotherme de type III.....	page 16
	• Isotherme de type IV.....	page 16
	• Isotherme de type V.....	page 16
II.8.	Modèles d'adsorption	page 16
II.8.1.	Modèle de Langmuir.....	page 17
II.8.2.	Modèle de Freundlich.....	page 17
II.8.3.	Modèle de Temkin.....	page 18

Chapitre III Partie expérimentale

III.1.	Introduction	page 19
--------	--------------------	---------

III.2. Méthode d'analyse d'erreurs.....	page 19
III.3. Isotherme d'adsorption des colorants étudiés.....	page 20
III.3.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	page 20
III.3.2. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène.....	page 21
III.3.3. Isotherme d'adsorption du rouge Congo.....	page 24
III.3.4. Isotherme d'adsorption du phénol.....	page 27
III.3.5. Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol.....	page 30
Conclusion générale.....	page 34
Référence Bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale :

Dans le domaine de l'environnement, il est très important de disposer d'outils capables de détecter la présence de polluants ou de substances toxiques au sein des milieux aqueux, tels que les écosystèmes aquatiques, l'eau des stations d'épuration, les effluents industriels. En effet, le problème de la pollution de l'eau, par exemple, par les matières organiques, les pesticides et les ions de métaux lourds devient de plus en plus critique. Pour limiter l'agression des polluants sur les écosystèmes, il convient de mettre au point des outils de détection précoces capables de les détecter rapidement, qui soient en outre facilement transportables sur sites à surveiller et qui présentent des coûts de revient relativement faibles.

Méthodes de traitements des sols pollués peuvent être divisées en deux catégories principales :

- 1- Méthodes destinées à limiter à empêcher la propagation de la pollution à l'environnement immédiat.
- 2- Méthodes destinées à éliminer la pollution.

Parmi les méthodes, on distingue trois grands types de techniques, le premier étant l'excavation du sol avec traitement «on site » (en surface) ou «off site » (dans une usine de traitement).

Du fait des couts élevés de l'excavation, du stockage et du traitement du sol pollué, l'excavation ne doit être envisagée que pour de petites quantités ; pour des volumes plus importants. Elle est à réserver aux sols à concentrations en toxiques très élevées.

Un deuxième type de techniques est formé par les techniques d'encapsulation du site pollué. Cette technique est moins chère que l'excavation suivie d'un traitement, mais elle reste coûteuse et surtout son effet est limité dans le temps.

Une troisième catégorie de techniques, qui est testée et déjà utilisée, est formée par les techniques de traitement in situ, qui connaissent un développement considérable, aussi bien pour les sols pollués par des polluants organiques que les sols pollués par des métaux lourds.

Parmi les techniques utilisées pour le traitement « on site » ou « off site », donc sur sol excavé on trouve :

- Le traitement thermique.
- L'extraction et la flottation.

- Le stripping à l'air et à la vapeur.
- Le traitement chimique.
- Le landfarming.
- Le traitement biologique.

Parmi les techniques de traitement in situ, on distingue :

- L'extraction par lessivage.
- L'électro-réhabilitation.
- Le stripping à l'air et à la vapeur.
- Le traitement biologique.

Les adsorbants sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les charbons actifs ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme.

Ces charbons actifs ont des capacités remarquables d'adsorption provenant entre autre de leur surface spécifique élevée associés à une structure largement microporeuse. Ils trouvent ainsi une utilisation dans des domaines variés tels que le traitement de l'eau (piégeage des métaux lourds, décoloration, activité bactéricide, séparation de composés pharmaceutiques ou de composés miniers,...), le traitement de l'air (masques à gaz, conversion du dioxyde de soufre, récupération de solvants,...) ou même en tant que support catalytique de métaux lors de l'élimination de gaz toxiques. De plus, la présence de nombreuses fonctions oxygénées de surface formées au cours de leur fabrication, peut leur conférer un fort caractère acide. Toutes ces caractéristiques font des charbons actifs des matériaux aux propriétés physico-chimiques intéressantes.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre consacré à l'étude bibliographique des polluants utilisés dans notre mémoire, et le deuxième chapitre donne des généralités sur le phénomène d'adsorption et expose quelques modèles d'isothermes d'adsorption en mode statique.

Le troisième chapitre consacré à la partie expérimentale, l'ensemble des résultats de ce travail concernant l'adsorption de quatre polluants et l'application des modèles linéaire et non

linéaires de Langmuir et de Freundlich et l'étude des mécanismes d'adsorption sur deux charbons actifs commerciaux de Merck et d'Aldrich.

En fin nous terminerons notre étude par une conclusion générale et perspective.

CHAPITRE I
Les polluants

I.1. Historique :

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyers and colorists » (UK) et par l' « American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation (*Perrin, Pierre, 1999*).

I.2. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

I.3. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique (colorant basique) réagissant spécifiquement avec une muqueuse, il permet d'une part de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac ou l'oesophage d'autre part de mieux dessiner la muqueuse intestinale. On trouve le bleu de méthylène dans toutes les bonnes pharmacies, on peut l'avoir en cristaux ou en solution [1]. La nomenclature chimique du bleu de méthylène est le chlorure de méthylthionium ou thiazine, et sa formule brute est $C_{16}H_{18}Cl.N_3S$, et sa formule chimique est :

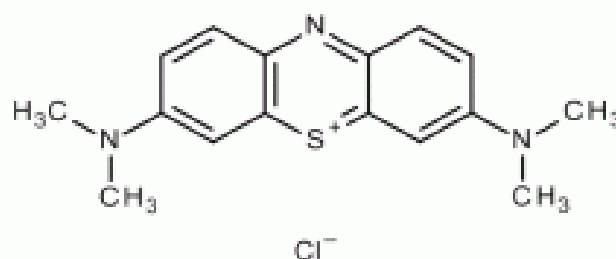


Figure 1 : Structure du bleu de méthylène.

Formule chimique : $C_{16}H_{18}ClN_3S$

Masse molaire : 319,85 g/mol

Solubilité : 40 g.mol⁻¹ à 20 °C

N° CAS : 61-73-4; 122965-43-9 (hydrate)

T° fusion : se décompose par chauffage au-delà de 190 °C

I.3.1. Utilisations :

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant, et est utilisé spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons. La dose à utiliser est de 0,15 à 0,2 mg par litre, la dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente, ce qui le rend le produit peu dangereux à manipuler [1].

I.3.2. Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [2].

I.4. Le rouge Congo

Le rouge Congo est un colorant synthétique, obtenu par l'action de la diazobenzidine sur un acide naphthalène sulfonique, qui vire au bleu en solution acide. C'est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. Le rouge Congo, appartenant à la classe des colorants directs, biazoïques (CI 22120) très utilisés en textile et en teinturerie. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques [3]. Ce colorant a reçu son nom en hommage à l'exploration du fleuve Congo par Stanley l'année de sa découverte

L'usage du rouge Congo dans les industries en cellulose (tissu du Cotton, pulpe du bois et papier) a longtemps été abandonné principalement à cause de sa toxicité. Il colore particulièrement bien les parois des cellules de champignons ; c'est pour cela qu'il est un des colorants les plus utilisés en mycologie générale. Mais la tendance à être abandonné à cause de sa toxicité.

