

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire de Génie de l'Environnement

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

ARAB Tounes
BAA Hanane

Thème

Etude cinétique de l'adsorption de trois polluants : bleu de méthylène, méthyle orange et amoxicilline sur charbon actif extrudé en réacteur batch

Soutenu le 25/09/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme KECHROUD Nassima	MCA	Université A.MIRA de Bejaia	Présidente
Mme BELAID Taous	MCA	Université A.MIRA de Bejaia	Examinatrice
Mme HAMAI- MAOUCHE Nassima	MCA	Université A.MIRA de Bejaia	Encadrante
Mme GUENOUNOU Hassiba	Doctorante	Université A.MIRA de Bejaia	Co- Encadrante

Année Universitaire : 2021/2022



Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant, d'être avec nous, de nous avoir donné le courage et la volonté pour accomplir notre travail.
A nos chers parents. Sans eux, nous n'avons pas crus y arriver un jour, Merci.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement **Mme BOUROUINA** et **Mme HAMAIDI** ; pour leurs conseils et leurs aides durant toute la période du travail.*

Nos vifs remerciements vont également aux membres de jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

*Nos remerciements s'adressent également aux membres du laboratoire de bloc
11 labo 7.*

Enfin nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous...



Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mes très chers parents et grands parents en témoignage de ma reconnaissance envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait pour mon éducation ainsi que ma formation durant les années de mes études.

Je le dédie également à mes chers frères et mes chères sœurs pour leur affection et compréhension.

Je le dédie également à ma copine Hanane et toute sa famille.

Je le dédie à l'ensemble de mes ami(e)s, à tous ceux qui ont une relation de proche ou de loin avec la réalisation du présent Mémoire.

TOUNES

Je dédie ce travail

A ma chère et douce maman (Hayet) et A mon très cher papa (Mokrane). Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, tous les sacrifices consentis et leurs précieux conseils et pour toute leur assistance et leur présence dans ma vie.

A mes adorables sœurs : Souad, Ferouz, Nora, Kahina, Imen, Kenza et Yasmine.

A toute ma famille

A tous mes amis avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur.

A celle avec qui j'ai partagé le travail : Tounes et sa famille.

A toutes les personnes qui m'ont encouragé et aidé au long de mes études.

HANANE

Liste des abréviations

SYMBOLES LATINS

Abs	Absorbance
C_0	Concentration initiale du colorant (mg/l)
C_e	Concentration à l'équilibre (mg/l)
C_t	Concentration du colorant à l'instant t (mg/l)
K_1	Constante de vitesse du modèle de 1 ^{er} ordre (min^{-1})
K_2	Constante de vitesse du modèle de 2 ^{em} ordre ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)
K_d	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($mg\ g^{-1}\ min^{-\frac{1}{2}}$)
K_f	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir (L/mg)
K_T	Constante de Temkin ($L.mg^{-1}$)
m	Masse d'adsorbant (g)
n_f	Coefficient de Freundlich
q_e	Quantité de colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q_{max}	Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g)
q_t	Quantité de colorant adsorbée à l'instant t (mg/g)
R^2	Coefficient de corrélation
t	Temps (min)
$t^{0,5}$	Temps de demi-adsorption
Taux%	Taux d'élimination
T	Température (°C)
V	Volume (L)
PPO	Pseudo premier ordre
PSO	Pseudo seconde ordre

fPPO	fractal pseudo premier ordre
fPSO	fractal pseudo seconde ordre
RMSE	L'erreur quadratique moyenne
ARE	L'erreur relative moyenne
K_{1f}	La constante de vitesse du fractal pseudo- premier ordre ($l/min^{(1-h)}$)
K_{2f}	La constante de fractal de pseudo seconde ordre ($g/mg.min^{(1-h)}$)
n	Ordre de réaction fractionnaire.
h	coefficient de modèle fractal.
α	L'indice de temps fractal lié à la cinétique d'adsorption et de diffusion fractale en fonction de l'hétérogénéité énergétique et géométrique de l'adsorbant.

SYMBOLES GREQUES

λ	Longueur d'onde (nm)
ω	Vitesse d'agitation ($tr.min^{-1}$)

ABREVIATION

BM	Bleu de méthylène
MO	Méthyle orange
AMX	Amoxicilline
IUPAC	International Union Of Pure and Applied Chemistry
UV-Vis	Ultraviolet-Visible

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristique de la porosité d'un charbon actif.....	4
Tableau II.1 : Propriété physicochimique du bleu de méthylène.....	9
Tableau II.2 : Propriété physicochimique du méthyle orange	11
Tableau II.3 : Propriété physicochimique du l'amoxicilline	12
Tableau III.1 : Comparaison entre physisorption et chimisorption.....	15
Tableau IV.1 : Propriétés du charbon actif extrudé.....	24
Tableau IV.2 : Paramètre fixes du travail.....	25
Tableau IV.3 : Paramètre à varier.....	26
Tableau V.1 : Temps d'équilibre et rendements d'élimination de BM pour différentes concentrations initiales.....	28
Tableau V.2 : Temps d'équilibre et des rendements d'élimination de MO pour différentes concentrations initiales.....	29
Tableau V.3 : Temps d'équilibre et rendements d'éliminations de l'AMX pour différentes concentrations.....	30

LISTE DES FIGURES

Liste des figures.....	Pages
Figure I.1 : Une feuille de graphène.....	4
Figure I.2 : La structure interne du charbon actif.....	5
Figure I.3 : Forme du charbon actif.....	6
Figure III.1 : Schéma représentant le phénomène d'adsorption.....	14
Figure III.2 : Schéma expliquant le phénomène d'adsorption.....	18
Figure III.3 : Classification des isothermes d'adsorption.....	19
Figure IV.1 : Schéma de dispositif expérimental.....	25
Figure V.1 : Effet de la concentration initiale de BM sur le rendement de l'adsorption.....	28
Figure V.2 : Effet de la concentration initiale de MO sur la fraction adsorbée	29
Figure V.3 : Effet de la concentration initiale de l'AMX sur la fraction adsorbée	30
Figure V.4 : Variation des quantités adsorbées des composés purs pour 1mg/l (en système unitaire).....	31
Figure V.5 : Variation de quantités adsorbées des composés purs pour $c_0=10\text{mg/l}$ (en système unitaire).....	31
Figure V.6 : Variation de la fraction adsorbée de l'AMX dans le mélange binaire (BM+AMX).....	32
Figure V.7 : Variation de la fraction adsorbée de BM dans le mélange binaire (BM+AMX).....	33
Figure V.8 : Comparaison des quantités adsorbés des composés purs ou en mélange.....	34
Figure V.9 : Variation des fractions adsorbées (dans le mélange binaire à masse égale).....	36
Figure V.10 : Variation de la quantité adsorbée de BM en présence et en absence de MO.....	37
Figure V.11 : Variation de la quantité adsorbée de MO en présence et en absence de BM.....	38
Figure V.12 : Variation de la quantité adsorbée de l'AMX en présence et en absence de MO.....	39

Figure V.13 : Variation de la quantité adsorbée du MO en présence et en absence de l'AMX.....	40
Figure V.14 : Evolution de la quantité adsorbée de MO en fonction du temps et pour deux teneurs initiales en MO.....	42
Figure V.15 : Evolution de la quantité adsorbées de BM en fonction du temps et pour deux teneurs initiales en MO.....	43
Figure V.16 : Variation des coefficients de détermination R^2 et des erreurs RMSE obtenues avec les 4 modèles en fonction de la concentration initiale en MO lors de l'adsorption en système unitaire.....	44
Figure V.17 : Variation des coefficients de détermination R^2 et des erreurs RMSE obtenues avec les 4 modèles en fonction de la concentration initiale en BM lors de l'adsorption en système unitaire.....	45
Figure V.18 : Variation du temps de demi-adsorption et la quantité adsorbée théorique à l'équilibre en fonction de valeurs expérimentales pour le MO .Application des modèles cinétiques classiques (PPO et PSO) et fractale (fPPO, fPSO) aux donnés des essais	46
Figure V.19 : Variation de la quantité adsorbée théorique à l'équilibre en fonction des valeurs expérimentales pour le BM. Application des modèles cinétiques classiques (PPO et PSO) et fractales (fPPO,fPSO) aux données des essais pour BM.....	47
Figure V.20 : Variation du temps de demi-adsorption en fonction valeurs expérimentales pour le BM. Application des modèles cinétiques classiques (PPO et PSO) et fractales (fPPO,fPSO) aux données des essais pour BM.....	47

