

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة البحث العلمي والتعليم العالي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Etude de la validité des modèles linéaires et non-linéaires
de l'adsorption, cinétique et thermodynamique**

Présenté par

1- ABBES HASNI.

2- BOUTEBAL AHMED.

Soutenu le 14/09/ 2022 devant le jury composé de :

Président : Mr TERMOUL Mourad MCA Université A.B. Mostaganem

Examineur : Mr BENZEKRI. B Mokhtar MCA Université A.B. Mostaganem

Encadrante : Mme MEKIBES Zohra MCB Université A.B. Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

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

Et nous vifs remerciements à nos chers parent, nos frères, nos sœurs.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciement à notre encadrant

Mme. MEKIBES ZOËRA en acceptant de diriger ce mémoire et pour sa patience et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent Mr. BENZEKRI MOKHTAR pour son aide pratique et son soutien moral et pour avoir acceptée d'examiner ce travail.

Toute notre gratitude va à Mr. TRMOUL MOURAD pour leur conseil précieux et pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider ce jury.

Un grand merci à tous les doctorants, enseignants et collègues du laboratoire SEAMM de l'université de Mostaganem Pr. BESTANI, Mme DOUARA, BOUMEDINE HICHEM, BOUICH HOUSSAM qui nous ont soutenus pour la réalisation de ce mémoire.

ABBES HASNI

BOUTEBAL AHMED

Dédicaces

Je dédie ce travail à ma mère

Famille ABBES

Mon ami Abdelkader

Mes collègues

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

*A tous ceux qui contribuent au développement durable
et préservent notre univers*

ABBES HASNI

Résumé

Notre travail concerne premièrement la modélisation de l'adsorption du rouge erionyl suivant trois modèles Langmuir, Freundlich et Temkin formes linéaires et non-linéaire deuxièmes l'application des modèles cinétiques ainsi que les paramètres thermodynamiques.

En dernier une comparaison est faite pour la détermination du modèle le plus valable en analysant les paramètres d'erreurs comme R^2 , χ^2 , RMSE, APE et les paramètres de chaque modèle.

Dans nous travail on a trouvé que le modèle le plus favorable de l'adsorption est le modèle linéaire de Langmuir type I et pour la cinétique de l'adsorption c'est le modèle linéaire de pseudo deuxième ordre et enfin, pour la thermodynamique c'est le modèle linéaire.

Mots-clés : adsorption, charbon actif, Modélisation de l'adsorption, modélisation de la cinétique, modélisation de la thermodynamique.

ملخص

يتعلق عملنا أولاً بنمذجة امتزاز اللون الأحمر ايريونيل وفقاً لثلاثة نماذج شكلية لانجمير، فروندليش وتمكين خطية وغير خطية ثانياً تطبيق النماذج الحركية بالإضافة إلى المعلمات الديناميكية الحرارية.

أخيراً تم إجراء مقارنة لتحديد النموذج الأكثر صحة من خلال تحليل معلمات الخطأ مثل :

χ^2 , R^2 , RMSE, APE ومعلمات كل نموذج.

وجدنا في عملنا أن أفضل نموذج للامتصاص هو النموذج الخطي من النوع لانجمير 1 وبالنسبة لحركية الامتزاز فهو نموذج من الدرجة الثانية الزائفة وأخيراً بالنسبة للديناميكا الحرارية فهو النموذج الخطي.

كلمات البحث: الامتزاز، فحم، نمذجة الامتزاز، النمذجة الحركية، نمذجة الديناميكا الحرارية.

Abstract

Our work concerns firstly the modeling of the adsorption of red according to three linear and non-linear form models Langmuir, Freundlich and Temkin. secondly the application of the kinetic models as well as the thermodynamic parameters.

Finally a comparison is made for the determination of the most valid model by analyzing the error parameters as χ^2 , R^2 , RMSE and APE and the parameters of each model.

In our work we found the most favorable model of adsorption is the linear model of langmuir type I and for the kinetics of adsorption it is the pseudo second order model and finally for thermodynamics it is the linear model.

Keywords : Adsorption, activated carbon, adsorption modeling, kinetic modeling, modeling of thermodynamic.

.

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Liste des figures

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. L'adsorption	3
I.1.1. Introduction	3
I.1.1.1. Définition	3
I.1.2. Type d'isothermes.....	4
I.1.2.1. Classe L	4
I.1.2.2. Classe S	5
I.1.2.3. Classe H	5
I.1.2.4. Classe C.....	5
I.1.3. Modélisation d'adsorption	6
I.1.3.1. Modèle de Langmuir	6
I.1.3.2. Modèle de Freundlich	6
I.1.3.3. Modèle de Temkin	6
I.2. Cinétique d'adsorption.....	9
I.2.1. Introduction	9
I.2.2. Les modèles cinétiques de l'adsorption	9
I.2.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	9
I.2.2.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	9
I.2.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	10
I.2.2.4. Modèle cinétique d'Elovich	11
I.3. Thermodynamique de l'adsorption	12
I.3.1. Introduction.....	12

CHAPITRE II : SYNTHESE EXPERIMENTALE

II. Résultats et discussion	13
II.1 Modélisation de l'adsorption	13

II.1.1 Introduction	13
II.1.2. Méthode d'analyse d'erreurs	13
II.1.3. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	15
II.1.4. Modélisation linéaire	16
II.1.5. Modélisation non-linéaire.....	18
II.2. Modélisation de la cinétique.....	21
II.2.1. Modélisation linéaire	21
II.2.2. Modélisation non-linéaire.....	23
II.3 Modélisation de la thermodynamique	25
II.3.1. Introduction	25
II.3.2. Modélisation linéaire et non-linéaire	26
Conclusion.....	28
Références bibliographiques	30

Liste des tableaux

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1. Représente les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin.	7
---	---

CHAPITRE II : SYNTHESE EXPERIMENTALE

Tableau II .1. Représente la quantité adsorbée par chaque charbon actif.	14
Tableau II.2. Représente les paramètres des modèles linéaires et non-linéaires de : Langmuir, Freundlich et Temkin.	19
Tableau II.3. Suivi cinétique d'adsorption des charbons actifs CA1, CA2 et CA3.	21
Tableau II.4. Représente les résultats des paramètres des modèles de cinétique de l'adsorption.	24
Tableau II.5. Représente les données de la thermodynamique d'adsorption.	25
Tableau II.6. Représente les valeurs des paramètres de thermodynamique de l'adsorption.	27

Liste des figures

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1. Phénomène de l'adsorption des molécules. 3

Figure I.2. Les isothermes d'adsorption en phase liquide. 4

CHAPITRE II : SYNTHESE EXPERIMENTALE

Figure II.1. Représente les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin..... 15

Figure II.2. Langmuir type I. 16

Figure II.3. Langmuir type II. 16

Figure II.4. Langmuir type III..... 17

Figure II.5. Langmuir type IV..... 17

Figure II.6. Représente l'isotherme d'adsorption linéaire de Freundlich. 17

Figure II.7. Représente l'isotherme d'adsorption linéaire de Temkin. 18

Figure II.8. Représente la modélisation linéaire de pseudo premier ordre. 22

Figure II.9. Représente la modélisation linéaire du pseudo deuxième ordre..... 22

Figure II.10. Représente la modélisation linéaire du l'intra-particulaire..... 22

Figure II.11. Représente la modélisation linéaire du modèle Elovich..... 22

Figure II.12. Représente les modèles graphiques non-linéaires de la cinétique d'adsorption.... 23

Figure II.13. Représente le modèle linéaire de thermodynamique..... 26

Figure II.14. Représente le modèle graphique non-linéaire de la thermodynamique
d'adsorption..... 26

Listes des abréviations

CA1 : charbon actif 1 (charbon commerciale).

CA2 : charbon actif 2 (rapport 1/2).

CA3 : charbon actif 3 (rapport 1/3).

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

L'utilisation des matériaux adsorbants comme charbons actifs 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 un déchet végétal. 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.

L'adsorption est une technique largement utilisée pour l'élimination des polluants organiques d'une manière générale l'utilisation des charbons actifs (adsorbants) pour capter les molécules des polluants (adsorbats).

Ce travail consiste à étudier les isothermes d'adsorption de différents adsorbants préparés 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 et les analysées en utilisant différentes méthodes de calculs d'erreurs.

Il y a plusieurs modèles qui se trouve dans l'adsorption dont les plus largement utilisés sont modèle de Langmuir, modèle de Freundlich et le modèle Temkin.

Pour l'amélioration de l'adsorption des polluants organiques il faut étudier la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption tel que :

La cinétique d'adsorption est pour connaître le passage des molécules des polluants sur la surface du charbon actif d'une autre sens est une étude de l'adsorption en fonction du temps.

La modélisation de la cinétique d'adsorption se finit par les modèles suivants :

Pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre, intra-particulaire et Elovich.

La thermodynamique d'adsorption pour le but d'étudier les paramètres thermiques qui influent sur l'adsorption avec utilisation les deux modèles de VAN HOFF et GIBBS

Ce travail a donc pour objectif de la modélisation de l'adsorption et la cinétique et la thermodynamique d'adsorption et aussi pour la détermination des modèles les plus favorables et limitants de nos adsorptions avec l'utilisation un polluant de rouge éryonil et avec trois charbons actifs (CA1, CA2 et CA3).