I.4.1. Propriétés physiques et chimiques [4]

Formule moléculaire brute: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$

Diamino-4,4'(Biphenylylene-4,4'Bisazo)-3,3'Di(Naphtalenesulfonate). Disodique. C'est un Colorant anionique.

Classes Chimiques : azoïque, biphenyl, naphtalène, sulfanate.

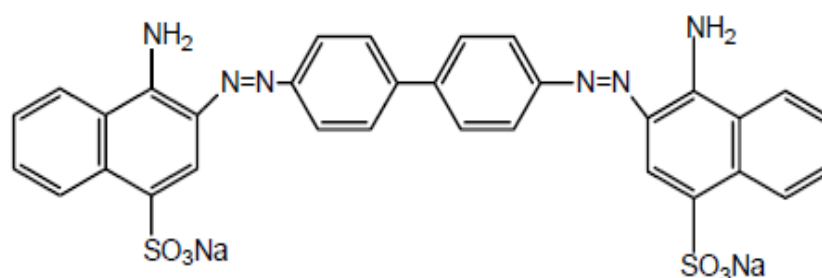


Figure 2 : Structure du rouge Congo.

I.4.2. Utilisations

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides, etc. Contrairement à une certaine opinion, le rouge Congo n'est pas un colorant spécifique de la cellulose ou de la chitine. En mycologie, c'est un colorant universel convenant spécialement pour les parois. Il colore en rose plus ou moins rougeâtre les parois des hyphes fongiques. Utilisable sur matériel frais et exsiccata, ce colorant montre bien les hyphes, les cloisons, les boucles et plus particulièrement la forme et la disposition des paraphyses [3].

I.4.3. Toxicité

En cas d'ingestion, les métabolites s'accumulent dans l'organisme et peuvent avoir des effets mutagènes et cancérogènes. La prise en charge immédiate du problème est prioritaire, mais doit prendre en compte le risque systémique qui conditionne le pronostic :

- Traitement évacuateur par aspiration naso-gastrique.
- Traitement spécifique avec le N-acétylcystéine qui neutralise les métabolites réactifs.

La dose létale orale LD₅₀ du rouge Congo, pour les rats est de 15200 mg/kg de poids corporel, est de 4000 mg/kg pour l'ensemble des lapins et pour l'être humain est de 143 mg/kg de poids corporel [5].

I.5. Le phénol et 4-chlorophénol

Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin, dans l'urine des herbivores (sulfates phénoliques) et dans le goudron de houille. Le phénol est en général un produit de synthèse.

A l'heure actuelle, le phénol est préparé par oxydation de l'isopropylbenzène ou cumène par l'oxygène de l'air (procédé Heck), avec comme sous produit l'acétone (propanone). La formule brute de phénol est C₆H₆O. Le phénol est utilisé pour la fabrication

de produits tels que les résines synthétiques, les colorants. Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et même dilué, continue de former des solutions toxiques. Les vapeurs du phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par des impuretés à l'effet catalytique. Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation des vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures. L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux qui peut finalement entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que maux de tête, bourdonnement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, défaillance respiratoire, troubles cardiaques.

Les chlorophénols sont des produits chimiques organiques formés du phénol (1-hydroxybenzene) par substitution dans l'anneau de phénol avec un ou plusieurs atomes de chlore. Les chlorophénols ont une grande diversité d'applications comme agents désinfectants, en outre, ils sont utilisés comme herbicides, insecticides, bactéricides et en tant qu'agents préservatifs pour le bois. Les effets du 4-chlorophénol dans l'environnement portent principalement sur les organismes aquatiques. La toxicité augmente généralement avec le degré de chloration de l'anneau de phénol. L'Agence de Protection de l'Environnement classe les composés phénoliques comme des polluants prioritaires [6]. Chez les rats, les doses mortelles de phénol chloré ont comme conséquence les tremblements, les convulsions, l'hypotonie, la mort et un début rapide de la rigidité cadavérique. Le 4-chlorophénol a presque les mêmes effets que le phénol sur l'être humain, la dose létale LD_{50} aiguë du 4-chlorophénol pour l'être humain est de 500 mg/kg de poids corporel. Les principales caractéristiques physico-chimiques du phénol et 4-chlorophénol sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : Quelques caractéristiques de phénol et de 4-chlorophénol.

	Phénol	4-chlorophénol
Synonymes	benzophénol – acide phénique ou benzénol	1-chloro4-hydroxybenzène ou para-chlorophénol
Formule brute	C_6H_6O	C_6H_5ClO
Provenance	Merck	Sigma
Masse molaire (g/mol)	94,11	128,56
pH de solution aqueuse	6 environ	6 environ
Solubilité dans l'eau (g/L) à 25 °C	82, (8,7 % à 25 °C)	27,1
Point d'ébullition (°C)	182	220
Point de fusion (°C)	43	43,5
Couleur	Cristaux incolores à 20 °C	Cristaux incolores à 20 °C
type	Phénolate (forme acide)	//

CHAPITRE II
Processus d'adsorption

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous discuterons du processus qui fait l'objet de cette recherche appliquée. C'est l'adsorption. De sa découverte historique à ses nombreux types, méthodes et divisions, ensuite comment modéliser le travail sur les modèles d'adsorption tel que de Langmuir et Freundlich.

II.2. Historique :

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20ème siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications.

II.3. Définition

L'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique qui se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Suivant la nature des phases contiguës, on peut distinguer cinq types d'interface : gaz-solide/ gaz-liquide/ liquide-liquide/ liquide-solide/ solide-solide, et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals.

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption, comme montre la figure (3).

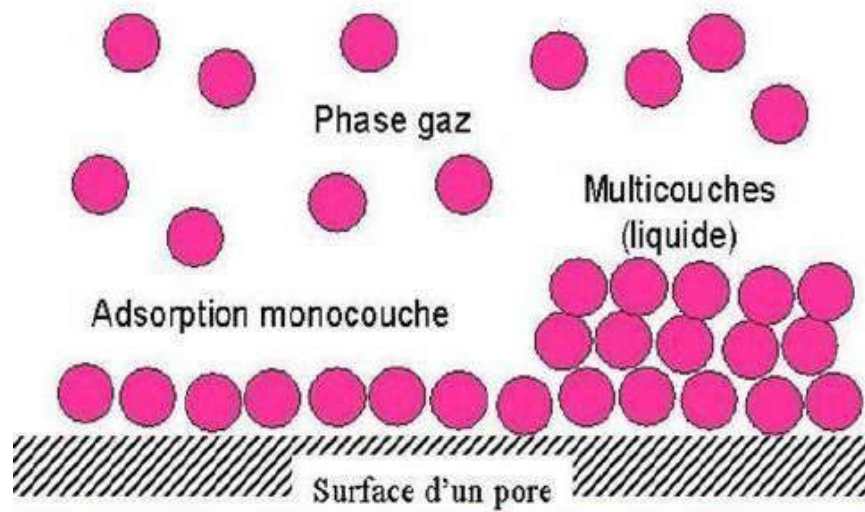


Figure 3 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

II.4. Les 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.4.1. Adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption 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.