Sommaire

Liste des abréviations

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

Chapitre I: Les adsorbants

I.1. Les adsorbants.....	3
1.2. Les types d'adsorbants	3
I.2.1. Le charbon actif.....	3
1.2.1.1. Structure physique et propriétés	3
I.3. Adsorbant alternatif.....	7
I.3.1. Adsorbant alternatif bon marché.....	7

Chapitre II : Les notions sur le bleu de méthylène et méthyle orange et l'amoxicilline

II.1. Le bleu de méthylène.....	9
II.1.1 Définition.....	9
II.1.2. Utilisation.....	10
II.1.3 Toxicité du bleu de méthylène.....	10
II.2. Le méthyle orange.....	10
II.2.1 Définition.....	11
II.2.2. Toxicité.....	11
II.3. L'amoxicilline.....	11
II.3.1. Définition.....	11
II.3.2. Effets indésirables de l'amoxicilline	12

Chapitre III : Généralités sur l'adsorption

III.1. Définition de l'adsorption.....	14
III.2. Phénomène d'adsorption	14
III.3. Type d'adsorption	15
III.4. Capacité d'adsorption.....	15
III.5. Facteurs influençant l'adsorption.....	15

III.5.1. Nature de l'adsorbant.....	16
III.5.2. Nature de l'adsorbat.....	16
III.5.3. Surface spécifique de l'adsorbant.....	16
III.5.4. pH du milieu.....	16
III.5.5. Température.....	17
III.5.6. Concentration du produit à adsorber.....	17
III.5.7. Temps de contact.....	17
III.5.8. La masse de l'adsorbant.....	17
III.5.9. La vitesse d'agitation.....	17
III.6. Mécanismes d'adsorption.....	17
III.7. Les isothermes d'adsorption.....	18
III.8. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption.....	19
III.8.1. Modèle de Freundlich.....	19
III.8.2. Modèle de Langmuir.....	20
III.9. Cinétique d'adsorption.....	21
III.9.1. Modèle du pseudo premier ordre.....	21
III.9.2. Modèle du pseudo second ordre.....	21
III.9.3. Modèle de diffusion intra particulaire.....	22
III.9.4. Le modèle fractal.....	22
III.9.5. Calcul du rendement d'adsorption en pourcentage	22

Chapitre VI : Procédure expérimentale.

IV.1 Introduction	24
IV.2 Caractéristiques de l'adsorbant utilisé	24
IV.3 L'adsorbat choisit.....	24
IV.4 Préparation des solutions et méthodes d'analyse.....	24
IV.5 Mode opératoire	25
IV.6 Conditions de travail	25

IV.6.1 Paramètres à fixer.....	25
IV.6.2 Paramètres à varier.....	26

Chapitre V : Résultats expérimentaux, discussions et modélisation

V.1. Introduction	27
V.2. Résultats expérimentaux d'adsorption des composés purs (système unitaire)	27
V.2.1. Influence de la concentration initiale.....	27
V.2.2. Influence de la nature du polluant.....	30
V.3. Adsorption dans le cas de mélanges binaires.....	31
V.3.1. Mélange BM et AMX de concentration massique identique.....	31
V.3.2. Mélange équimolaire de MO et BM.....	36
V.3.3. Mélange AMX et MO.....	38
V.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	40
V.4.1. Evolution dynamique de quantité adsorbée.....	41
V.4.2. Comparaison des erreurs RMSE et des coefficients de détermination R^2	43
V.4.3. Comparaison des quantités adsorbées à l'équilibre et du temps de demi-adsorption.....	45
Conclusion	48

Introduction

Introduction générale

La contamination de l'environnement est un problème majeur auquel la société est confrontée aujourd'hui. Les rejets industriels, en raison du développement rapide de la technologie, sont déversés dans plusieurs récepteurs. Généralement, ces rejets sont dirigés vers les sources d'eau les plus proches telles que les rivières, les lacs et les mers.

Les rejets industriels textiles représentent un grave problème dans le monde entier. Ils contiennent différents types de colorants synthétiques qui sont connus pour être une source majeure de pollution environnementale. La plupart de ces colorants toxiques, mutagènes et cancérigènes de plus, ils sont très stables à la lumière, à la température et aux attaques microbiennes.

Les rejets des produits pharmaceutiques dans les eaux naturelles est l'une des principales préoccupations environnementales de ces derniers jours [1,2], car ces composés pourraient menacer les ressources en eau.

Parmi les produits pharmaceutiques, la classe des antibiotiques est utilisée avec fréquence élevée et ils pourraient générer une résistance microbienne même en faible quantité dans l'eau.

Plusieurs techniques physiques, chimiques, et biologiques ont été développées et testées pour le traitement des effluents chargés en colorants et antibiotiques. Ces procédés incluent : la coagulation-floculation, l'oxydation et l'ozonation la filtration sur membrane, etc. L'adsorption utilisant le charbon actif est le procédé le plus efficace pour la fixation des colorants et des antibiotiques contenus dans les effluents aqueux industrielles, en raison de son taux d'élimination élevé, sa mise en œuvre facile. [3]

Dans le présent travail, nous avons étudié l'adsorption sur le charbon actif extrudé de trois polluants à savoir le bleu de méthylène, le méthyle orange et l'amoxicilline en solution aqueuse en mélange ou seul. L'effet des paramètres opératoires tels que la concentration initiale en polluant, le temps de contact adsorbant- adsorbat et la nature du polluant ont été étudiés. Les résultats expérimentaux ont été exploités pour la modélisation de la cinétique d'adsorption par des modèles théoriques.

Ce travail est structuré en trois parties :

- La première partie représente une synthèse bibliographique comportant des notions sur l'adsorption, les polluants utilisés et le charbon actif.
- Dans la seconde partie, nous avons détaillé la procédure expérimentale utilisée.
- La dernière partie est consacrée aux traitements des résultats obtenus.
- Enfin nous terminons par une conclusion, quelques annexes et certaines perspectives.

Chapitre I
Les adsorbants

Les adsorbants

I.1. Les adsorbants

Les adsorbants sont des solides poreux qui possèdent un volume poreux et une surface interne très élevés ou les molécules d'un fluide (liquide ou gaz) sont adsorbées [3].

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont :

- Haute capacité d'adsorption.
- Une Sélectivité élevée.
- Grande efficacité
- L'aptitude à être facilement régénérée.
- Un faible coût [4].

I.2. Types d'adsorbants

I.2.1 Le charbon actif

La base de la production industrielle moderne de charbon actif a été établie entre 1900 et 1901 afin de pouvoir remplacer le charbon osseux dans le raffinage de sucre. Le charbon actif en poudre a été produit commercialement pour la première fois en Europe au début du XIXème siècle, en utilisant le bois comme matière première. L'utilisation de charbon actif pour le traitement de l'eau aux Etats-Unis a été signalée pour la première fois en 1930 pour l'élimination du goût et d'odeur [5].

Le charbon actif est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse qui peut être produit à partir de nombreux matériaux le plus souvent, on utilise le bois, la houille, et les résidus de pétrole. Cependant depuis quelques dizaines d'années des précurseurs végétaux particulièrement le sous-produit de la biomasse (coque de noix de coco, noyaux de cerise, coque de riz, déchets d'engrais) ont été utilisés comme adsorbants alternatifs à faible coût [6].

Aujourd'hui, l'application de charbon actif est principalement associée à leur grande surface développée (600-2000 m²/g) et une structure microporeuse bien définie : l'ouverture moyenne des pores est d'environ 1.5 nm. Leurs propriétés adsorbantes dépendront de la nature du précurseur, les conditions opératoires de préparation et plus particulièrement l'étape d'activation [5].

I.2.1.1. Structure physique et propriétés

La structure du charbon activé se rapproche plus particulièrement de celle du charbon microcristallin, (Dubinin et Stoeckli, 1980), elle est constituée d'une association aléatoire de

plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuilles de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (figure I.1), du fait de l'activation, elle est constituée de nombreux pores de taille variable qui permettent de développer une surface spécifique interne très importante. La surface spécifique et la distribution des pores constituent les deux paramètres clés du charbon actif [7].