La validité des modèles se fait à partir de la comparaison entre les paramètres des modèles et les paramètres d'erreurs (R^2 , χ^2 , RMSE et APE) qui ont été déterminées avec l'Excel et Origin.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Partie bibliographique : est consacré à une synthèse bibliographique sur :

Les paramètres d'erreurs R^2 , χ^2 , RMSE et APE.

L'adsorption et ce modèles linéaire et non linéaires aussi ce type d'isotherme.

La cinétique d'adsorption et ce modèles linéaires et non-linéaires.

La thermodynamique d'adsorption et ce modèles linéaires et non-linéaires.

Partie expérimentale : rassemble les résultats expérimentaux de :

L'adsorption avec des interprétations sur le type d'isotherme et sur la validité de ces modèles.

La cinétique d'adsorption avec des interprétations de ces modèles.

La thermodynamique d'adsorption avec des interprétation de ces résultats.

Enfin, nous terminerons ce document par une conclusion générale où nous rappellerons les différents résultats obtenus.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. L'adsorption

I.1.1. Introduction

Le problème des polluants organiques existe depuis l'Antiquité, et la science fait toujours une course contre le temps pour les éliminer avec les techniques les plus simples et les plus rapides possibles, et parmi ces techniques se trouve l'adsorption. Elle est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques. En effet la performance et l'efficacité de cette technique dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance et sa régénération, etc.

Le phénomène d'adsorption nécessite l'utilisation de plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption parmi ces modèles on peut citer :

Modèles de Langmuir, modèle de Freundlich et modèle de Temkin.

I.1.1. Définitions de l'adsorption

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/liquide-solide, et pour chacun de ces types d'interface.

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 (I.1).

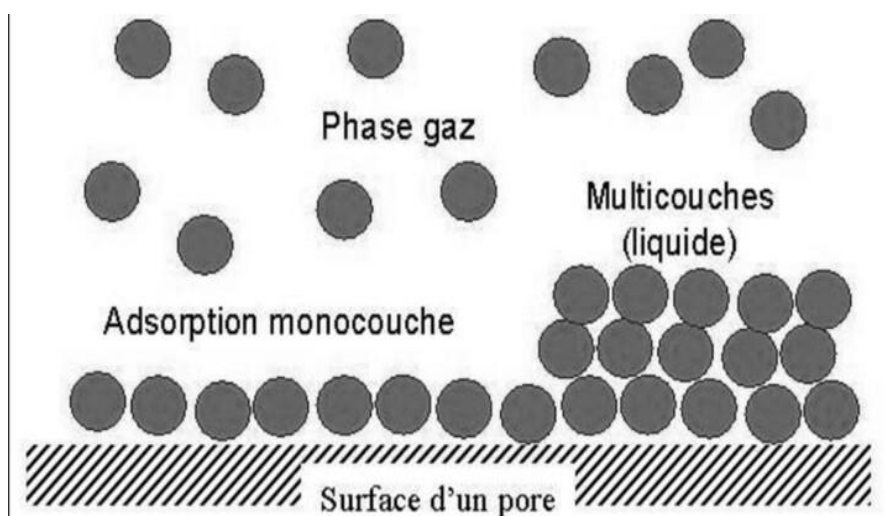


Figure I.1. Phénomène de l'adsorption des molécules.

I.1.2. Type des isothermes

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât 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.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât-adsorbant étudié. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (I.2) présente cette classification [1].

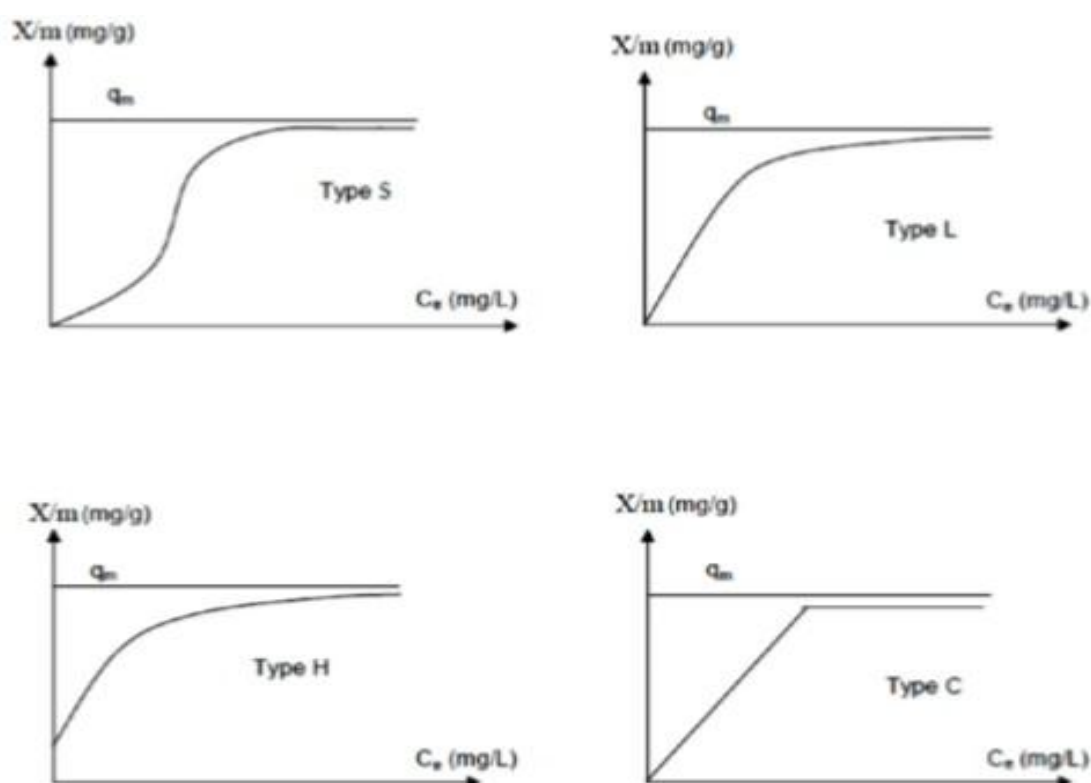


Figure I.2. Les isothermes d'adsorption en phase liquide [1].

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

I.1.2.1. Classe L (Langmuir)

L'isotherme de classe L présente, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale.

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [1].

I.1.2.2. Classe S (Sigmoidale)

L'isotherme de cette classe présente, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [1].

I.1.2.3. Classe H (Haute affinité)

La partie initiale de cette isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [1].

I.1.2.4. Classe C (partition Constante)

L'isotherme de cette classe se caractérise par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que l'isotherme de cette classe est obtenue quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [1].

I.1.3. Modélisation d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été établi par plusieurs modèles mathématique et empirique, dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations.

Parmi les modèles largement utilisés on cite :

I.1.3.1. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par le physicien américain Irving Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption, repose sur :

Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.

Tous les sites sont identiques.

Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono-moléculaire.

L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface [2].

I.1.3.2. Modèle de Freundlich

Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption de soluté sur des surfaces énergiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et en solutions diluées ; elle doit être utilisée dans un domaine où des données expérimentales sont acquises.

Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide, supposition peut être plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir [2].

I.1.3.3. Modèle de Temkin

Cette isotherme prend en compte les interactions adsorbant-adsorbat, en ignorant la valeur extrêmement faible et élevée des concentrations, le modèle suppose que la chaleur de l'adsorption (fonction de la température) de toutes les molécules de la couche diminuerait de manière linéaire plutôt que logarithmique avec couverture [3, 4].

Comme l'implique l'équation, le modèle est caractérisé par une distribution uniforme des énergies de liaison (jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale) [3].

Tableau I.1. Représente les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin.

<i>Isothermes</i>	<i>Non-linéaire</i>	<i>Linéaire</i>	<i>Plots</i>
<i>Langmuir</i> <i>Type I</i>	$q_e = \frac{b \times K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b} \times C_e + \frac{1}{K_L \times b}$	$\frac{C_e}{q_e} \text{ vs } C_e$
<i>Langmuir</i> <i>Type II</i>		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} + \frac{1}{K_L \times b} \times \frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{q_e} \text{ vs } \frac{1}{C_e}$
<i>Langmuir</i> <i>Type III</i>		$q_e = K_L - \frac{1}{b} \times \frac{q_e}{C_e}$	$q_e \text{ vs } \frac{q_e}{C_e}$
<i>Langmuir</i> <i>Type IV</i>		$\frac{q_e}{C_e} = b \times K_L - b \times q_e$	$\frac{q_e}{C_e} \text{ vs } q_e$
<i>Freundlich</i>	$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \times \ln C_e$	$\ln(q_e) \text{ vs } \ln(C_e)$
<i>Temkin</i>	$q_e = B \times \ln(A_T \times C_e)$	$q_e = B \times \ln(K_T) + B \times \ln(C_e)$ $Avec : B = \frac{R \times T}{b_T}$	$q_e \text{ vs } \ln(C_e)$

Où

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse du l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

x : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg).

m : Masse de l'adsorbant (g).

b : Quantité maximale de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono-moléculaire (mg/g).

K_L : Constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg) qui représente le rapport des constantes de vitesse d'adsorption (K_a) et de désorption (K_d) (K_L = K_a/K_d).

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg /L).

Dans le cas d'une faible adsorption (faible quantité de soluté adsorbé).