La Persorption, constitue un cas particulier de l'adsorption chimique. Certaines molécules d'une substance sont retenues dans les canaux du réseau cristallographique de l'adsorbât jouant ainsi le rôle d'un tamis moléculaire par exemple les aluminosilicates qui retiennent par persorption l'eau, le méthanol, etc.

II.4.2. 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/mole. 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 [7].

II.5. Utilisation industrielle d'adsorption :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- * La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes
- * la rétention des composants à très faibles concentrations, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables,
- * La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- * Le séchage, purification et désodorisation des gaz
- * Le raffinage des produits pétroliers
- * La catalyse de contact
- * La déshumidification et la désodorisation de l'air
- * 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 donne).

Les trois manifestations de l'adsorption par les solides, ont des applications pratiques et nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une modification de la composition d'un mélange gazeux, d'un mélange liquide, puissent avoir des développements industriels par contre, l'adsorption des gaz et vapeurs purs, présente moins d'intérêt pratique.

II.6. Facteurs influents l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : la surface spécifique, la porosité, la nature de l'adsorbât, ainsi que la nature et le choix de l'adsorbant.

II.6.1. Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique [8]. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules, elle est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, cette dernière peut être augmentée généralement par traitement ou par broyage de la masse solide qui augmente sa porosité totale [9].

II.6.2. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [10].

II.6.3. Nature de l'adsorbât

D'après la règle de Lundenius « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube, l'optimisation des paramètres analytiques et particulièrement le pH augmente le rendement d'adsorption des polluants contenus dans les solutions aqueuses [8].

II.6.4. Nature et choix de l'adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre paramètres essentiels qui sont : la distribution de la taille des particules, le facteur de forme, la distribution de la taille des pores et la surface spécifique.

➤ Distribution de la taille des particules

La distribution de la taille des particules détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement.

➤ Facteur de forme

Le facteur de forme dépend des propriétés mécaniques du solide tel que (l'élasticité, la dureté, la compressibilité et en particulier sa résistance à l'attraction).

➤ **Distribution de la taille des pores**

La distribution de taille des pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [11].

➤ **Surface spécifique**

La surface spécifique est une mesure de capacité de sorption de l'adsorbant, en pratique la détermination de ces paramètres cités est relative et dépend de la méthode de mesure et les relations sont assez approximatives.

II.6.5. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques (les hydrocarbures, les dérivés chlorés, le phénol et les autres dérivés benzéniques) peu solubles en milieu aqueux est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux). Par contre, elle est insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [12].

II.6.6. pH

Le pH possède un effet sur le rendement d'adsorption, les meilleurs résultats sont obtenus aux pH acides pour les adsorbats cationiques et aux pH basiques pour les adsorbats anioniques [9], en tenant compte du point isoélectrique de l'adsorbant.

II.6.7. Température

L'adsorption est un phénomène généralement exothermique, en pratique il n'y a pas de modifications significatives dans l'intervalle de température compris entre 5 et 20 °C [13]. La vitesse d'adsorption varie en fonction de la température, généralement elle obéit à la loi d'Arrhenius.

II.7. Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes dans la phase liquide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase liquide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter. Des Auteurs (1974) ont proposé les modèles d'adsorption dans lesquels quatre types particuliers sont utilisés. Ils correspondent aux formes principales d'isothermes généralement observées qui sont représentées dans la figure 4.

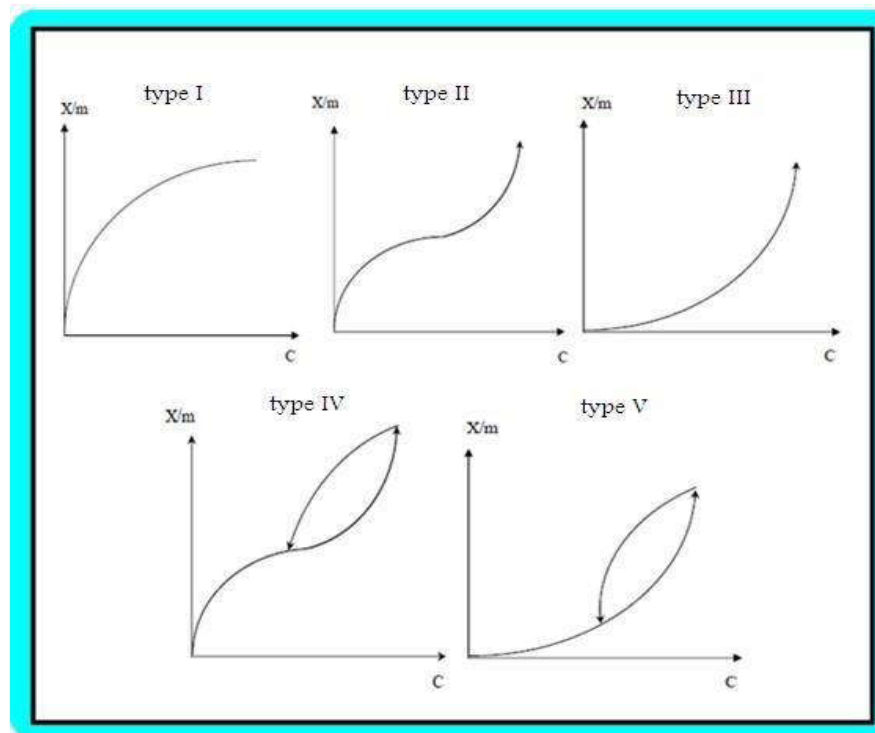


Figure 4 : Isothermes d'adsorption

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes:

- **Isotherme de type I:**

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 \AA .

- **Isotherme de type II:**

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macro-pores de diamètre supérieurs à 500 Å.

- **Isotherme de type III:**

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly-moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire.

- **Isotherme de type IV:**

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly-couche démarre quand la mono-couche est totalement réalisée.

- **Isotherme de type V:**

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la poly-couche démarre, bien avant que la mono-couche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores.

II.8. Modèles d'adsorption :

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir et Freundlich [14].

II.8.1. Modèle de Langmuir :

L'équation du modèle de Langmuir initialement obtenus des études cinétiques est basée sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est constituée d'un nombre définie de sites d'adsorption homogènes ayant la même énergie d'adsorption. Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule de substrat, de la même manière que les autres sites et qu'il n'a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle d'adsorption de Langmuir sert à déterminer la capacité maximale d'adsorption, lorsqu'elle n'est pas atteinte durant l'expérience. Elle est basée sur l'hypothèse physique suivante : la capacité d'adsorption maximale atteinte est traduite par une monocouche d'adsorption et que l'énergie d'adsorption est distribuée de façon homogène sur toute la surface de l'adsorbant.