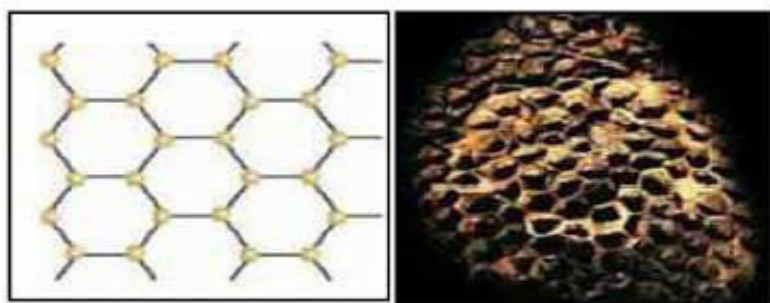


Figure I.1 : Une feuille de graphène [7]

- **Volume poreux et taille des pores**

Selon IUPAC (international union of pure and applied chemistry), la taille des pores est réparties en trois groupes micropores, mésopores et macropores.

Le volume poreux total des charbons actifs est de 0.5 à 1 cm³ (50 à 70% en volume).

Tableau I.1: Caractéristique de la porosité d'un charbon actif (Dubinin., 1980)

Classification	Macroporeux	Mésoporeux	Microporeux
Volume poreux cm ³ g ⁻¹	0.20-0.8	0.02 - 0.1	0.2 - 0.6
Diamètre des pores (Å) IUPAC	> 500	20 - 500	< 20
Aire massique m ² g ⁻¹	0.5 - 0.2	20-500	< 20

Les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur et leur contribution à la surface spécifique est faible. Ils participent donc peu à l'adsorption. Les mésopores constituent des intermédiaires entre les macros et les micropores constituent 60 à 90% de la surface spécifique et jouent ainsi un rôle primordial dans l'adsorption [8].



Figure I.2 : Structure interne du charbon actif

- **La surface spécifique**

La surface spécifique des charbons actifs est dans l'intervalle de $600-2000m^2.g^{-1}$. Notons que ce sont les micros et les mésopores qui créent essentiellement de la surface, La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface (plus la surface est grande, plus on dispose d'une capacité d'adsorption très importante)

- **La taille des grains**

Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide)

- **La dureté**

Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage.

- **La densité**

Plus le charbon est activé, plus il est léger.

- **Indice d'iode**

La performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores. Plus il est grand, meilleur est le niveau d'activation et donc meilleure sera la capacité d'adsorption.

- **La teneur en cendres**

L'analyse des cendres totales est aussi un bon indicateur de qualité du charbon actif. Une forte teneur en cendres peut être le signe d'un dépôt de calcium, d'aluminium et de silice [9].

- **Forme de charbon actif**

Le charbon actif est produit sous différentes formes et tailles en fonction de l'application pour laquelle il est employé, on trouve : les charbons actifs en grains (CAG), les charbons actifs en poudre (CAP) et les charbons actifs extrudés.

Charbon actif en grain (CAG)

La forme du CAG est irrégulière et sa taille est comprise entre 0.2-5mm .il est majoritairement utilisé pour l'élimination des micros polluants organiques dans l'eau.

Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μ m. Sous cette forme, il est souvent utilisé pour le traitement de l'eau et du gaz.

Charbon actif extrudé

Il prend la forme cylindrique et sa taille est comprise entre 0.8 et 5 mm il contient peu de poussières et possède une forte résistance mécanique [10].



Figure I.3 : Formes du charbon actif 1 : en grain, 2 : en poudre, 3 : extrudé.

- **La régénération du charbon actif**

Lors de l'utilisation de charbon actif (CA), sa porosité se sature progressivement .une fois épuisé, il peut être réutilisé après une étape de régénération.

Le charbon actif est un adsorbant très coûteux mais il présente l'avantage de pouvoir être régénéré, il existe plusieurs méthodes de régénération mais les plus utilisées sont :

Régénération chimique

La régénération chimique est une méthode qui se base sur la désorption des espèces adsorbés, au moyen d'un solvant d'une solution contenant toute une autre espèce modifiant l'équilibre d'adsorption [11].

Régénération thermique

Cette méthode est une pyrolyse qui permet de brûler les matières organiques adsorbées par les charbons actifs [12].

Régénération à vapeur

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des polluants très volatils [13].

I.2-Adsorbants alternatifs

L'adsorption sur le charbon reste un procédé de traitement coûteux. Cela a suscité un intérêt croissant de la recherche pour la production d'alternatifs peu coûteux au charbon actif à partir d'une gamme de précurseurs carbonés. Un bon nombre des matières premières pour ces adsorbants de remplacement proviennent des déchets agro-industriels, minéraux naturels.

I.2.1.Adsorbants alternatif bon marché

Le coût de production du charbon actif est assez souvent très élevé. Plusieurs travaux sont menés par de nombreux scientifiques pour la préparation des adsorbants en utilisant des matériaux précurseurs peu coûteux, disponibles localement à partir des sources naturelles renouvelables comme les déchets agro-industriels [7].

- **Déchets agricoles solides**

Des quantités énormes de déchets agricoles sous forme solide (brute) sont rejetées dans la nature tels que les fibres les noyaux de fruits, les pelures, etc. L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir les conséquences dommageables pour l'environnement, de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des déchets agricoles comme support d'adsorption (forme naturelle/ charbon actif) [14].

- **Déchets ou sous-produits industriels**

Un certain nombre d'adsorbants à faible coût provenant du déchet des industries de l'acier et des engrais, ont été préparés et étudiés pour l'élimination de colorants anionique toxique tels que l'éthylène orange, le jaune de mélanine et l'Acide bleu. Les résultats comparés à ceux obtenues sur le charbon actif standard montre que le pouvoir adsorbant est de 80%, aussi efficaces que le charbon actif standard et peut donc être utilisé comme alternatif à faible coût [15].

- **Minéraux naturels**

Les zéolites

Les zéolites sont des adsorbants minéraux microporeux d'origine naturelle ou synthétique. Les zéolites naturelles sont caractérisées par une faible surface spécifique, par rapport aux zéolites synthétisées qui peut atteindre $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [5]

Les argiles

Les capacités d'adsorption de l'argile résultent d'une charge négative sur la structure des minéraux silicatés. Cette charge négative est neutralisée par l'adsorption des cations chargés positivement tels que les métaux lourds, les colorants... par ailleurs les argiles possèdent une grande surface allant jusqu'à $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ce qui contribue leur grande capacité d'adsorption. Il existe de nombreux types d'argiles, de capacité de sorption différente. Les argiles

montmorillonites ont une capacité la plus élevée par rapport aux autres. Adsorption de Hg (II) par la montmorillonite était cinq fois supérieure à celle de kaolinite [16]

Gel de silice

Le gel de silice est utilisé comme adsorbant des molécules d'eau, des alcools, des phénols .etc. par des mécanismes de liaison hydrogène. D'autre application comprend la séparation des composés aromatiques et des paraffines et la séparation chromatographique des molécules organiques Cette propriété est régie par sa structure poreuse et la répartition du groupement silanols $\text{SiOC}_3\text{H}_{10}$ qui contribuent à leur sélectivité vis-à-vis des composés polaires à la surface [17].

- **A partir de produits Biologiques**

Biomasse

La production des adsorbants à partir de la biomasse par la méthode de carbonisation en phase aqueuse (carbonisation hydrothermale) à été développées par (inoue et al , 2002 ; sato et al , 2004) . Le processus de carbonisation en phase aqueuse permet de produire des matériaux carbonés à partir de certaines matières premières de la biomasse comme par exemple le cèdre du japon, ayant une teneur élevée en humidité [18].

La Toure

La Toure est une sorte de sol contenant 50 à 95% de substances organiques, formées par la décomposition partielle de la végétation et des constituants animaux dans des conditions humides. Les tourbières sont présentes sur tous les continents ; les tourbières tropicales sont situées en Asie du Sud-est, en Afrique, en Amérique centrale et du sud [19].