K_L. C_e << 1, dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = b \times K_L \times C_e$$

Dans le cas d'une forte concentration (forte quantité de soluté adsorbé), $K_L \cdot C_e$ tend vers 0 ou $K_L \cdot C_e \gg 1$; la surface du solide est complètement saturée et l'équation de Langmuir est réduite à l'équation suivante [2] :

$$q_e = b$$

K_F : Constante de Freundlich (mg/g), qui caractérise le pouvoir adsorbant du solide, lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente ;

$1/n$: Paramètre relié à l'intensité d'adsorption.

La valeur de $1/n$ donne la forme de l'isotherme d'adsorption [5, 6] :

$1/n = 1$: l'isotherme est linéaire de type C.

$1/n > 1$: l'isotherme est convexe de type S.

$1/n < 1$: l'isotherme est concave de type L.

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H.

K_T : constante de liaison à l'équilibre de l'isotherme de Temkin (L/g).

b_T : constante isotherme de Temkin (J/mol).

R : constante de gaz universelle (8,314 J/mol. K).

T : température absolue (K).

B : Constante liée à la chaleur de sorption (J/mol).

I.2. Cinétique d'adsorption

I.2.1. Introduction

L'étude de l'adsorption d'un soluté en fonction du temps de contact est souvent décrite par une première phase non linéaire et rapide qui correspond à l'adsorption sur les sites externes ou les phénomènes de diffusion étant alors négligeables.

La deuxième phase est linéaire, est interprétée comme étant la phase d'adsorption lente, où les processus de diffusion sont limitants [7, 8].

I.2.2 Les modèles cinétiques de l'adsorption

I.2.2.1. Pseudo premier ordre (équation de Lagergren) [9].

Le modèle cinétique du premier ordre se traduit par l'équation de Lagergren de formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (I.2.1)$$

Par intégration de l'équation (1) entre les instants $t = 0$ et $t = t$ on obtient l'expression suivante :

➤ **Modèle non-linéaire :**

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \dots \dots \dots (I.2.2)$$

➤ **Modèle linéaire :**

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots \dots \dots (I.2.3)$$

Où

K_1 : constante de vitesse du premier degré (min^{-1})

t : temps de contact (min)

q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation en monocouche

q_t : quantité adsorbée (mg/g) unité de masse du solvant à l'instant t .

I.2.2.2. Modèle cinétique du deuxième ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre ou modèle de Ho et MC Kay [10] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t) \dots \dots \dots (I.2.4)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

➤ **Modèle linéaire :**

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots (I.2.5)$$

➤ **Modèle non-linéaire :**

$$q_e = \frac{K_2 \times q_e^2 \times t}{1 + K_2 \times q_e \times t} \dots\dots\dots (I.2.6)$$

Où

K_2 : constante de vitesse apparente du second degré ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$),

q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

q_t : quantité adsorbée par le matériau à l'instant t (mg/g)

Le tracé de (t/q_t) en fonction du temps t permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation q_e .

I.2.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides passe par plusieurs étapes :

-Transport dans la solution.

-Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite.

-Diffusion dans les parois dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne où diffusion intra-particulaire.

-Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La seconde loi de Fick, Weber et Morris [11] indique que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat q_t varie linéairement avec $t^{0,5}$, selon l'équation :

$$q_t = K_{tid} \times t^{1/2} + C \dots\dots\dots (I.2.7)$$

Où

K_{tid} : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{mn}^{1/2}$)

La constante C , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite.

I.2.2.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich a été développée par M.J.D. Low [12] pour décrire la cinétique de chimisorption hétérogène d'un gaz sur la surface d'un solide. Dans la chimie des surfaces, l'équation d'Elovich décrit la cinétique d'adsorption et désorption de différentes matières inorganiques dans les surfaces [13].

Une forme simple de l'équation fut utilisée ces dernières années pour décrire l'adsorption des polluants en solution aqueuse qui obéit à la relation (I.2.8) ci-dessous

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \times \exp(-\beta q_t) \dots\dots\dots (I.2.8)$$

Où

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

α : La vitesse d'adsorption initiale (mg.g⁻¹.mn⁻¹)

β : Constante de désorption (g.mg⁻¹)

Pour simplifier l'équation d'Elovich, [14] posent $\alpha\beta t \gg 1$. Et obtiennent l'équation suivante :

➤ **Modèle non-linéaire :**

$$q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(1 + (\alpha \times \beta \times t)) \dots\dots\dots (I.2.9)$$

➤ **Modèle linéaire :**

$$q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \times \ln(t) \dots\dots\dots (I.2.10)$$

Les constantes sont calculées à partir de la courbe :

$\ln(q_e - q_t)$ En fonction de t pour premier ordre.

$\frac{t}{q_t}$ En fonction de t pour modèle deuxième ordre.

q_t En fonction de $t^{1/2}$ pour modèle intra-particulaire.

q_t En fonction de $\ln t$ pour modèle Elovich.

I.3. Etude thermodynamique

I.3.1. Introduction

Les paramètres thermodynamiques doivent être considérés pour déterminer l'enthalpie (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'énergie libre (ΔG) qui décrivent le transfert de soluté à partir de la solution.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (I.3.1)$$

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [15].

La relation thermodynamique (I.3.1) est associée à la relation

$$\Delta G = - RT \ln K_d \dots\dots\dots (I.3.2)$$

La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de VANT HOFF

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (I.3.3)$$

Où

K_d : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits

T : température K

ΔH : Enthalpie (kJ/mol)

ΔS : Entropie (kJ/mol)

La variation d'entropie ΔS est une mesure du désordre.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE EXPÉRIMENTALE

II. Résultats et discussion

II.1. Modélisation de l'adsorption

II.1.1. Introduction

Dans cette partie on va étudier la validité des modèles des isothermes d'adsorption, aussi les modèles de cinétiques et thermodynamiques de l'adsorption avec des différents charbons actifs (CA1, CA2 et CA3).

La modélisation a été faite par deux logiciels :

Logiciel Excel version 2016 et Logiciel OriginPro8.0 version 2019 pour la régression linéaire et non-linéaires.

II.1.2. Méthode d'analyse d'erreurs

Afin de vérifier la validité des modèles des isothermes, il est essentiel de calculer les fonctions d'erreurs.

La grande différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées indique que ces modèles ne peuvent pas décrire des données expérimentales d'adsorption [17].

R^2 : fait partie de la fonction d'erreur, une valeur plus élevée de ce coefficient signifie que le modèle est bien représentées,

Il a été signalé que l'utilisation de R^2 seul ne suffit pas pour prédire la solution la mieux ajustée de différentes isothermes [4, 5], c'est pourquoi l'étude de l'autre fonction d'erreur est très importante.

Parmi de ces fonctions on obtient :

Chi-carré statique χ^2

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}}}{q_{e \text{ cal}}} \right)$$

L'erreur quadratique moyenne (RMSE)

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_1^N (q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}})^2}$$

Le pourcentage d'erreur moyen (APE)

$$APE = \left(\sum_1^N \left(\frac{|q_{e\ exp} - q_{e\ cal}|}{q_{e\ exp}} \right) \times \frac{1}{N} \right) \times 100$$

Les valeurs basses de ces erreurs (χ^2 , RMSE, APE) signifient que le modèle est valable par rapport aux autres modèles.

Avec :

N est le nombre des données dans l'expérience.

$q_{e\ exp}$: la capacité d'adsorption expérimentale (mg/g).

$q_{e\ cal}$: la capacité d'adsorption calculée (mg/g).

Tableau II.1. Représente la quantité adsorbée par chaque charbon actif.

	CA1		CA2		CA3	
$C_0(\text{mg/L})$	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$	$C_e(\text{mg/L})$	$q_e(\text{mg/g})$
100	3,130	20,88	9,370	45,31	14,25	21,44
200	11,88	42,94	11,87	94,06	16,87	45,78
300	12,38	64,41	12,37	143,8	25,37	68,66
400	29,50	82,91	29,50	185,3	51,12	87,22
500	37,13	99,75	37,12	231,4	79,75	105,1
600	58,13	111,6	60,62	269,7	90	127,5
700	76,25	113,4	76,25	311,9	136,4	140,9
800	106	125,3	112,3	343,9	185	153,8
900	141,4	128,4	141,4	379,3	236,3	165,9
1000	201,1	131,9	176,1	411,9	317,5	170,6

D'après les données de tableau II.1 de l'adsorption du polluant rouge erionyl par les trois charbons actifs on prédit les résultats de la quantité adsorbée en (mg/g) en fonction de l'évolution de concentrations en (mg/L).

Ces résultats confirment que le charbon actif CA2 a un grand pouvoir d'adsorption avec une quantité adsorbée très élevée par rapport aux CA1 et CA3.

II.1.3. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration de l'adsorbat restante en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg/g) est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$$

Où

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

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (L).