L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Avec:

q_m : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées).

b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$: permettent de déterminer q_m et b [15].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

II.8.2. Modèle de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme :

$$Q = K_f C_{eq}^{1/nf} \quad (3)$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorption à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/n_f$: constants de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (4)$$

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/l)

$1/n$: constante de Freundlich indiquant l'intensité de l'adsorption

K_f : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption (mg/g)

II.8.3. Modèle de Temkin :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (5)$$

Avec :

q_e : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g) .

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

R : constante universelle des gaz parfaits (J/mol. K).

T : température absolue (K).

b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol/g.mg)

K_T : constante d'équilibre (L/mg)

CHAPITRE III
Partie expérimentale

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité des charbons actifs commerciaux pour épurer des solutions aqueuses contenant des colorants (bleu de méthylène 'BM' et rouge Congo 'RC'). Le choix de ces molécules a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par leur facilité de dosage dans l'eau. Le bleu de méthylène constitue en outre un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption: le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution, la dose d'adsorbant. Après, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés. Enfin, nous avons tenté d'utiliser le logiciel OriginPro8.0 pour la régression non linéaire des deux modèles adsorption des deux colorants. Les données expérimentales utilisées dans ce travail sont tirées à partir d'une thèse de doctorat réalisée au laboratoire SEA2M [16].

III.2. Méthode d'analyse d'erreurs

Afin de vérifier la validité du modèle d'isotherme, il est essentiel de calculer les fonctions d'erreurs, grande différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, cela indique que les modèles d'isothermes ne peuvent pas décrire des données expérimentales d'adsorption. Plusieurs méthodes d'analyse d'erreur telles que le coefficient de corrélation (R^2), Chi-Square static (χ^2), l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et le pourcentage d'erreur moyen (APE) donné par les équations (6, 7 et 8) ont été utilisées afin de confirmer les modèles les mieux adaptés [17]. En général, des valeurs plus faibles de χ^2 indiquent une similarité entre les données obtenues à l'aide d'un modèle et celles obtenues expérimentalement (des valeurs plus élevées de χ^2 augmenteront la différence entre le modèle et les données expérimentales), ainsi plus l'ajustement de la courbe est bon plus la valeur de RMSE est petite. Les modèles convergent et deviennent favorables avec des valeurs plus faibles des fonctions d'erreur. Dans la présente d'étude, l'analyse de régression non linéaire en utilisant le logiciel OriginPro 8.5.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \dots \dots \dots (6)$$

$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{N-2}\right) \cdot \sum_1^N (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2} \dots \dots \dots (7)$$

$$APE = \left(\sum_1^N (|q_{e,exp} - q_{e,cal}| / q_{e,exp}) / N\right) \cdot 100 \dots \dots \dots (8)$$

Si les valeurs obtenues par le modèle sont similaires à celles de l'expérience, le chi-square statique et le RMSE seront les plus petits possibles. Exp et calc sont les valeurs expérimentales et calculées et N est le nombre d'observations des données expérimentales.

III.3. Isotherme d'adsorption des colorants étudiés :

L'isotherme d'adsorption est la courbe reliant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbé sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...

III.3.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbé restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbé présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbé restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \times V \dots\dots\dots(9)$$

Où C_0 : concentration initial de l'adsorbat (mg/L).

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

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (L).

III.3.2. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène peut servir à caractériser la mésoporosité des charbons actifs. Dans une série de béchers, on a introduit successivement 0,1 g de charbon actif qui est mis en contact avec 25 mL de la solution du bleu de méthylène de concentration initiale C_0 variant de 319,86 mg/L (10^{-3} mol/L) à 2878,7 mg/L (9×10^{-3} mol/L), l'ensemble est agité pendant un temps de contact de 2 heures. Puis le filtrat est analysé à $\lambda = 665$ nm et la quantité q_e (mg/g) calculée par l'équation (2).

Les résultats d'adsorption du bleu de méthylène par les deux charbons actifs sont tabulés dans le tableau 2. Les modèles d'isothermes non linéaires de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués pour la présente étude pour estimer les différents paramètres des modèles. Les coefficients de corrélation acceptable étant en général supérieur à 0,90. La modélisation non linéaire des deux modèles d'isothermes est représentée sur la figure 5. Les constantes des deux modèles d'adsorption ainsi que les fonctions d'erreurs sont rassemblés dans le tableau 3.

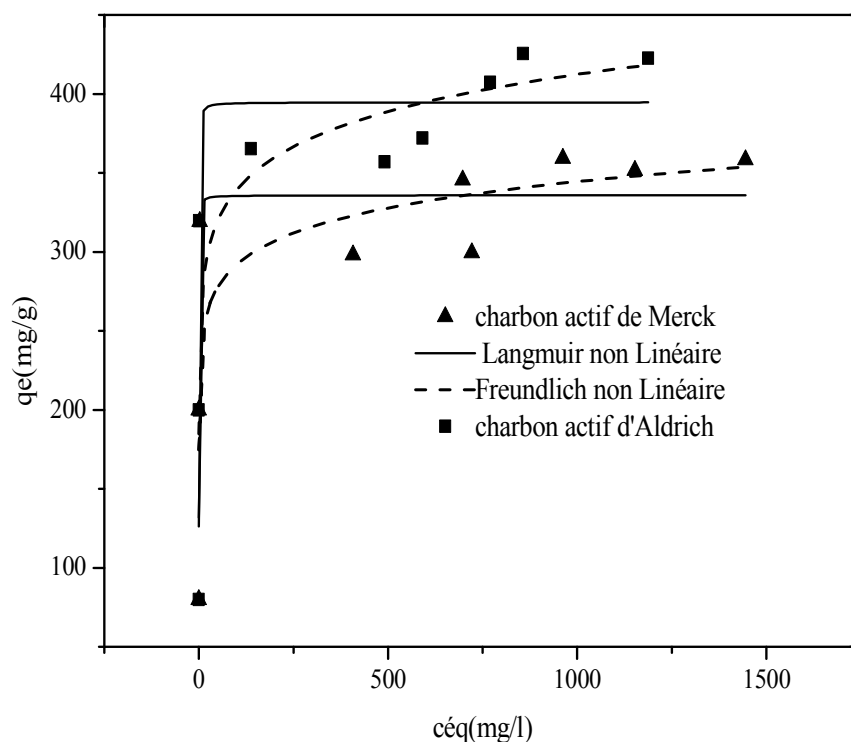


Figure 5 : Isotherme d'adsorption non Linéaire de Langmuir et Freundlich , Cas du bleu de méthylène.

Tableau 2 : Quantité adsorbée du bleu de méthylène par les deux charbons actifs. (Temps = 120 min ; m = 0,1 g ; pH = 9,0).