Des études ont prouvé que la tourbe, qui se compose de divers groupes fonctionnels, dont les phénols et lignine, est un adsorbant efficace pour éliminer les polluants des eaux usées

Chapitre II
Notions sur le bleu de
méthylène, le méthyle
orange et l'amoxicilline

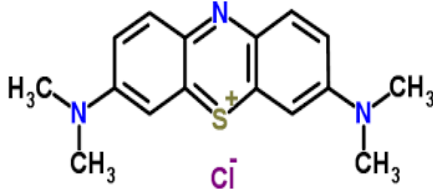

Notions sur le bleu de méthylène, le méthyle orange et l'amoxicilline

II. 1. Le bleu de méthylène

II.1.1 définition

Le bleu de méthylène est un colorant azoïque (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium, il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé est un dérivé azoté. Il a été synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876. Ce composé peut être préparé en traitant la diméthyle-4-phénylènediamine avec du sulfure d'hydrogène dissous dans l'acide chlorhydrique, puis on l'oxyde avec du chlorure ferrique. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction, le bleu de méthylène se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [20]

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	
Synonyme	Chlorure de méthylthioninium C.I. 52015 C.I. Basic bleu 9
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Apparence	Cristaux bleu
Famille	Colorant basique
Masse molaire	319,852 ± 0.022 g/mol C 60,08 %, H 5.67 %, Cl 11.08 %, N 13.1%, S 10.03 %
Point de fusion (°C)	190
pH	5.9
pKa	3.8
Solubilité	50 g/L eau à 20 °C 10 g/L éthanol à 20 °C
λ Max (nm)	664
Structure Chimique	 

II.1.2. Utilisations

Le bleu de méthylène est le plus important des colorants basiques, il a différentes utilisations [3] :

- Il peut être utilisé dans le traitement de beaucoup de maladies mais également dans la désinfection des plantes, des objets tel que l'épuisette et du décor.
- Il peut être utilisé en microscopie, sinon pour les colorations vitales où il fournit d'excellents résultats sur des tissus nerveux, sur des cellules vivantes isolées ou sur des organismes entiers (Protozoaires par exemples).
- Il est aussi un antidote contre l'intoxication au nitrite et à l'ammoniac et un antistress que l'on peut par exemple utiliser lors d'introductions de nouveaux poissons.
- Il est associé au rouge de ruthénium constituent une paire extraordinaire, à utiliser en histologie et cytologie végétales.

II.1.3. 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 administrée 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 mentales, cyanose et nécrose des tissus humains.

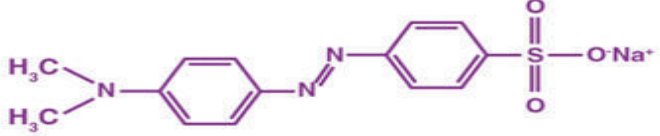

II.2. Le méthyle orange

II.2.1. Définition

Le méthylorange (MO), autrement appelé l'hélianthine, orangé III ou encore orangé de méthyle, est un colorant azoïque utilisé dans l'industrie textile, et en chimie comme indicateur coloré. On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé).

Son nom date du XIX^e siècle et emprunte à la plante hélianthe (du latin helianthus - du grec hélios, « soleil », et anthos, « fleur »).[21]

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange.

Propriétés du méthyle orange	
Formule brute	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
pKa	3.39
Poids moléculaire	327.34 g
Solubilité dans l'eau à 20°C	5,2g/l
Point de fusion	300°C
Masse volumique	1.28 g/cm ³
λ Max (nm)	465
Structure chimique	
Apparence	 <p>Sous forme de poudre fine orange</p>

II.2.2. Toxicité

Un contact prolongé ou répété avec le produit peut donner lieu à une élimination de la graisse de la peau, susceptible de provoquer une dermatose de contact non allergique et permettant l'absorption du produit par la peau. La projection du produit dans les yeux peut provoquer des irritations et causer des dommages réversibles [22].

II.3. L'amoxicilline

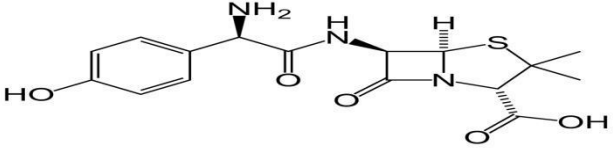
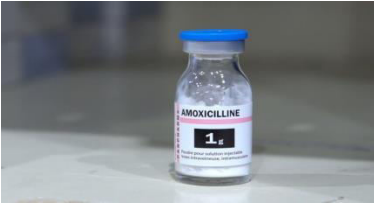
II.3.1. Définition

L'amoxicilline est un antibiotique bactéricide de formule brute (C₁₆ H₁₉ N₃ O₅ S) et son poids moléculaire (365,404) et point d'ébullition (743,2°C), est de la famille des pénicillines (aminopénicillines) indiquée dans les traitements des infections bactériennes à germes.

Elles furent officiellement découvertes, et en tout cas promues, par l'écossais Sir Alexander Fleming le 3 septembre 1828 (pénicilline G), bien qu'un médecin français Ernest Duchesne ait réalisé en 1897 une thèse de médecine intitulée contribution à l'étude de la concurrence vitale chez les micro-organismes : antagonisme entre les moisissures et les microbes qui étudiait en particulier l'interaction entre Escherichia coli et Penicillium glaucum.

En 1940, une équipe de recherche britannique, dirigée par le scientifique australien Howard Florey, et son collègue né allemand Ernst Chain, a découvert comment employer la pénicilline pour tuer des germes dans un corps vivant.

Tableau II.3 : Propriétés physicochimiques de l'amoxicilline

Propriétés de l'amoxicilline	
Formule brute	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
pKa	2.8
Poids moléculaire	365,404g
Solubilité dans l'eau à 25°C	3 430 mg L ⁻¹
Point de fusion	194 °C
λ Max (nm)	254
Structure chimique	
Apparence	 <p>Sous forme de poudre blanche</p>

II.3.2. Effets indésirables de l'amoxicilline [23]

- **Affections hématologiques et du système lymphatique :** leucopénie, neutropénie, agranulocytose, thrombocytopénie et anémie hémolytique réversibles.
- **Affections du système nerveux :** convulsions, vertiges, céphalées.
- **Affections gastro-intestinales :** diarrhée, nausées vomissements, colite pseudomembraneuse, colite hémorragique.
- **Affections du rein et des voies urinaires :** néphrite interstitielle aiguë et cristallurie
- **Affections de la peau et du tissu sous-cutané :** éruption cutanée urticaire et prurit.
- Ces manifestations cutanées peuvent être plus fréquentes et/ou plus intenses chez des patients présentant une mononucléose infectieuse ou une leucémie lymphoïde en évolution. Pustulose exanthématique aiguë généralisée.
- **Affections du système immunitaire :** anaphylaxie (dont choc anaphylactique), maladie sérique et vascularite d'hypersensibilité
- **Affections hépatobiliaires :** hépatite, ictère cholestatique augmentation modérée et transitoire des transaminases sériques

- **Surdosage** : Les manifestations de surdosage peuvent être neuropsychiques, rénales (crystallurie - et gastro-intestinales. Le traitement en est symptomatique en surveillant particulièrement l'équilibre hydro-électrolytique. L'amoxicilline peut être éliminée par hémodialyse.

Chapitre III
Généralités sur l'adsorption

Généralités sur l'adsorption

III.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de polluants toxiques dans notre environnement dans des domaines très variés, allant des industries textiles aux applications pharmaceutiques et environnementales.

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20^{ème} siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide sans pénétration [24].

III.2. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface où des molécules d'une espèce appelée adsorbat gaz ou liquide (fluide) viennent se fixer sur la surface d'un solide appelé adsorbant. Il existe cinq types d'interface : (gaz/ liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide) et (solide/solide) pour chaque type on distingue le cas où ces phases sont pures ou elle constitue des mélanges. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle. Une fois l'équilibre est atteint le phénomène inverse de désorption intervient où les molécules initialement adsorbées migrent vers la phase fluide (gaz/ liquide) [25].

Les molécules adsorbées sur la surface solide se présentent généralement, soit sous la forme d'une couche en contact direct avec la surface, soit sous la forme de plusieurs couches de molécules adsorbées (fig. III.1). Dans le premier cas, les molécules peuvent être liées physiquement ou chimiquement à la surface du solide, dans le deuxième cas, l'adsorption dépend des interactions entre les couches successives de molécules [26].