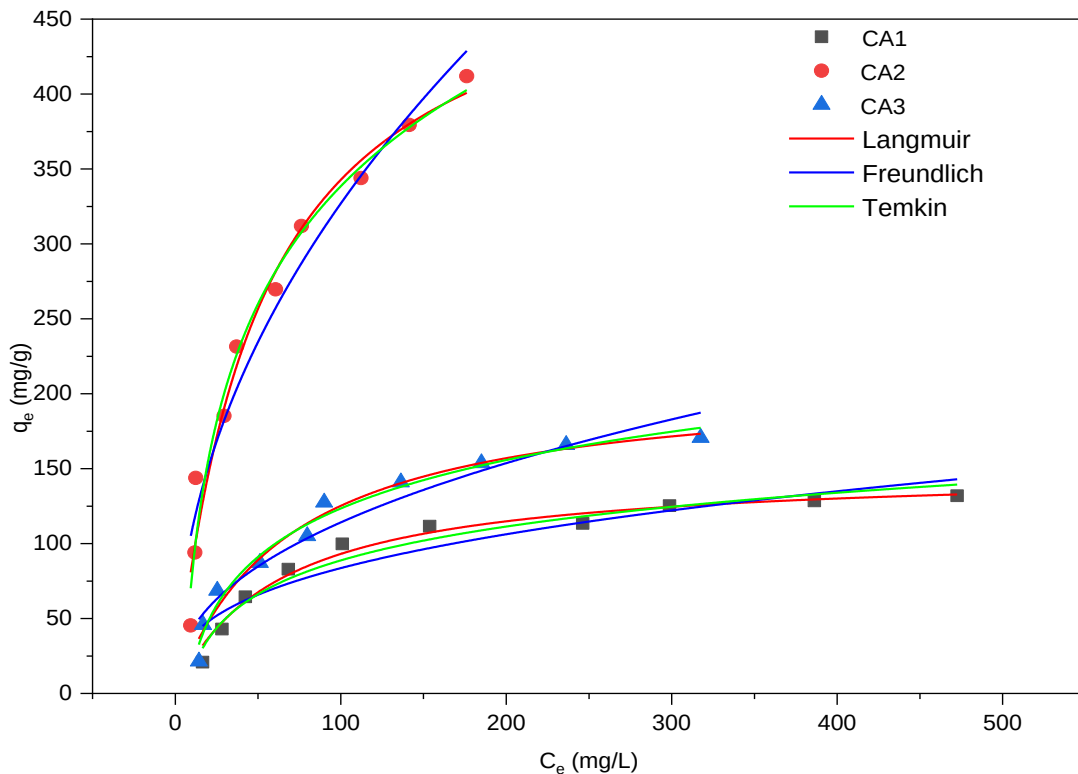


Figure II.1. Représente les isothermes d'adsorption non-linéaire de Langmuir, Freundlich et Temkin de trois charbons actifs.

Suivant la figure II.1 on remarque qu'il y a une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que les concentrations du polluant augmentent jusqu'à apparition d'un palier d'équilibre qui annonce la saturation de la surface de notre adsorbant ceci pour les trois charbons actifs préparés.

La forme L de l'isotherme suit bien l'hypothèse de Gille et all.

II.1.4. Modélisation linéaire

Dans cette étape, nous allons étudier les courbes des modèles linéaires pour les quatre types de Langmuir, modèle de Freundlich et le modèle de Temkin pour chaque charbon actif.

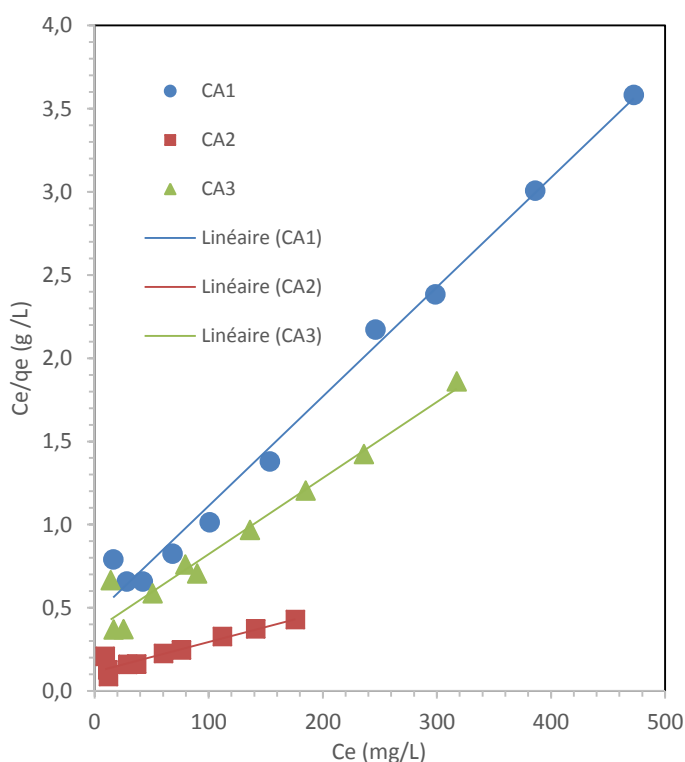


Figure II.2. Langmuir type I.

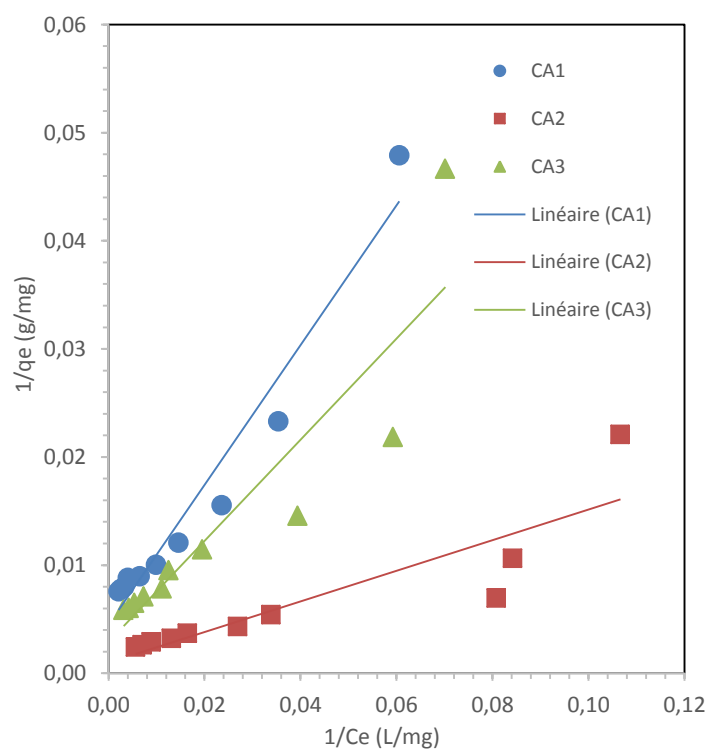


Figure II.3. Langmuir type II.

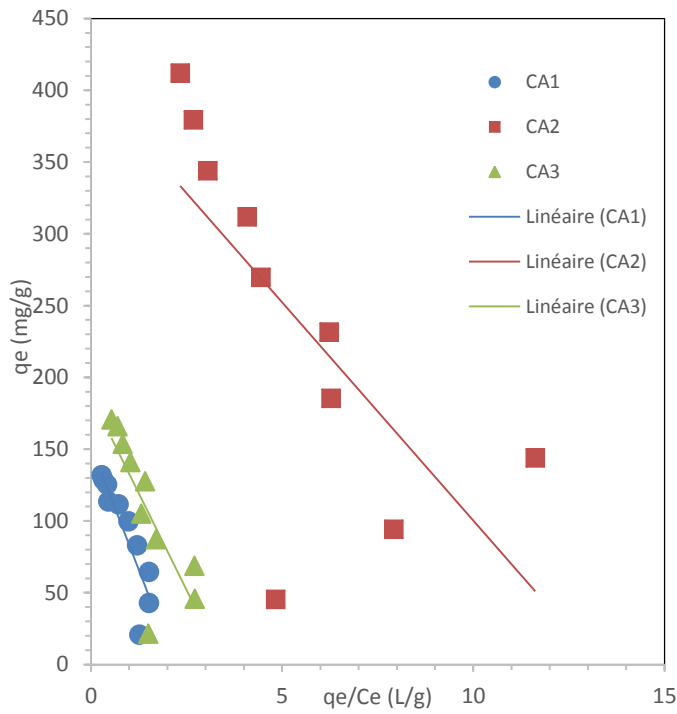


Figure II.4. Langmuir type III.

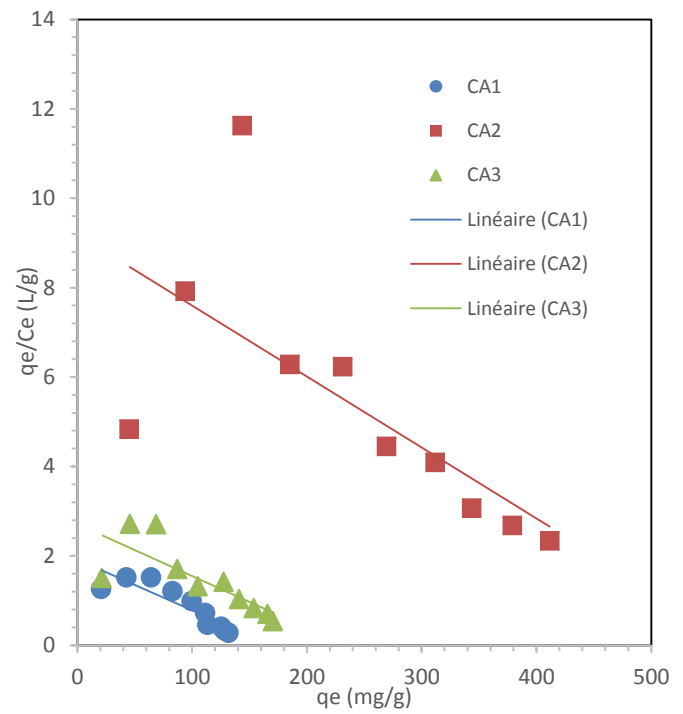


Figure II.5. Langmuir type IV.