Adsorbant	Charbon actif de Merck		Charbon actif d'Aldrich	
	C_{eq} (mg/L)	q_e (mg/g)	C_{eq} (mg/L)	q_e (mg/g)
Concentration initiale ($\times 10^3$ mol/L)				
1	0,0774	79,945	0,0774	79,9456
2,5	0,0968	199,888	0,1548	199,811
4	2,2614	319,2946	0,4058	319,7585
5	407,3761	297,989	137,8573	365,3606
6	721,8148	299,3363	491,0199	357,035
6,5	697,0314	345,5146	590,9277	372,0405
7,5	961,9034	359,2616	769,8325	407,2793
8	1152,4253	351,6136	856,5742	425,5764
9	1445,178	358,3903	1188,0514	422,6721

Tableau 3 : Constantes des modèles d'isothermes et fonctions d'erreurs pour l'adsorption du BM par le charbon actif de Merck et d'Aldrich.

Modèle	Langmuir					Freundlich				
	K_L	b	R^2	X^2	APE	K_F	n	R^2	X^2	APE
Charbon actif de Merck	8,33	335,80	0,85	263,16	48,69	209,96	13,95	0,65	607,08	47,09
Charbon actif d'Aldrich	6,07	394,66	0,91	373,25	61,80	229,67	11,80	0,74	842,56	52,98

La figure 5 montre les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les deux charbons actifs. La figure montre clairement la plus grande capacité d'adsorption par le charbon actif d'Aldrich. L'accroissement de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale est du au fait qu'en présence d'une concentration élevée en adsorbant (masse en adsorbant élevée), les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbant deviennent nettement plus élevées comme l'affirment aussi Martin *et al* [18], et Kifuani *et al* [19]. Il y a donc un effet de masse. Plus la masse de soluté en solution est élevée plus grande est l'adsorption du soluté sur le charbon actif.

L'adaptation du modèle non linéaire de Langmuir pour les deux systèmes est représentée sur la figure 5 avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les fonctions d'erreurs tels que le Chi-square sont très élevés mais par contre l'APE est significative et égale à 48.69 % pour le charbon du Merck et 61,733% pour le charbon d'Aldrich. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir non-linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g). Nous avons obtenu des constantes K_L différentes et les capacités d'adsorption « b » ne sont pas assez différentes. K_L prend une valeur de 8,33 pour le charbon actif de Merck et 6,07 pour le charbon actif d'Aldrich. Ces valeurs de K_L indiquent que le charbon actif de Merck et le charbon actif d'Aldrich présentent une similarité des facteurs d'énergie pour l'adsorption

du bleu de méthylène. La capacité d'adsorption pour les charbons actifs de Merck et d'Aldrich est respectivement de 335,8, et 394,7 mg/g.

Le modèle non linéaire de Freundlich ne pas décrit l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs étudiés car le coefficient de corrélation est bas. Nous pouvons dire que la forte adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif du Merck ou d'Aldrich est due probablement à la présence d'une porosité accrue, les pores étant caractérisés par leur pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que le bleu de méthylène. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif pouvant expliquer aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

III.3.3. Isotherme d'adsorption du rouge Congo

Le temps, la dose, et le pH ces paramètres ont été choisis arbitrairement pour établir l'isotherme d'adsorption du rouge Congo sur les deux adsorbants. 25 mL des concentrations initiales de 100 à 1000 mg/L ont été mélangées avec une dose optimale de chaque adsorbant ($m=0,1$ g pour le charbon de Merck ; $m=0,2$ g pour le charbon d'Aldrich), le tout est agité pendant un temps déterminé préalablement (120 min pour le charbon du Merck et 240 min pour le charbon d'Aldrich). La figure 6 montre les isothermes d'adsorption du rouge Congo pour les deux charbons actifs. Comme il est montré sur la même figure, ces isothermes obéissent au modèle de Langmuir pour tous les systèmes étudiés et le modèle de Freundlich s'applique dans le cas de l'adsorption de rouge Congo sur le charbon actif de Merck. Les paramètres de ces deux modèles ainsi que les coefficients de corrélation et les fonctions d'erreurs sont résumés dans les Tableaux 5.

Tableau 4 : Quantité adsorbée du rouge Congo par les deux charbons actifs. (pH = 7,0 pour le charbon de Merck ; pH= 8 pour le charbon d'Aldrich).

Charbon actif de Merck			Charbon actif d'Aldrich		
C_o (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	q_e (mg/g)	C_o (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	q_e (mg/g)
0	0	0	0	0	0
100	3,172	24,207	400	4,4	49,45
200	6,278	48,431	500	4,693	61,91
300	23,43	69,143	700	7,152	86,61
400	97,087	75,728	1000	14,49	123,19
500	151,456	87,136	1800	88,026	213,99
600	279,207	80,198	2600	669,58	241,3
700	362,362	84,41	//	//	//

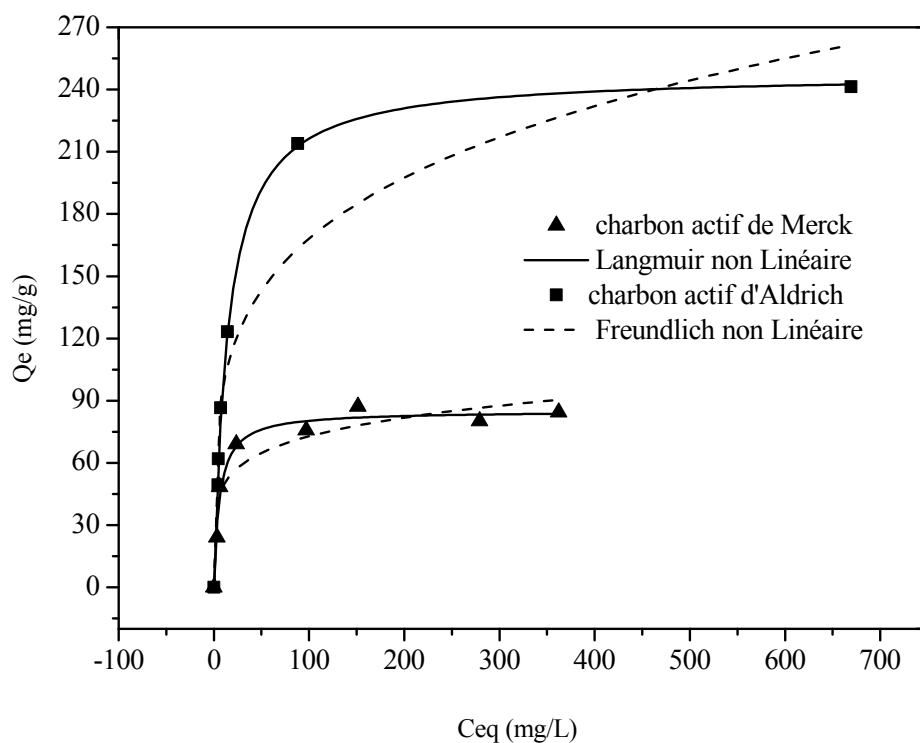


Figure 6 : Isotherme d'adsorption non Linéaire de Langmuir et Freundlich , Cas de rouge Congo.

Tableau 5 : Constantes des modèles d'isothermes et fonctions d'erreurs pour l'adsorption du RC par le charbon actif de Merck et d'Aldrich.