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

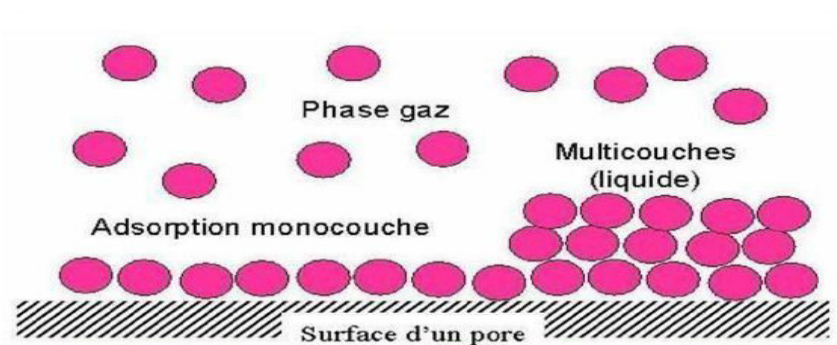


Figure III.1 : Schéma représentant le phénomène d'adsorption

III.3. Types d'adsorption

L'adsorption peut être de deux natures différentes

- **L'adsorption physique (physisorption)**

Elle se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbant dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Elle consiste essentiellement à la condensation des molécules d'adsorbant à la surface d'un solide adsorbant.

- **La chimisorption**

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre molécules d'adsorbant et d'adsorbant avec des forces supérieures à celles de Van der Waals.

Tableau III.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [27-28].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaisons	Liaisons de Van Der Waals	Liaisons chimiques
Température du processus	Faible par rapport à la température d'ébullition de l'adsorbant	Plus élevée que la température de l'adsorbant
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption en KJ/mol	$\Delta H < 40$	$\Delta H > 100$
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation multicouche et monocouche	Formation en monocouche

III.4. Capacité d'adsorption à l'instant t

Elle est définie comme étant la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant, elle dépend des caractéristiques de l'adsorbant. La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante [29].

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (III.1)$$

Avec q_t : (mg/g) la quantité de soluté adsorbée par unité de poids à l'instant t (min).

C_0 et C_t sont respectivement la concentration initiale (mg/L) et la concentration à l'instant t de soluté (mg/l) dans la solution.

V : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

III.5. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

III.5.1. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance. Donc la subdivision de la particule solide augmente sa surface spécifique et sa porosité (nombre de sites adsorbants). Cependant, l'adsorption d'un composé ne se fait pas, dans le cas où les diamètres des pores sont inférieurs aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité à ce composé [30].

III.5.2. Nature de l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction de :

- **La polarité**

Pour avoir une bonne adsorption il faut d'abord avoir une affinité entre l'adsorbant (solide) et l'adsorbat (soluté). En règle générale, il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine, les solides polaires adsorbent préférentiellement des composés polaires. Par contre les composés apolaires sont adsorbés par des solides apolaires. Cette affinité croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Selon la règle de Traube et Freundlich, l'adsorption à partir d'une solution aqueuse augmente régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

- **La solubilité dans l'eau**

En général, plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. La solubilité dans l'eau des composés organiques au sein d'une classe chimique particulière diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. Ainsi, l'adsorption à partir d'une solution aqueuse augmente à mesure qu'une série homologue monte, en grande partie parce que l'expulsion de molécules hydrophobes permet à un nombre croissant de liaisons eau-eau de se reformuler [31].

III.5.3. Surface spécifique de l'adsorbant

La surface est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids de l'adsorbant [32].

III.5.4. pH du milieu

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption, il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Dans la plupart des cas, le pH acide (faible) favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations [33].

III.5.5. Température

L'adsorption est un phénomène global résultant de plusieurs processus à l'interface liquide solide. Elle peut être endothermique, exothermique, athermique elle est donc dépendante de la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise la chimisorption alors que son abaissement favorise la physisorption [34].

III.5.6. Concentration du produit à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables.

III.5.7. Temps de contact

La durée du contact détermine le taux d'éléments adsorbés, la longue durée du contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant, La vitesse d'adsorption est généralement rapide au début du processus, et elle devient ensuite plus lente, puisque le taux maximal d'adsorption est généralement atteint après un court temps du contact entre l'adsorbant et l'adsorbat [35].

III.5.8. La masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante.

III.5.9. La vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle très important pendant l'adsorption, plus le mélange liquide solide est agité plus la capacité d'adsorption est importante [36].

III.6. Mécanismes d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III.2 représente un matériau adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques et inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert des molécules d'adsorbat jusqu'à la couche limite de l'adsorbant c.à.d. diffusion dans la phase liquide.
2. Transport de molécules d'adsorbats de la couche limite jusqu'à la surface extérieure de l'adsorbant.
3. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion intraparticulaire DIP, qui est le transport de l'adsorbant de la surface externe vers les pores.
4. La réaction physique ou chimique entre les molécules adsorbées et les sites adsorbant.

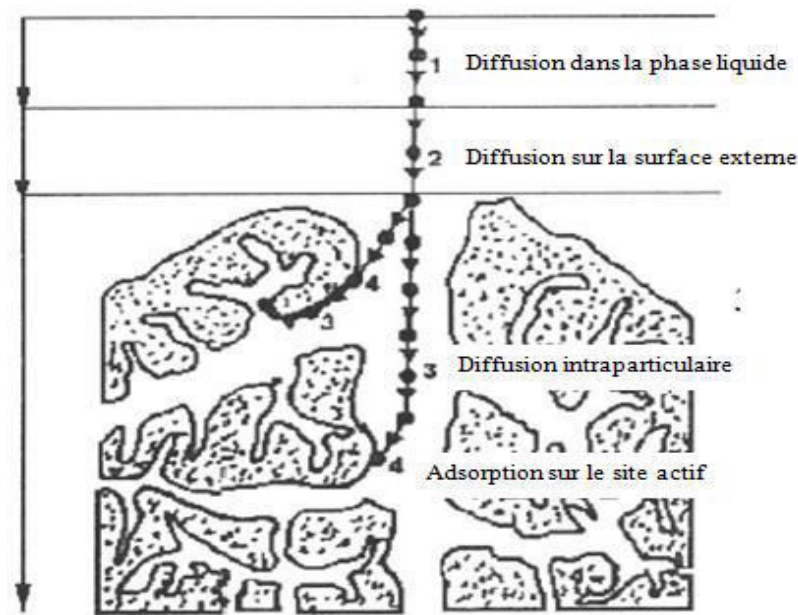


Figure III.2 : Schéma expliquant le phénomène d'adsorption [37].

III.7. Les isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est souvent abordé par le comportement isotherme, les systèmes adsorbant/ adsorbant ne se comportent pas de la même façon.

Les courbes isothermes traduisent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration de la substance dissoute dans un solvant donné à température constante [38].

On a six types d'isothermes selon l'IUPAC (international Union of pure and applied chemistry).

- **Isotherme de type 1**

Il ne s'observe qu'avec des adsorbants microporeux (charbons actifs ou tamis moléculaires), où l'adsorption est limitée par effet d'encombrement stérique à une ou deux couches de molécules.

- **Isotherme de type II**

C'est une courbe en 'S' qui correspond à l'adsorption en multicouche. On rencontre cette forme dans le cas de solide non poreux ou à larges pores. Dans ce cas, les molécules se rassemblent à la surface pour former des pellicules dont l'épaisseur augmente lorsque la pression d'équilibre approche de la tension de vapeur saturante.

- **Isotherme de type III**

C'est caractéristique d'une attraction faible mais suffisante entre l'adsorbant et les molécules adsorbées pour accroître la tendance des molécules à s'agréger sur la surface. On le rencontre dans les mêmes cas que le type II.

- **Les isothermes de type IV et V**

Elles représentent une adsorption multicouche avec condensation capillaire dans les pores de l'adsorbant. Les parties inférieures de ces couches sont analogues à celle des types II et III, et ceci pour les mêmes raisons. Mais leurs parties supérieures pourraient s'expliquer par le remplissage des capillaires par suite des forces d'attractions très développées [39].