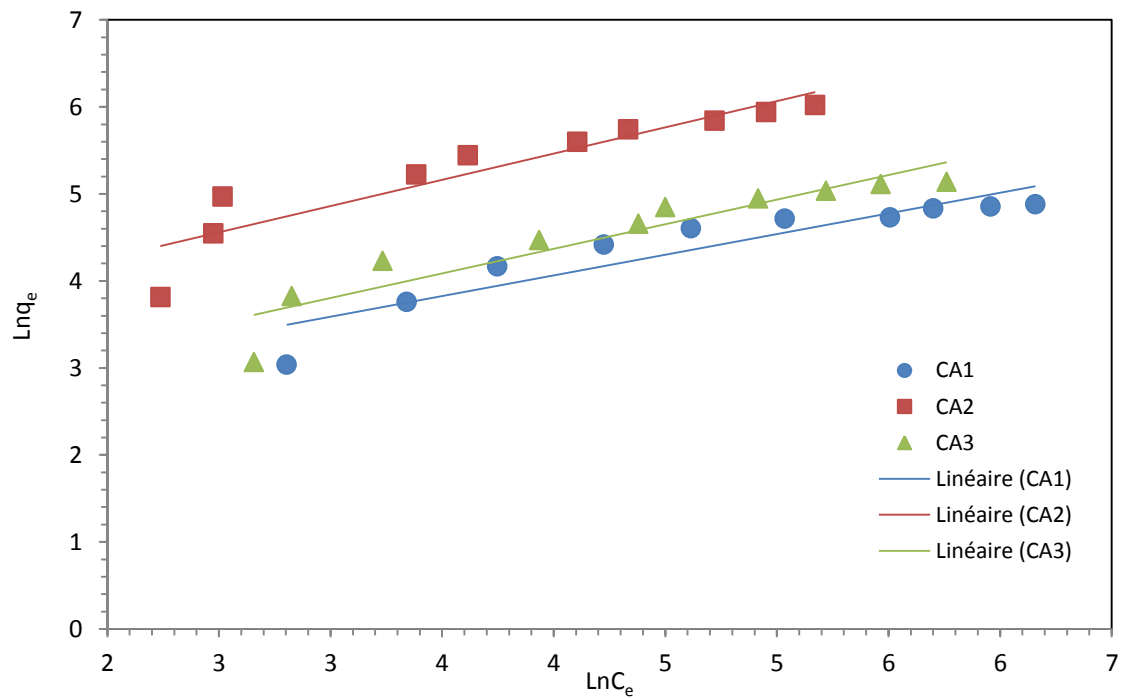


Figure II.6. Représente l'isotherme d'adsorption linéaire de Freundlich

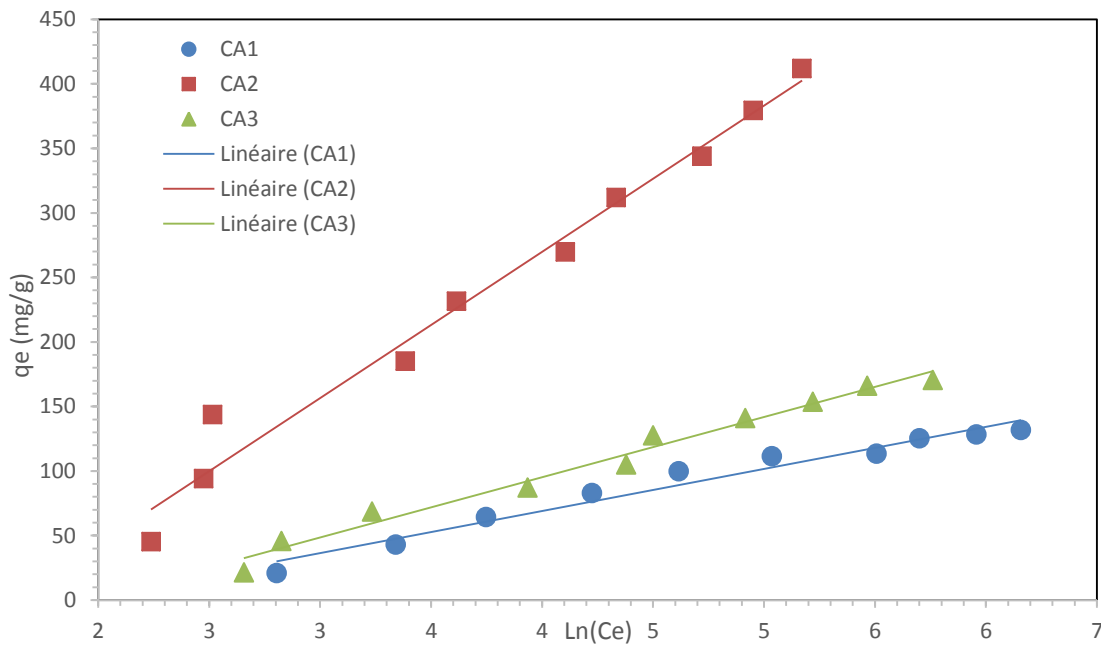


Figure II.7. Représente l'isotherme d'adsorption linéaire de Temkin.

II.1.5. Modélisation non-linéaire

La modélisation non-linéaire est tenu par les modèles non-linéaires de chacun de Langmuir, Freundlich et Tmkin pour chaque charbon actif.

Tableau II.2. Représente les paramètres des modèles linéaires et non-linéaires de : Langmuir, Freundlich et Temkin

Isotherme	Adsorbant	K_L (L/mg)	b (mg/mg)	–	R^2	χ^2	RMSE	APE
Langmuir Type I	CA1	0,0146	151,5	–	0,9908	5,614	6,465	8,495
	CA2	0,0159	555,6	–	0,9183	44,61	223,6	12,59
	CA3	0,0142	217,9	–	0,9605	10,66	8,764	12,47
Langmuir Type II	CA1	0,007	222,2	–	0,9527	32,58	23,53	16,97
	CA2	0,0087	1000	–	0,7783	233,4	115,3	30,69
	CA3	0,0062	344,8	–	0,8257	47,02	29,40	19,70
Langmuir Type III	CA1	152,6	0,0144	–	0,7851	6,8 E+6	110,8	99,98
	CA2	404,5	0,0328	–	0,4832	2,2 E+7	300,3	99,98
	CA3	186,7	0,0185	–	0,6259	7,7 E+6	133,4	99,98
Langmuir Type IV	CA1	169,5	0,0113	–	0,7851	8,7 E+6	110,8	99,98
	CA2	577,9	0,0159	–	0,4832	4,5 E+7	300,3	99,99
	CA3	233,5	0,0116	–	0,6259	1,2 E+7	133,4	99,98
Langmuir Non- linéaire	CA1	0,0164	149,9	–	0,9796	33,69	5,8047	9,0536
	CA2	0,0198	515,5	–	0,9734	457,17	21,38	13,17
	CA3	0,0147	210,5	–	0,9782	65,88	8,1165	11,65
Freundlich		K_F (mg/g)	$1/n$	n	R^2	χ^2	RMSE	APE
	CA1	8,685	0,4753	2,104	0,8526	30,27	18,45	18,392
	CA2	21,13	0,6032	1,658	0,8611	70,41	40,77	19,11
	CA3	8,261	0,5644	1,772	0,8696	30,56	20,58	18,87
Freundlich Non- linéaire	CA1	17,08	0,3449	2,899	0,8930	177,2	13,31	20,04
	CA2	35,98	0,4792	2,087	0,9519	825,4	28,73	20,65
	CA3	15,62	0,4291	2,3303	0,9326	203,9	56,15	59,16
Temkin		K_T (L/mg)	b_T (J/mol)	B_T	R^2	χ^2	RMSE	APE
	CA1	0,1526	76,062	32,577	0,966	6,802	7,501	10,09
	CA2	0,1983	21,86	113,32	0,9784	28,56	19,25	10,85
	CA3	0,1410	53,13	46,637	0,9808	7,777	7,622	10,56
Temkin Non- linéaire	CA1	0,1526	76,05	32,577	0,9660	56,27	7,5010	10,09
	CA2	0,1982	21,87	113,35	0,9784	370,6	19,25	10,84
	CA3	0,1411	53,13	46,637	0,9808	58,09	7,6220	10,56

D'après les résultats (linéaire) illustré dans le tableau II.2 on peut dire que Langmuir de type I et de type II sont plus favorable avec $R^2 > 0,9$ de capacité d'adsorption élevée.

R^2 n'est pas suffisant pour juger la performance des modèles, cependant la vérification des paramètres d'erreurs est nécessaire pour préciser mieux le modèle applicable.

On observe que les trois paramètres d'erreurs trouvés de Langmuir de type I sont les plus faibles en les comparant avec les autres types, alors on peut conclure que le type I est le plus favorable.

La forme non-linéaire de Langmuir confirme que ce modèle est le plus convenable pour d'écrire cette adsorption et comprendre la fixation de rouge erionyl à la surface des charbon actifs (1, 2, 3) qui s'annonce une adsorption en mono-couche ordonnée.