Modèle	Langmuir					Freundlich				
	K_L	b	R^2	X^2	APE	K_F	n	R^2	X^2	APE
Charbon actif de Merck	0,16	85,05	0,99	148,69	53,07	33,53	5,94	0,90	361,42	50,92
Charbon actif d'Aldrich	0,06	247,75	0,99	718,09	167,80	57,63	4,30	0,88	1157,60	43,21

La modélisation non-linéaire de l'équation de Langmuir portée graphiquement donne des coefficients de corrélation de 0,99 pour les charbons actifs utilisés. La plus grande capacité d'adsorption a été obtenue pour le charbon actif d'Aldrich avec $b = 247,75$ mg/g suivi du charbon de Merck avec une capacité d'adsorption 86,05 mg/g. Ceci veut dire que le charbon actif d'Aldrich présente un meilleur potentiel d'adsorption pour le rouge Congo. Pour le charbon actif de Merck, les valeurs du X^2 et APE sont petites cela dit qu'il n'y a pas une grande différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, donc le modèle est valide et décrit les données d'équilibre.

Le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption du rouge Congo par le charbon de Merck avec du coefficient de corrélation $R^2 = 0,90$ et avec des valeurs de K_F et n sont 33,53 et 5,95, respectivement. Le Chi-square est plus grand, ce qui est un signe de la convergence des valeurs expérimentales et des valeurs calculées. Pour le charbon actif d'Aldrich, Les erreurs du modèle d'isotherme non linéaire de Freundlich sont plus élevées mais il possède aussi un coefficient de détermination R^2 égale à 0,88, ce modèle ne décrit pas l'expérience de l'adsorption du rouge Congo.

III.3.4. Isotherme d'adsorption du phénol

Des expériences d'adsorption sont réalisées pour les deux charbons actifs à une température ambiante en respectant le temps de contact (360 min pour charbon Merck ; 120 min pour charbon Aldrich), la dose optimale de l'adsorbant (4 g/L) et le pH (pH=6,5). Les données expérimentales sont regroupées dans le tableau 6. La figure 7 représente l'isotherme d'adsorption sur charbons actifs du phénol en solution aqueuse obtenue expérimentalement et les deux modèles mathématiques non linéaires : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Les résultats selon le modèle de Langmuir ont été trouvés par la méthode mathématique non linéaire.

Tableau 6 : Quantité adsorbée du phénol par les deux charbons actifs.

Concentration initiale (mg/L)	Charbon actif de Merck		Charbon actif d'Aldrich	
	C_{eq} (mg/L)	q_e (mg/g)	C_{eq} (mg/L)	q_e (mg/g)
30	0,404	7,399	0,256	7,436
40	0,515	9,871	0,3425	9,9143
50	0,606	12,348	0,6253	12,3436
100	0,716	24,82	0,8563	24,786
150	1,099	37,225	1,278	37,18
200	2,357	49,41	1,852	49,537
300	6,868	73,98	5,621	73,594
400	23,569	94,107	13,421	96,6447
500	39,05	115,237	25,332	118,667
600	74,074	131,48	37,541	140,614
700	108,68	147,83	66,352	158,412
800	208,18	147,955	104,25	173,937

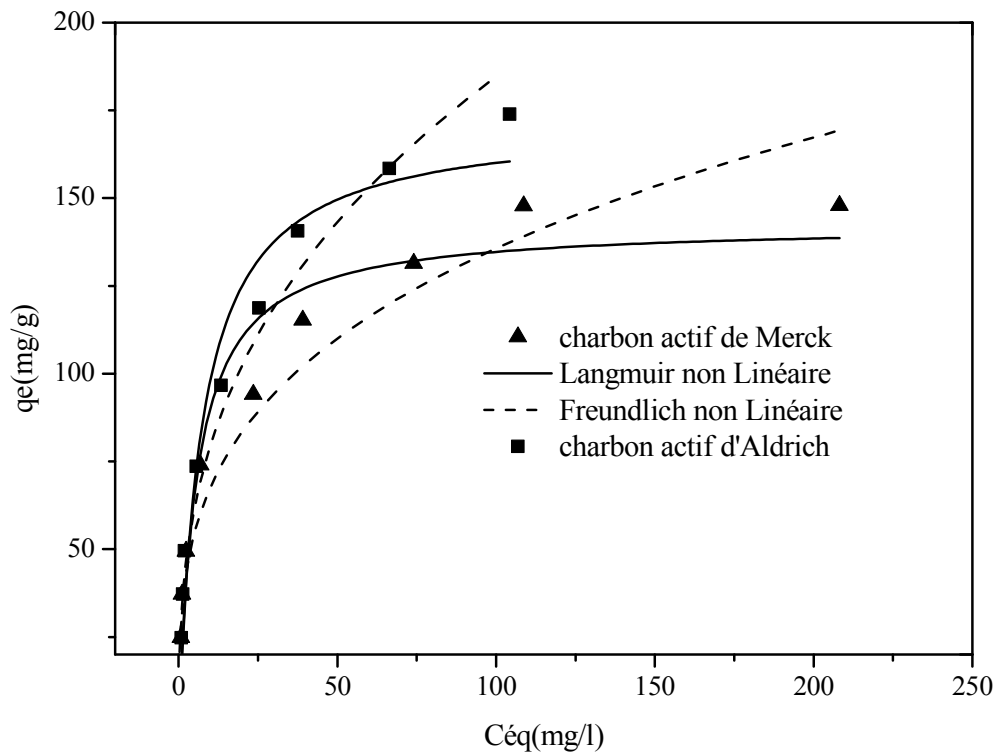


Figure 7 : Isotherme d'adsorption non Linéaire de Langmuir et Freundlich , Cas de Phénol.

Tableau 7 : Constantes des modèles d'isothermes et fonctions d'erreurs pour l'adsorption du phénol par le charbon actif de Merck et d'Aldrich.

Modèle	Langmuir					Freundlich				
	K_L	b	R^2	X^2	APE	K_F	n	R^2	X^2	APE
Charbon actif de Merck	0,17	142,51	0,96	662,15	446,08	33,69	3,30	0,93	1472,82	105,40
Charbon actif d'Aldrich	0,13	172,11	0,97	890,90	553,24	34,15	2,72	0,97	1786,93	106,78

L'isotherme d'adsorption du phénol présente une allure classique d'isotherme de type I. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation. Ce type d'isotherme est généralement caractéristique d'un charbon microporeux [20]. Le tableau 7 donne les constantes de Langmuir et de Freundlich. L'observation de ces isothermes et de ces différents paramètres d'adsorption met en évidence un certain nombre de points. D'après le tableau ci-dessous, le modèle de Langmuir décrit bien l'adsorption du phénol par les deux adsorbants. Les constantes du modèle de Langmuir sont presque identiques.