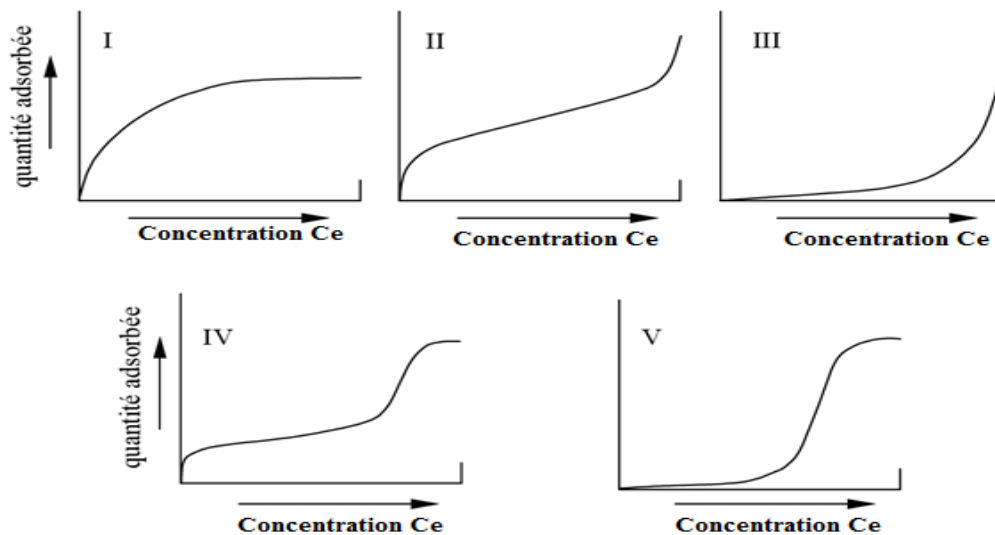


Figure III.3 : Classification des isothermes d'adsorption [40]

III.8. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

III.8.1. Modèle de Freundlich

La relation de Freundlich 1906 est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, représente dans un cas particulier des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre avec des sites qui sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. La relation de Freundlich est définie par [41] :

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (III.2)$$

Sa forme linéaire est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (III.3)$$

q_e : quantité du soluté adsorbée à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

C_e : Concentration dans la solution en équilibre (mg/l).

K_F : La constante relative à la capacité d'adsorption de l'adsorbant ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)

$1/n$: paramètre lié à l'intensité d'adsorption indiquant aussi la variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

Si :

- $1/n < 1$: l'isotherme correspond au modèle de Langmuir.
- $1/n > 1$: indique une adsorption coopérative qui entraîne de fortes interactions entre les molécules d'adsorbât entre elles.
- $1/n = 1$: la partition des deux phases est indépendante de la concentration.
- $1 < n < 10$, l'adsorption est favorable sur le type d'adsorbant choisi.

III. 8.2. Modèle de Langmuir

Modèle de Langmuir (1916), décrit une isotherme d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes :

- Adsorption totale lorsque tous les sites sont couverts par une monocouche d'adsorbat.
- L'adsorption d'une molécule sur un site n'est pas influencée par l'occupation des sites environnants.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante.
- Surface d'adsorbant homogène et pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante [42] :

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III. 4})$$

K_L : constante de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

q_m : Capacité maximale d'adsorption ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

La linéarisation de cette équation nous donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{III. 5})$$

q_m et K_L sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$.

La caractéristique de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un terme sans dimension appelé paramètre d'équilibre R_L (dit aussi facteur de séparation), défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (III.6)$$

L'équilibre est dit :

- Favorable : $0 < R_L < 1$
- Défavorable : $R_L > 1$
- Linéaire : $R_L = 1$
- Irréversible : $R_L = 0$

III.9. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption se définit comme étant une vitesse d'adsorption ; elle permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre d'adsorbant et l'adsorbant et d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases solide - liquide. Il existe plusieurs modèles dans la littérature qui permettent de décrire la cinétique d'adsorption, parmi les plus utilisés nous avons :

III.9.1. Modèle du pseudo premier ordre

Lagergren (1898) a décrit la cinétique d'adsorption d'une espèce dans une particule adsorbant par l'équation différentielle ordinaire du premier ordre suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (III.7)$$

En intégrant et en appliquant les conditions initiales (entre $t=0$ et t , $q_t=0$ et q_t) l'équation précédente prend la forme suivante [43]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (III.8)$$

K_1 : constante de vitesse de pseudo-premier ordre (mn^{-1}) dont la valeur est estimée en traçant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$.

III.9.2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle pseudo second ordre exprimé par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (III.9)$$

K_2 : constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre en ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Après intégration de l'équation entre $t=0$ et t , d'une part, et $q_t=0$ et q_e d'autre part, on obtient la forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (III. 10)$$

Si le modèle est applicable aux données, Le tracé de t/q_t en fonction du temps devrait donner une droite de pente égale à $1/q_e$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{K_2 q_e^2}$ [44].

III.9.3. Modèle de diffusion intra particulaire

Weber et Morris 1962, ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra donné par l'équation :

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (III. 11)$$

K_d : constante de vitesse de diffusion intra particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$).

C est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Les valeurs de K_d et la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe de q_t en fonction de $t^{0.5}$ [45].

III.10. Le modèle fractal

III.10.1. Définition

La cinétique de type fractale permet de décrire le conducteur d'adsorption aux frontières solide/solution produisant dans les espaces fractals. La formule suivante donne le coefficient de vitesse.

$$K_f = k t^{-h}$$

Où ; K_f est le coefficient de taux instantané.

k ; Le coefficient de taux indépendant du temps.

h ; L'exposant fractal, mesurant la dimensionnalité du système fractal.

III.10.2. Modèle fractal de pseudo premier ordre

Lorsque $n=1$, avec l'approche de kopelman ($K_f = k t^{-h}$), le modèle fractal de pseudo premier ordre (F-PPO) est développé selon la formule ci-dessous (Brouers et sotolongo-Costa.,2006) [46] :

$$q_t = q_e \left(1 - \exp \left(-\frac{K_{1f} t^{1-h}}{1-h} \right) \right) \quad (III. 12)$$

Où ; K_{1f} est la constante de vitesse du fractal pseudo-premier ordre ($1/\text{min}^{(1-h)}$).

Le temps de demi-adsorption de ce modèle peut être déterminé par la relation suivante :

$$t_{0.5} = \left(\frac{(1-h) \ln 2}{k_{1f}} \right)^{\frac{1}{1-h}} \quad (III. 13)$$

III.10.3. Modèle fractal de pseudo second ordre

Dans le cas où $n=2$, $K_f = k t^{-h}$, le modèle fractal de pseudo second ordre (F-PSO) est développé par formule suivante (Brouers et Sotolongo- costa.,2006) :

$$q_t = q_e \frac{K_{2f} q_e t^{1-h}}{(1-h) + K_{2f} q_e t^{1-h}} \quad (III.14)$$

Où ; K_{2f} est la constante de vitesse du fractal pseudo-seconde ordre (g/mg.min^(1-h)).

n ; Ordre de réaction fractionnaire.

Ainsi, le temps de demi-adsorption de ce modèle est déduit par la relation suivante :

$$t_{0.5} = \frac{(1-h)}{K_{2f} q_e}^{1/1-h} \quad (III.15)$$

III.9.5 Calcul du rendement d'adsorption en pourcentage

Le rendement d'adsorption en pourcentage est calculé par la relation suivante :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (III.16)$$

Où : C_0 et C_t sont les concentrations initiales et finales du polluant avant et après l'adsorption en solution aqueuse.

III.9.6 L'erreur relative moyenne (ARE) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE) :

Elles sont calculées à partir des équations suivantes :

$$ARE = \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,exp} - q_{e,modèle}}{q_{e,exp}} \right|_i \quad (III.17)$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(q_{e,exp} - q_{e,modèle})^2}{N}} \quad (III.18)$$

Avec N le nombre de mesures.

Chapitre IV
Procédure expérimentale et
méthode d'analyse

Procédure expérimentale et méthode d'analyse

IV.1.Introduction

Dans ce chapitre, on se propose d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir la méthodologie employée pour la réalisation de nos expériences, la caractérisation de notre adsorbant, le mode de préparation de nos solutions ainsi que les techniques de mesures employées.

IV.1 Caractéristiques de l'adsorbant utilisé

Le charbon actif utilisé dans nos expériences est un charbon actif industriel qui se présente sous forme extrudée. Avant son utilisation, le charbon est d'abord lavé à l'eau de robinet ensuite filtré puis séché dans une étuve à 110°C jusqu'à stabilisation de sa masse avant d'être conservée dans des flacons hermétiques.