Pour le modèle de Freundlich la constante n de la forme linéaire et non-linéaire est situé

$1 \leq n \leq 10$ ce qui indique qu'il y a une certaine affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat

Le modèle de Temkin est significatif aussi pour cette adsorption ($R^2 > 0,9$) pour la forme linéaire et non-linéaire, les paramètres d'erreurs confirment la validité de ce modèle qui nous donne une idée sur l'énergie de distribution liaison à la surface des trois charbons actifs.

II.2. Modélisation de la cinétique

Les modèles cinétiques décrivent le processus d'adsorption qui permet de trouver les étapes de fixation de ce polluant à la surface des charbons actifs étudiés

Tableau II.3. Suivi cinétique d'adsorption des charbons actifs CA1, CA2 et CA3

CA1		CA2		CA3	
$t \text{ (min)}$	$q_e \text{ (mg/g)}$	$t \text{ (min)}$	$q_e \text{ (mg/g)}$	$t \text{ (min)}$	$q_e \text{ (mg/g)}$
15	36,75	5	92,75	10	45,22
30	39,03	10	93,19	15	45,03
45	40,91	15	93,19	20	45,28
60	43,03	20	93,44	25	46,78
75	44,66	25	94,13	30	47,03
90	47,38	30	94,69		

Ces résultats montrent bien que les charbons actifs préparés au laboratoire SEAMM CA2 et CA3 ont un temps de contact meilleur et très inférieur à celui de charbon actif commercial avec une capacité calculée presque égale à celle trouvée expérimentalement, la capacité trouvée la plus élevée est pour charbon actifs CA2.

II.2.1. Modélisation linéaire

La modélisation linéaire se fait par les quatre modèles linéaires de la cinétique sont :

Pseudo premier ordre, Pseudo deuxième ordre., Intra-particulaire et Elovich.

Le principe d'étudier les courbes linéaires de ces modèles est la détermination des paramètres de chaque charbon actif.

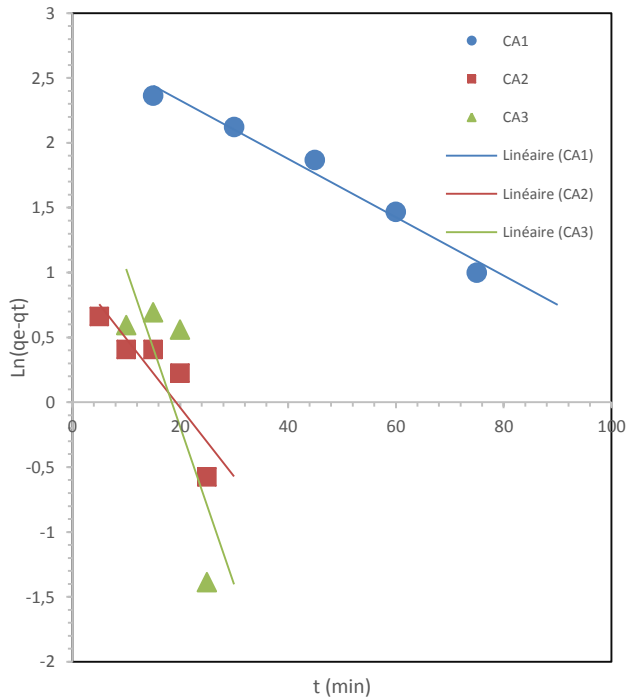


Figure II.8. Représente la modélisation linéaire de pseudo premier ordre

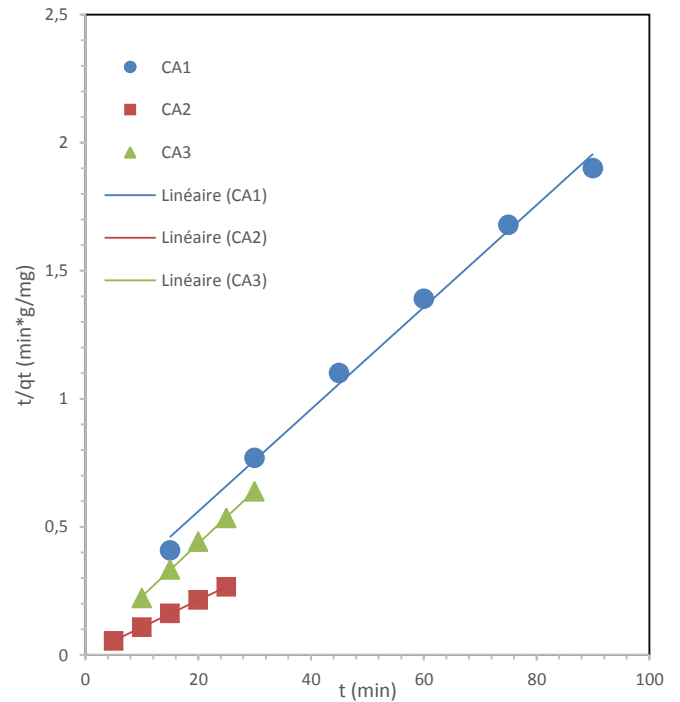


Figure II.9. Représente la modélisation linéaire du pseudo deuxième ordre

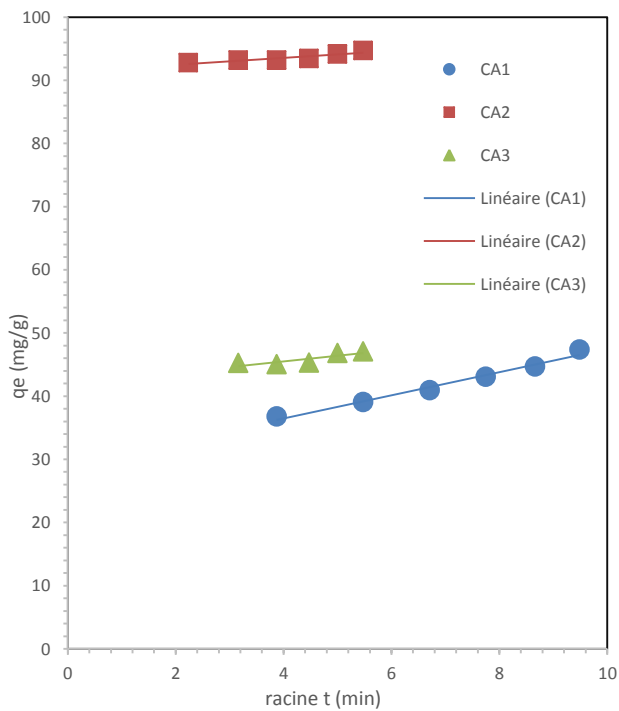


Figure II.10. Représente la modélisation linéaire du l'intra-particulaire

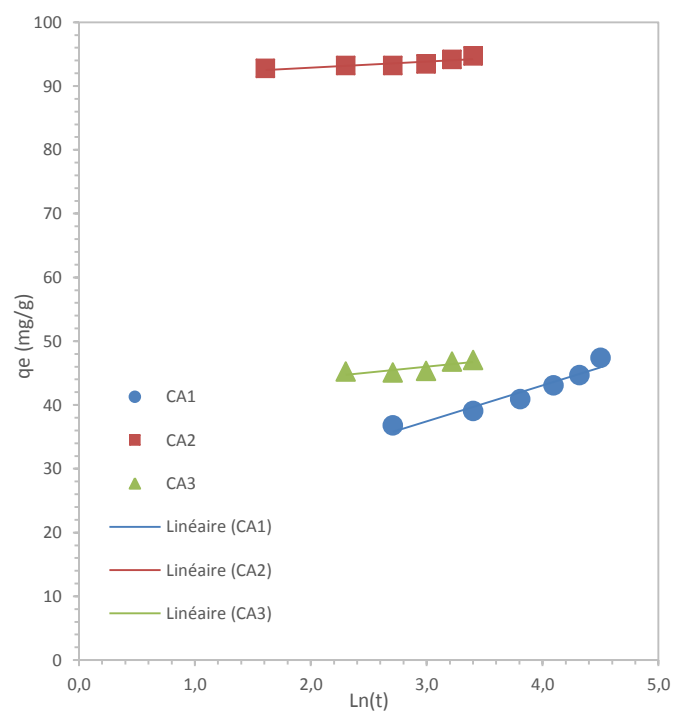


Figure II.11. Représente la modélisation linéaire du modèle Elovich

II.2.2. Modélisation non-linéaire

Elle est basée sur les modèles non-linéaires de la cinétique d'adsorption de chaque charbon actif.