Afin de vérifier la validité du modèle d'isotherme de Langmuir, il est essentiel de calculer le pourcentage moyen d'erreurs APE et la valeur du Chi-square X^2 . Il est clair du tableau 7 que le modèle de Langmuir non linéaire, le APE était plus de 400 %, la valeur de ce dernier la élevée ainsi que le chi-square et le correspondent au coefficient de corrélation R^2 élevé donc ce modèle peut décrire des données d'équilibre.

Dans tous les cas, les deux adsorbants n'adsorbent pas le phénol avec les mêmes capacités puisque nous observons une nette différence au niveau des capacités maximales d'adsorption (b) obtenues. Le charbon actif Aldrich avec une capacité maximale d'adsorption de 172,11 mg/g, adsorbe plus fortement ce polluant puis vient le charbon actif de Merck avec 142,51 mg/g. La constante K_L , constante d'équilibre d'adsorption, est élevée pour le charbon actif de Merck traduisant une montée plus rapide vers le plateau et donc une bien meilleure possibilité de récupération par adsorption [21].

Nous avons aussi adapté le modèle de Freundlich pour les deux systèmes. Il décrit moins bien les deux systèmes étudiés au vu des coefficients de corrélation inférieurs, expliquant probablement une plus grande homogénéité des charbons actifs commerciaux. La fonction d'erreur Chi-square (χ^2) est importante est de 1472 pour le charbon actif de Merck et 1786 pour le charbon actif Aldrich, le APE est presque identique de (106 %). K_f , n : des constantes de Freundlich, K_f : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant sa valeur est autour de 34 pour les deux charbons actifs, n représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable. Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n < 1$ adsorption chimique et si $n > 1$ adsorption physique est favorable [22]. Les valeurs de n de modèle de Freundlich sont supérieures de 1 ($n > 2,70$) dans tous les cas montrent que l'adsorption est favorable [22] et physique [22, 23].

Mattson *et al* [164] ont développé une théorie selon laquelle l'adsorption du phénol serait due aussi à la formation d'un complexe donneur-accepteur. Le noyau aromatique du phénol, déficitaire en électrons, forme un complexe donneur-accepteur avec le groupement carbonyle C=O présent à la surface du charbon actif.

III.3.5. Isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol

Nous avons étudié les paramètres influençant sur l'élimination de ce polluant, le temps de contact (120 min), la dose de l'adsorbant (4 g/L) et le pH de la solution (pH= 6,5) ensuite nous avons établis les isothermes d'adsorption. La figure 8 représente les isothermes d'adsorption du 4-chlorophénol par les deux adsorbants. Les courbes isothermes montrent des différences plus ou moins marquées, selon la nature de l'adsorbant, sur les capacités d'adsorption du 4-chlorophénol. Le 4-chlorophénol est un acide faible de $pK_a = 9,2$, l'étude comparative de ces deux isothermes en milieu acide (pH = 6,5) montre la supériorité du charbon actif Aldrich où le taux d'adsorption est très élevé.

Tableau 8 : Quantité adsorbée du 4-chlorophénol par les deux charbons actifs.

C_o (mg/L)	Charbon actif de Merck		Charbon actif d'Aldrich	
	C_{eq} (mg/L)	q_e (mg/g)	C_{eq} (mg/L)	q_e (mg/g)
300	//	//	//	//
400	//	//	0,1203	99,969
500	//	//	0,7963	124,801
600	//	//	3,7592	149,06
700	8,750	172,812	5,00	173,75
800	42,648	189,337	13,4259	196,643
900	48,148	212,963	33,5185	216,62
1000	85,462	228,634	47,2777	238,18
1100	126,851	243,287	50,74	262,314
1200	264,814	233,796	124,472	268,881
1300	319,444	245,139	135,74	291,064
1400	426,203	243,45	154,259	311,435
1500	522,222	244,444	174,074	331,481
1600	572,222	256,944	237,963	340,509
1700	694,444	251,389	318,518	345,370

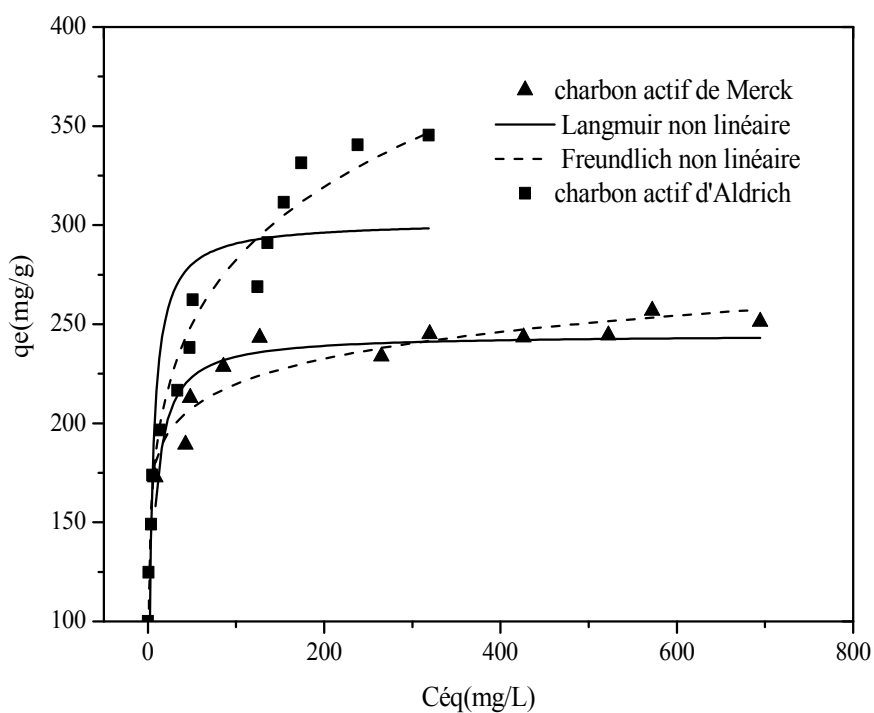


Figure 8 : Isotherme d'adsorption non Linéaire de Langmuir et Freundlich , Cas de 4-chlorophénol.

Tableau 9 : Constantes des modèles d'isothermes et fonctions d'erreurs pour l'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon actif de Merck et d'Aldrich.

Constante	Langmuir					Freundlich				
	K_L	b	R^2	X^2	APE	k	n	R^2	X^2	APE
Charbon actif de Merck	0,20	244,80	0,75	40,22	9,68	150,98	12,26	0,85	494,58	33,20
Charbon actif d'Aldrich	0,25	302,0	0,67	468,97	50,51	125,34	5,67	0,97	2141,1	43,34

Les résultats de l'adsorption du 4-chlorophénol par les deux adsorbants sont résumés dans le tableau 8. La modélisation non linéaire des deux isothermes d'adsorption montrées sur la figure 8, les valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich ainsi que les fonctions d'erreurs sont regroupées dans le tableau 9.