Tableau VI.1 : Propriétés du charbon actif extrudé

Propriétés	Valeur
Taux d'humidité %	10.806
pH point zéro	7.75
Masse volumique réelle (g.cm ⁻³)	0.689
Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	0.402
Volume poreux total (cm ³ .g ⁻¹)	1.036
Porosité %	99.416

IV.2. Adsorbats choisis

Notre choix est porté sur trois polluants (adsorbats) à savoir le bleu de méthylène (C₁₆H₁₈ClN₃), le méthyle orange (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) qui sont de la marque BIOCHEM chemopharma et le dernier qui est l'amoxicilline sodique C₁₆H₁₉N₃O₅ sous forme de poudre.

VI.3. Préparation des solutions et méthode d'analyse

Les solutions mères de concentration 100 mg.ℓ⁻¹ des trois polluants ont été préparées avec de l'eau du robinet de pH égal à 8 mesuré à l'aide de pH mètre à affichage numérique de marque BOECO BT-675 muni d'une électrode en verre ; et de conductivité égale à 1204μs cm⁻¹ mesurée à l'aide d'un conductimètre de marque BOECO CT-600. Pour plus de précision nous avons pris le soin de vérifier les concentrations initiales de nos solutions par spectrophotomètre d'adsorption UV-visible en utilisant les courbes d'étalonnages déterminées auparavant pour chaque type de polluant. Par la même technique d'analyse nous avons déterminé les concentrations résiduelles à la fin de chaque expérience.

IV.4. Procédure de l'adsorption

Tous les essais d'adsorption ont été réalisés en système batch. Pour chaque expérience un volume réactionnel de 500ml est introduit dans un bécher de 900ml que l'on couvre avec du papier aluminium dans le but d'éviter toute décomposition avec la lumière ; le bécher est mis à l'intérieur d'un cristalliseur rempli d'eau afin de contrôler la température de travail. Le tout est posé sur une plaque chauffante muni d'une agitation magnétique (voir dispositif expérimentale). Une fois le charbon est introduit dans la solution on lance le chronomètre jusqu'au temps d'équilibre. Des prélèvements de 4 ml ont été effectués à des intervalles de temps bien déterminés, qui sont ensuite filtrés puis analysés par spectroscopie UV-Visible pour déterminer les concentrations résiduelles des polluants. Le pH initial et final de la solution est mesuré pour chaque essai.

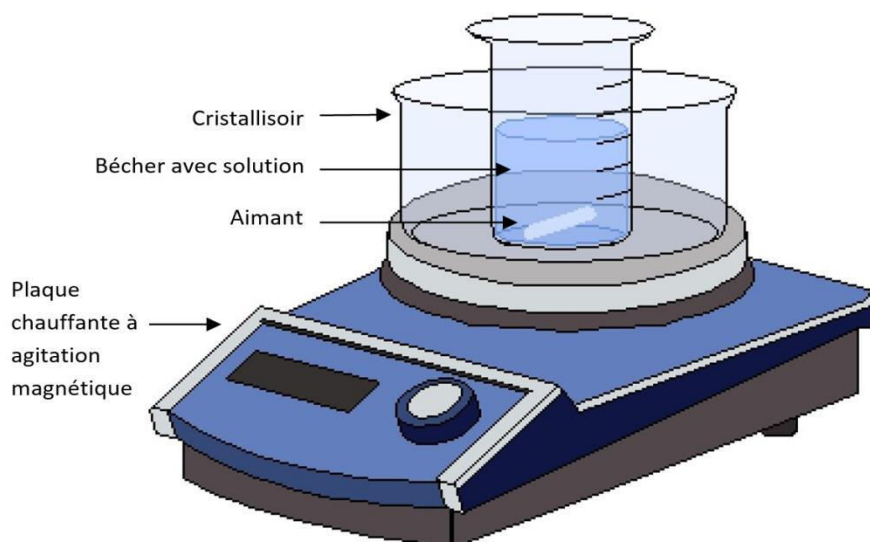


Figure IV .1 : Schéma du dispositif expérimental

IV.5. Conditions de travail

IV.5.1. Paramètres fixes

Durant toute cette étude, on a varié la nature et la concentration initiale du polluant tandis que le reste des paramètres est fixé comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.2 : Paramètres fixes de travail

Paramètres fixes	Valeur
pH de l'eau utilisée	8
Vitesse d'agitation (tr. min ⁻¹)	300
Température (°C)	25±2
Masse du charbon (g/l)	0.65

IV.5.2. Paramètres à varier

La nature du polluant est variée de façon à travailler soit avec un seul polluant à la fois soit en mélange binaire.

Tableau IV.3 : Paramètres à varier

Paramètres	Abréviation	Concentration initiale (mg.ℓ ⁻¹)
Bleu de méthylène	BM	1 - 5 - 10 - 50
Méthyle orange	MO	
Amoxicilline sodique	AMX	

Dans le cas du mélange binaire les concentrations initiales sont préparées à 50% massique entre les deux polluants mélangés.

Procédure expérimentale et méthode d'analyse

IV.1.Introduction

Dans ce chapitre, on se propose d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir la méthodologie employée pour la réalisation de nos expériences, la caractérisation de notre adsorbant, le mode de préparation de nos solutions ainsi que les techniques de mesures employées.

IV.1 Caractéristiques de l'adsorbant utilisé

Le charbon actif utilisé dans nos expériences est un charbon actif industriel qui se présente sous forme extrudée. Avant son utilisation, le charbon est d'abord lavé à l'eau de robinet ensuite filtré puis séché dans une étuve à 110°C jusqu'à stabilisation de sa masse avant d'être conservée dans des flacons hermétiques.

Tableau VI.1 : Propriétés du charbon actif extrudé

Propriétés	Valeur
Taux d'humidité %	10.806
pH point zéro	7.75
Masse volumique réelle (g.cm ⁻³)	0.689
Masse volumique apparente (g.cm ⁻³)	0.402
Volume poreux total (cm ³ .g ⁻¹)	1.036
Porosité %	99.416

IV.2. Adsorbats choisis

Notre choix est porté sur trois polluants (adsorbats) à savoir le bleu de méthylène (C₁₆H₁₈ClN₃), le méthyle orange (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) qui sont de la marque BIOCHEM chemopharma et le dernier qui est l'amoxicilline sodique C₁₆H₁₉N₃O₅ sous forme de poudre.

VI.3. Préparation des solutions et méthode d'analyse

Les solutions mères de concentration 100 mg.ℓ⁻¹ des trois polluants ont été préparées avec de l'eau du robinet de pH égal à 8 mesuré à l'aide de pH mètre à affichage numérique de marque BOECO BT-675 muni d'une électrode en verre ; et de conductivité égale à 1204μs cm⁻¹ mesurée à l'aide d'un conductimètre de marque BOECO CT-600. Pour plus de précision nous avons pris le soin de vérifier les concentrations initiales de nos solutions par spectrophotomètre d'adsorption UV-visible en utilisant les courbes d'étalonnages déterminées auparavant pour chaque type de polluant. Par la même technique d'analyse nous avons déterminé les concentrations résiduelles à la fin de chaque expérience.

IV.4. Procédure de l'adsorption

Tous les essais d'adsorption ont été réalisés en système batch. Pour chaque expérience un volume réactionnel de 500ml est introduit dans un bécher de 900ml que l'on couvre avec du papier aluminium dans le but d'éviter toute décomposition avec la lumière ; le bécher est mis à l'intérieur d'un cristalliseur rempli d'eau afin de contrôler la température de travail. Le tout est posé sur une plaque chauffante muni d'une agitation magnétique (voir dispositif expérimentale). Une fois le charbon est introduit dans la solution on lance le chronomètre jusqu'au temps d'équilibre. Des prélèvements de 4 ml ont été effectués à des intervalles de temps bien déterminés, qui sont ensuite filtrés puis analysés par spectroscopie UV-Visible pour déterminer les concentrations résiduelles des polluants. Le pH initial et final de la solution est mesuré pour chaque essai.