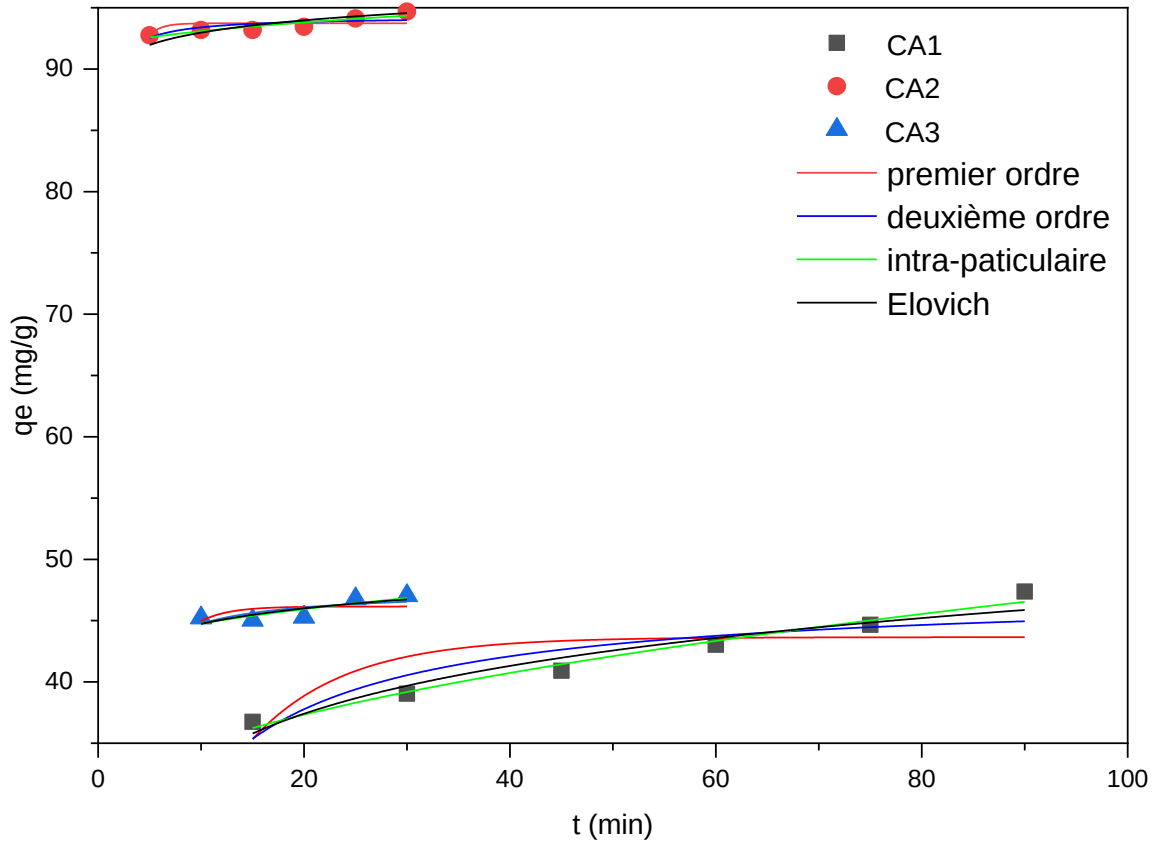


Figure II.12. Représente les modèles graphiques non-linéaires de la cinétique d'adsorption.

Suivi la figure II.12 on trouve que la régression du modèle non-linéaire pseudo deuxième ordre est bien représenter dans les trois charbons actifs c'est que signifie que le modèle non-linéaire de pseudo seconde ordre est favorable par rapport pseudo premier ordre.

Pour les deux modèles non-linéaires d'intra-particule et Elovich ont presque même régression qui nous permet de dire que les deux modèles non-linéaires sont limitants sur cette adsorption.

Tableau II.4. Représente les résultats des paramètres des modèles de cinétique de l'adsorption.

Modèles	Adsorbant	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$b \text{ (mg/g)}$	R^2	χ^2	RMSE	APE
Pseudo premier ordre Modèle linéaire	CA1	0,0225	16,09	0,9773	101,15	19,59	36,04
	CA2	0,0531	2,775	0,7871	377,6	54,46	43,67
	CA3	0,1215	9,409	0,6120	7,594	9,227	12,41
Pseudo premier Ordre Modèle non-linéaire	CA1	0,0879	44,02	0,8138	8,1048	2,8468	4,8422
	CA2	0,6730	93,83	0,4847	0,4338	0,6587	0,4848
	CA3	0,3032	46,28	0,7825	0,00148	0,9683	6307
Pseudo deuxième ordre Modèle linéaire		$K_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$b \text{ (mg/g)}$	R^2	χ^2	RMSE	APE
	CA1	0,0025	50,00	0,9942	18,04	10,76	19,67
	CA2	0,0864	94,34	0,9999	0,0343	0,890	0,7306
	CA3	0,0217	48,31	0,9982	0,852	3,461	5,4862
Pseudo deuxième ordre Modèle non-linéaire	CA1	0,00407	47,53	0,8164	3,4222	7,5392	13,49
	CA2	0,11158	94,29	0,5912	0,2595	0,6906	0,5668
	CA3	0,03427	47,49	0,5524	0,5452	2,2505	3,557
Intra-particulaire Modèle linéaire		$K_{id} \text{ (mg /g.min}^{1/2}\text{)}$	$C \text{ (mg/g)}$	R^2	χ^2	RMSE	APE
	CA1	1,8359	29,12	0,9799	0,03495	0,6123	1,0642
	CA2	0,548	91,35	0,8548	0,00393	0,3036	0,2312
	CA3	0,9003	41,91	0,7401	0,0167	0,5058	0,7693
Intra-particulaire Modèle non-linéaire	CA1	1,8359	29,12	0,9799	0,3755	2,706	4,864
	CA2	0,5481	91,35	0,8549	0,0921	0,3036	0,2310
	CA3	0,9003	41,91	0,7401	0,3164	0,4794	0,6015
Modèle linéaire d'Elovich		$\alpha \text{ (mg /g.min)}$	$\beta \text{ (g/mg)}$	R^2	χ^2	RMSE	APE
	CA1	217,4	0,1778	0,9316	0,1207	1,1283	1,9661
	CA2	5,95E+41	1,0576	0,7730	0,0127	0,5451	0,3821
	CA3	9,18E+9	0,5509	0,6790	0,0256	0,6251	1,0144
Modèle non-linéaire d'Elovich	CA1	215,5	0,1776	0,9317	1,2733	1,1283	1,9567
	CA2	1,09E+27	0,6904	0,5544	0,2829	109,8	95,86
	CA3	9,17E+9	0,5509	0,6790	0,3909	48,54	81,98

D'après les résultats illustrés sur le tableau II.4 on conclure que :

Le modèle linéaire de pseudo deuxième ordre est le plus favorable car $R^2 > 0,99$ et les paramètres d'erreurs sont faibles par rapport les autres modèles, alors ce modèle contrôle la réaction par contre le modèle intra_particule n'est pas étape limitante de ce phénomène.

Le modèle Elovich donne presque le même résultat et confirme que cette adsorption se fait sur la surface externe puis sur les parois interne des pores.

II.3. Modélisation de la thermodynamique

II.3.1 Introduction

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour décrire le processus sont les changements de l'enthalpie (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'énergie libre (ΔG) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution à l'interface solide-liquide.

Les paramètres thermodynamiques sont calculés par l'équation (I.3.3).

Le tracé de la droite $\ln(K_d) = f(1000/T)$ (Figure II.14), nous permet de calculer le rapport enthalpie sur R, qui est déterminé par la pente de la droite.

L'ordonnée à l'origine nous donne $\Delta S/R$. Le coefficient de distribution (K_d) est calculé à partir des concentrations initiales et finales.

Tableau II.5. Représente les données de la thermodynamique d'adsorption.

CA1		CA2		CA3	
$1000/T (K^{-1})$	$\ln(K_d)$	$1000/T (K^{-1})$	$\ln(K_d)$	$1000/T (K^{-1})$	$\ln(K_d)$
3,300	2,868	3,247	-4,369	3,356	2,549
3,195	3,476	3,195	-2,646	3,247	2,820
3,145	3,581	3,145	-0,847	3,195	3,085
				3,145	2,606

II.3.2. Modélisation linéaire et non-linéaire

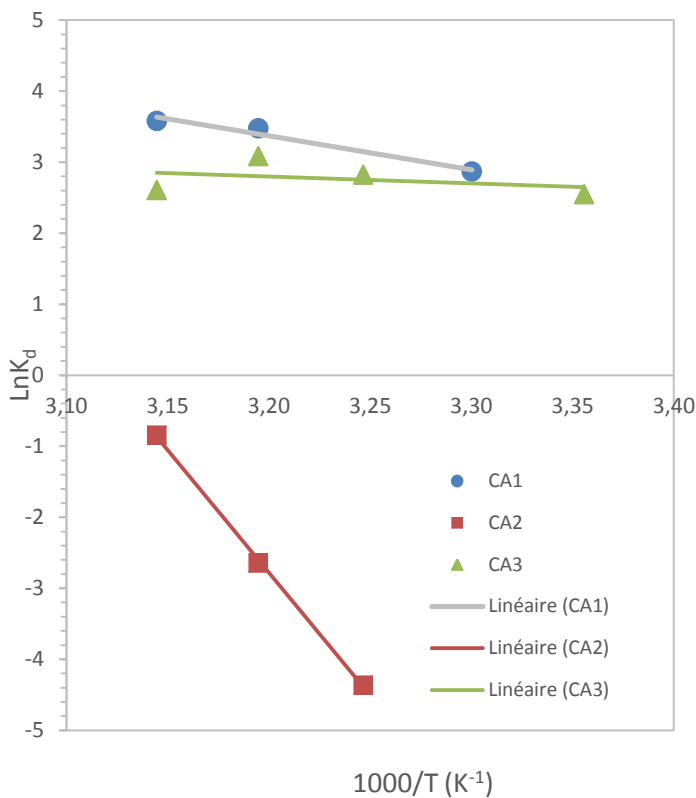


Figure II.13. Représente le modèle graphique linéaire de la thermodynamique d'adsorption