Le modèle de Freundlich décrit l'isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon actif d'Aldrich avec de valeur de n est de 5,67. La capacité maximale d'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon actif d'Aldrich atteint une valeur de 302 mg/g permettant de conclure que cet adsorbant retient plus fortement ce polluant, suivi du charbon actif de Merck avec 244,8 mg/g.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de comprendre les équilibres d'adsorption de quatre polluants, le bleu de méthylène, le rouge Congo, le phénol et le 4-chlorophénol sur les deux charbons actifs (Merck et Aldrich), de chercher le modèle d'isotherme d'adsorption non linéaire le plus valable.

L'adsorption est habituellement décrite par un isotherme ce dernier indique comment les molécules s'adsorbent et se distribuent entre la phase liquide et la phase solide où le processus d'adsorption atteint l'état d'équilibre. Afin de comparer l'adsorption des polluants étudiés et d'avoir une bonne compréhension du processus d'adsorption, deux modèles d'isothermes non linéaires d'adsorption de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés pour comparer les données expérimentales et calculer.

L'application des constantes dans l'évaluation et la comparaison de qualité et la capacité d'adsorption a été également démontrée. Les données expérimentales dans les études d'adsorption des polluants par deux adsorbants ont été adaptées aux équations de Langmuir et de Freundlich non linéaires de manière satisfaisante.

Les différents paramètres d'isothermes ; les équations numériques des modèles ; les coefficients de détermination correspondant ainsi les erreurs ont été déterminés en utilisant des méthodes de régression non linéaires ainsi que dans le but de vérifier la validité du modèle d'isotherme, deux méthodes d'analyse des fonctions d'erreurs ont été utilisées : le Chi-square statistic (χ^2) et APE afin d'évaluer les données. La résolution des modèles d'isothermes non linéaires de Langmuir et de Freundlich a été faite en utilisant OriginPro8.0.

L'étude des équilibres d'adsorption a été conduite à diverses concentrations initiales, les résultats obtenus pour l'adsorption des quatre polluants dans différents adsorbants en comparant les modèles d'isotherme montrent que :

- Le charbon actif d'Aldrich est capable d'adsorber efficacement ces substances.

- La valeur observée des coefficients de déterminations, pour les deux isothermes prouve que les données expérimentales se sont mieux adaptées dans le cas du modèle de Langmuir que le modèle de Freundlich.
- Les valeurs de coefficient de détermination de Langmuir sont plus près à l'unité par rapport à l'isotherme de Freundlich, ainsi l'isotherme de Langmuir est plus significative que l'isotherme de Freundlich, suggérant ainsi une adsorption en monocouche.
- Une grande valeur du coefficient de détermination pour n'importe quel modèle de Langmuir ou de Freundlich ne peut pas décrire les données d'équilibre si les valeurs de l'APE et de Chi-square sont élevées. Par conséquent, il n'est pas approprié d'employer uniquement les valeurs du coefficient de détermination pour comparer les isothermes.

L'analyse de régression non linéaire nous donne des valeurs valides pour des intervalles ou des observations manquantes et nous offre une représentation graphique facile à comprendre mais il faut justifier notre modèle comme pour les modèles linéaires. Évidemment, il faut aussi vérifier l'aspect statistique avec les coefficients de corrélation ou de détermination. Si les données contiennent des valeurs extrêmes, les paramètres peuvent être faussés.

En outre, les divers modèles de la linéarisation s'ajoutent à un détail aux déviations en valeurs estimées. Ainsi, il est préférable de trouver les paramètres d'équilibre d'adsorption par la méthode non linéaire et linéaire et les comparer, les résultats obtenus seront acceptés comme approximatifs, non exact.

Références

REFERENCES

- [1] Meenakshi Goyal, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. *Journal of Carbon Science* Vol. 5, pp. 170-179. D (2004).
- [2] Wisam Abdelah. Production and caractérisation of activated carbon from sulphonated styrene divinylbenzene copolymer. Thesis submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of the Middle East Technical University. August (2004).
- [3] Site web: http://www.biam2.org/www/sub_2714.htm.
- [4] Site web: <http://www.perso.orange.fr/bruno-valentin/colorants.htm>.
- [5] Site web: http://www.champignons-passion.be/tach_34.htm.
- [6] Min-Woo Jung, Kyu-Hong Ahn, Yonghun Lee, Ki-Pal Kim, Jae-Seong Rhee, Jung Tae Park, Ki-Jung Paeng. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols / on granular activated carbons (GAC). *Microchemical Journal*, 70, 123-131. (2001).
- [7] Mémoire HAMZAUI MOHAMED ,Etude comparative des modèles d'isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de colorants, Université Abdelhamid Benbadis de Mostaganem, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Génie des Procédés, Soutenu le : 26 Juin 2012
- [8] B. Benguella and A. Yacouta Nour, Adsorption of Benzanyl red and Nylomine Green from aqueous solutions by Acid Activated Bentonite. *Desalination V 235 (2009) 276-292*.
- [9] R.L Tseng, R-S Juang, Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood based activated carbons. *Carbon V 41, Issue 3, (2003) 487-495*.
- [10] Hu. Zhongha, M.P Srinivasan, Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials V 43, Issue 3, (2001) 267-275*.
- [11] A. Ayün, S. Yenisoy-Karakaş, I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties *Microporous and Mesoporous Materials V66, Issues 2-3, (2003) 189-195*.
- [12] F. Suarez - Garcia, A. Martinez-Alonso, J. M Tascon. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon. V 39 (2001) 1111-1115*.
- [13] M. Molina - Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity *Colloidal Surface A V 241, Issues 1-3, (2004) 15-25*.
- [14] BRAHIM Nawel Meriem, Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de Magister spécialité : chimie et environnement modification des charbons actifs commerciaux pour adsorption spécifique Université de Mostaganem Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur Département de Chimie.

- [15] GUENFOUD Nadjet, mémoire de fin d'études Pour l'obtention du diplôme Master En Génie des procédés (Option: Traitement des déchets), Université Dr Moulay Tahar SAIDA, Soutenu le 02/07/2017
- [16] Termoul Mourad, préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir des noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques, Thèse de Doctorat en sciences, Université de Mostaganem, Janvier 2009.
- [17] M. Hamzaoui, B. Bestani, N. Benderdouche, The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 2018, Volume 9, Issue 4, Page 1110-1118.
- [18] Martin R.J. and Iwugo K.O. Selection criteria for commercial activated carbons in wastewater treatment. *Publ. Hlth Engr*, 982, 16, 73 – 82.
- [19] Kifuani K.M., Mukana W.M., Ndelo D.P., Nsuadi F. et Mubo S. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. *Rev. Cong. Sci. Nucl*, 18, ½, 135 – 144. (2002).
- [20] Sun, L.M., Meunier, F. Adsorption. Aspects théoriques. Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés. J 2730. (2003).
- [21] Piscopo A. Chimie solaire et traitements photo catalytiques des eaux polluées : applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés. Thèse de l'Université de Metz, France. (2002).
- [22] S. Dawood, T. K. Sen. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic , kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 46 (2012) 1933-1946.
- [23] A. L. Cazetta, A.M.M. Vargas, E. M. Nogami, M.H. Kunita, M.R. Guilherme, A.C. Martins, T.L. Silva, J.C.G. Moraes, V.C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.