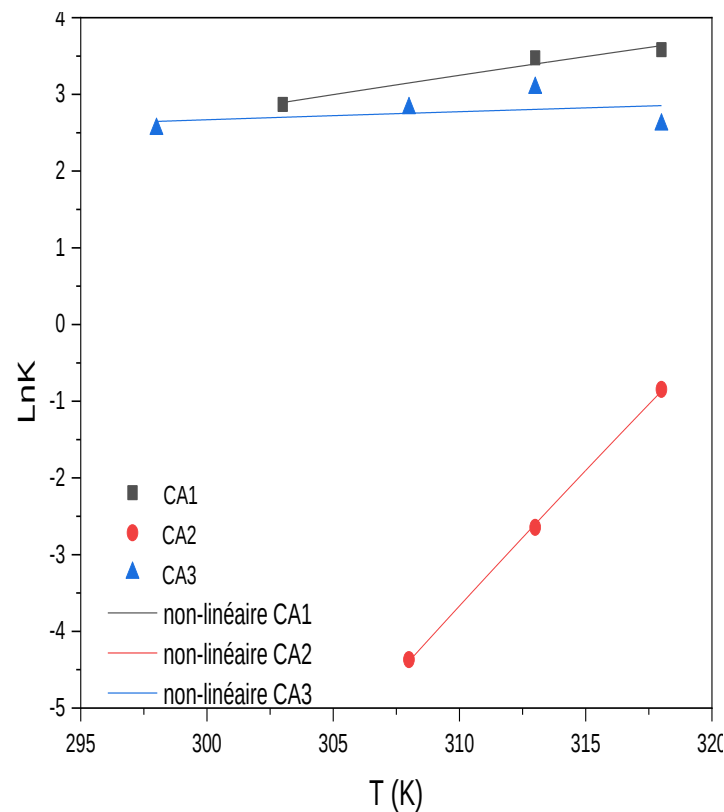


Figure II.14. Représente le modèle graphique non-linéaire de la thermodynamique d'adsorption

La figure deux figures représentent les modèles graphiques linéaire et non-linéaire de chaque support on peut voir que les courbes en presque la même forme que celles linéaires.

A partir de cette modélisation on va pouvoir trouver les valeurs de tous paramètres de chaque modèle pour juger la validité de ces modèles pour cette adsorption.

Tableau II.6. Représente les valeurs des paramètres de thermodynamique de l'adsorption

Modèle	Adsorbant	ΔG (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	R^2	χ^2	RMSE	APE
Modèle linéaire	CA1	-7,30	0,155	39,60	0,966	9907,9	33,07	99,90
		-8,85						
		-9,62						
	CA2	10,42	0,895	285,9	0,999	9026,3	26,76	99,92
		5,95						
		1,48						
	CA3	-6,55	0,049	8,110	0,132	616,6	618,3	445
		-7,04						
		-7,28						
Modèle non-linéaire	CA1	-7,29	0,155	39,60	0,966	0,010	98,98	100,1
		-8,84						
		-9,61						
	CA2	11,344	0,895	286,8	0,999	0,003	98,96	99,95
		6,7714						
		2,2988						
	CA3	-6,55836	0,049	8,110	0,132	0,077	42,10	189,6
		-7,05076						
		-7,29696						
		-7,54316						

D'après les résultats illustrés sur le tableau II.6 on conclure que :

ΔG de CA1 et CA3 de deux modèle (linéaire, non-linéaire) sont toujours négatifs qui indiquent que l'adsorption sur ces charbons est spontanée par contre les autres charbons actifs elle est positive ce qui signifie que l'adsorption n'est pas significative et non spontanée, il y a plusieurs phénomènes qui se passe avec le phénomène d'adsorption.

L'entropie ΔS de ces modèles est toujours proche de zéro alors on peut dire que l'adsorption est homogène et ordonnée (plus l'adsorption est ordonnée plus elle est meilleure).

Les résultats obtenus de modèle linéaire et le modèle non-linéaire sont similaires telle que l'enthalpie ΔH de CA1 et CA3 des modèles linéaires et non-linéaire qui sont inférieur de 40 kJ/mol ce qui indique que l'adsorption est physique et favorable par contre pour les autres charbons ΔH est plus élevée ce qui veut dire que l'adsorption est plutôt chimique.

On peut conclure que d'après cette étude de l'adsorption les meilleurs résultats obtenus sont jugés favorables pour le modèle non-linéaires.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était de comprendre la modélisation linéaire et non-linéaire de l'adsorption, la cinétique d'adsorption et la thermodynamique d'adsorption de polluant rouge Erionyl sur les trois charbons actifs différents (CA1, CA2 et CA3).

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 étudié et d'avoir une bonne compréhension du processus d'adsorption, trois modèles d'isothermes non linéaires d'adsorption de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été utilisés pour comparer les données expérimentales et calculer.

La cinétique d'adsorption a permis de comprendre par utilisation des quatre modèles linéaires et non-linéaires de pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre, intra-particule et Elovich le transport des molécules de polluants sur la surface externe et interne de charbon actif lorsqu'il arrivées sur la surface externe et interne des pores et elle nous donne aussi l'influence des énergies d'attraction entres adsorbant-adsorbat.

La thermodynamique d'adsorption de modèle de VAN HOFF est nécessaire pour comprendre l'effet thermique sur adsorption et le phénomène qui se passe à la surface des charbons actifs lors de l'élévation de la température

Les différents paramètres d'isothermes, les équations numériques des modèles, les coefficients de détermination correspondant ainsi les erreurs ont été déterminé en utilisant des méthodes de régression non linéaires ainsi que dans le but de vérifier la validité du modèle d'isotherme, trois méthodes d'analyse des fonctions d'erreurs ont été utilisé : le Chi-carré statique (χ^2), l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et APE afin d'évaluer les données. La résolution des modèles (adsorption, cinétique et thermodynamique) a été faite en utilisant OriginPro8.0.

Une grande valeur du coefficient de détermination pour n'importe quel modèle 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.

Les résultats obtenus pour l'adsorption de rouge erionyl par les trois charbons actifs :

- ✓ La valeur observée des coefficients de déterminations, pour les trois isothermes prouve que les données expérimentales se sont mieux adaptées dans le cas des

modèles linéaires de Langmuir de type I et non-linéaire confirme que ce modèle est le plus convenable pour d'écrire cette adsorption.

- ✓ Il y a une affinité entre adsorbant et adsorbat pour les modèles de Freundlich d'après les valeurs de la constante n entre 1 et 10.
- ✓ Les paramètres du modèle de Temkin informant que ce dernier est significatif dans cette adsorption

Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que :

- ✓ Le modèle pseudo deuxième ordre est plus favorable que la modèle pseudo première ordre ce qui indiquent que le phénomène d'adsorption est sur la surface interne des charbons actifs (1, 2, 3).
- ✓ Les modèles linéaires et non-linéaire de intra-particule et Elovich montrent que cette adsorption se fait sur la surface externe puis sur les parois interne des pores.

Les résultats de la thermodynamique d'adsorption nous informant que :

- ✓ Les trois paramètres thermiques ΔG , ΔH , ΔS contrôlent la qualité de l'adsorption.
- ✓ L'énergie libre (ΔG) indique la spontanéité de l'adsorption.
- ✓ L'enthalpie ΔH montre si l'adsorption est chimique ou physique et cette dernière prouve le modèle favorable.
- ✓ L'entropie ΔS nous informe que l'adsorption est ordonnée ou désordonnés, plus l'entropie tend vers zéro plus l'adsorption est homogène.

Références Bibliographiques

- [1] Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option environnement et traitement des eaux, université de SOUK-AHRAS, pp : 37-39, SEDIRA N (2013).
- [2] Julien REUNGOAT, « Étude d'un procédé hybride couplant adsorption sur Zéolithes et oxydation par l'ozone », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2007).
- [3] M.O.S.O. Kandou, « Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite en laboratoire du comportement de deux pesticides », Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2004).
- [4] L.Khezamy, A.Chetouani, B.Taouk and R, «Capart, Powder Technology», 157, P48 (2005).
- [5] M.I. Tempkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, Acta Phys. Chim. USSR 12 327–356 (1940).
- [6] C. Aharoni, M. Ungarish, Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 73 456–464 (1977).
- [7] Khan S.U, Bound pesticide residues in soil and plants. Residues Rev. 84 1-25 (1982).
- [8] Moilleron. R, Rétention d'herbicides par les sols. Influence de la matière organique et de la température. Thèse de doctorat ,université de Franche-Compté France 193 (1996).
- [9] Lagergren, S., "About the theory of socalled adsorption of soluble substance," Kung. Sven. Vetén. Hand., 24 1–39 (1898).
- [10] Ho. Y.S; McKay. G, Pseudo-second order model for sorption processes, J. Process. Biochem, 34 451-465 (1999).
- [11] Weber. W.J; Morris. J.C, Kinetics of adsorption on carbon from solution J. San. Engg. Div. ASCE 89SA2: 31-59 (1963).
- [12] M.J.D Low, Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids, Chemical Reviews, 60, 267-312 (1960).
- [13] Sparks D.L, Academic Press. San Diego C.A Kinetics of soil chemical processes. 210 (1989).
- [14] Chien. S.H; Clayton. W.R, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. J Soil Sci. Soc. Am, 44 265-268 (1980).
- [15] Mechaels. S, "Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange", engineering and process development, 44 8 1922-1929 (1952).