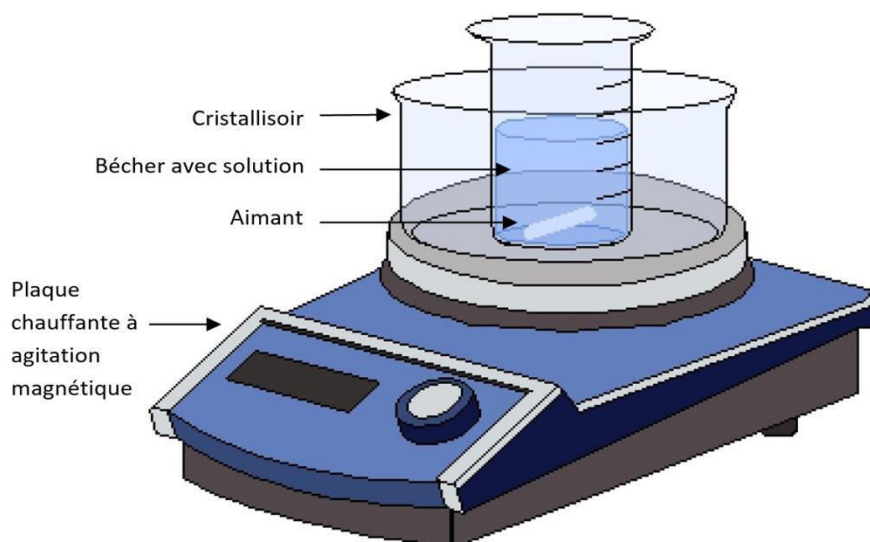


Figure IV .1 : Schéma du dispositif expérimental

IV.5. Conditions de travail

IV.5.1. Paramètres fixes

Durant toute cette étude, on a varié la nature et la concentration initiale du polluant tandis que le reste des paramètres est fixé comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.2 : Paramètres fixes de travail

Paramètres fixes	Valeur
pH de l'eau utilisée	8
Vitesse d'agitation (tr. min ⁻¹)	300
Température (°C)	25±2
Masse du charbon (g/l)	0.65

IV.5.2. Paramètres à varier

La nature du polluant est variée de façon à travailler soit avec un seul polluant à la fois soit en mélange binaire.

Tableau IV.3 : Paramètres à varier

Paramètres	Abréviation	Concentration initiale (mg.ℓ ⁻¹)
Bleu de méthylène	BM	1 - 5 - 10 - 50
Méthyle orange	MO	
Amoxicilline sodique	AMX	

Dans le cas du mélange binaire les concentrations initiales sont préparées à 50% massique entre les deux polluants mélangés.

Chapitre V
Résultats expérimentaux,
discussions et modélisation

Résultats expérimentaux, discussions et modélisation

V.1.Introduction

Ce chapitre rassemble les résultats des expériences d'adsorption des trois polluants (BM, OM et AMX) purs et en mélange binaires, en solution aqueuse sur charbon actif extrudé en réacteur batch. En premier lieu, on s'intéressera seulement aux résultats des essais d'adsorption obtenus pour les systèmes unitaires et binaires : à savoir le MO, le BM et l'AMX. Ensuite, on va discuter des résultats de la modélisation de la cinétique grâce aux modèles classiques et fractales couramment appliqués dans la littérature. En dernier on présentera les résultats des simulations conduites pour l'adsorption des deux colorants en mélange binaire.

V.2. Résultats expérimentaux d'adsorption des composés purs (système unitaire)

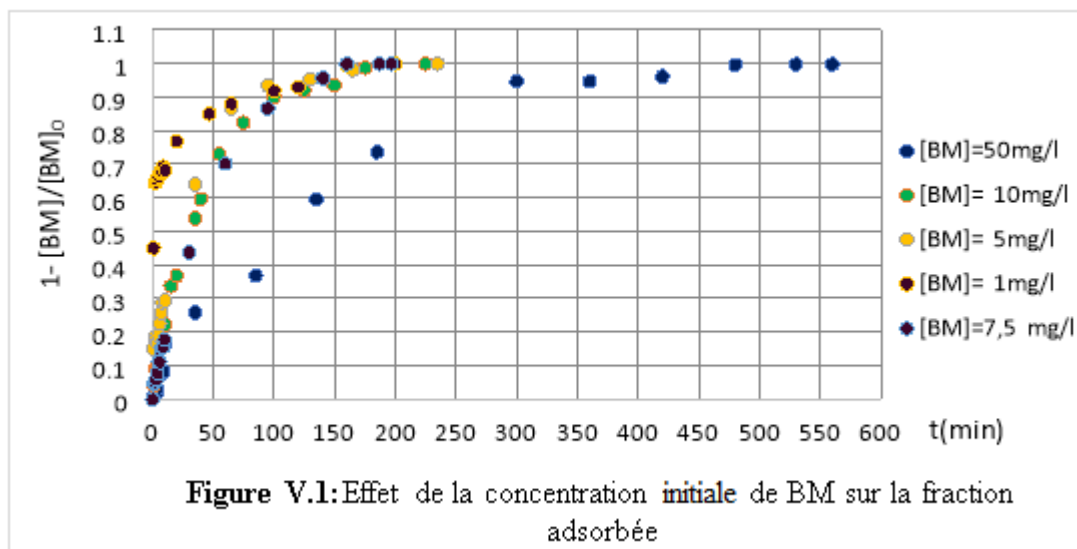
V.2.1 Influence de la concentration initiale

- **Adsorption de BM**

Sur la figure V.1, on constate que plus le temps de contact de la solution avec le charbon est allongé, plus le rendement d'élimination du BM est élevé. Comme on remarque aussi que le rendement maximal est obtenu plus rapidement pour les faibles concentrations en colorant.

Rappelons que le BM est une molécule cationique, son adsorption est donc favorisée en milieu basique. En effet, comme le pHPZ du charbon actif (CA) est de 7,88, sa surface est donc chargée positivement à un pH inférieur au pHPZ et négativement à un pH supérieur au pHPZ. On rappelle que pour l'ensemble de tous les essais, le pH initial des solutions est de 8.2. Aux valeurs de pH élevées, en raison de la présence d'un excès d'ions OH^- en solution, la concentration de ces ions est élevée aussi au voisinage de la surface de l'adsorbant, et par conséquent, la charge globale de l'adsorbant serait négative. La molécule de BM est donc attirée par la surface du charbon et on peut donc prévoir que la vitesse de son adsorption sera plus rapide que les molécules anioniques ou neutres.

On remarque aussi que pour atteindre le rendement en régime permanent pour une solution contenant initialement 50mg/L de BM, le temps d'équilibre est 2 fois plus grand que celui nécessaire pour une solution à teneur initiale de 1mg/L.



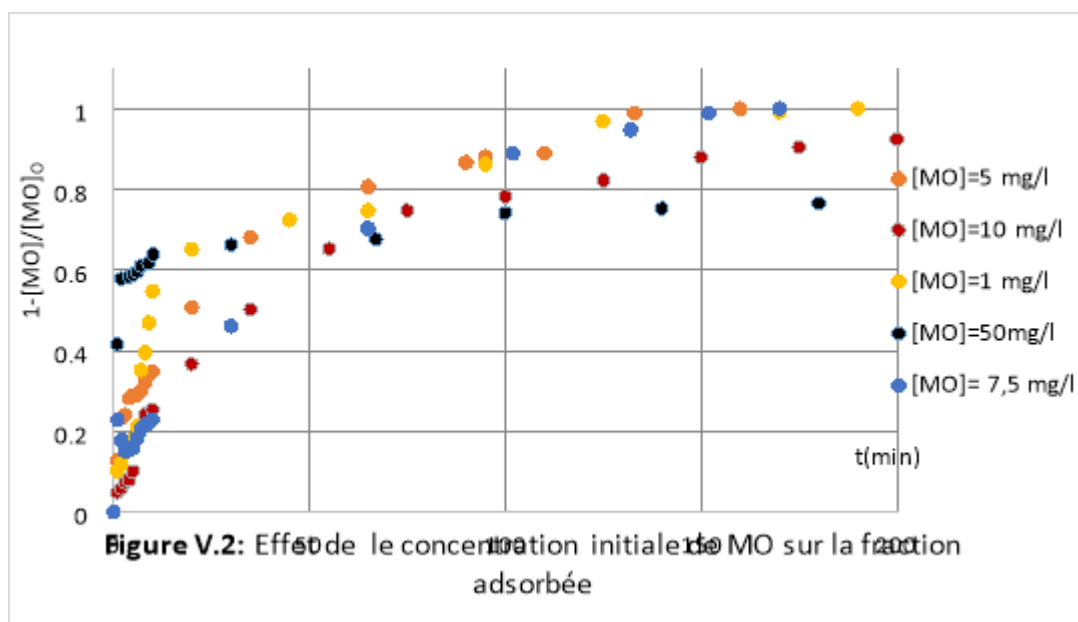
Notons toutefois, qu'un rendement d'adsorption approximativement de 100% est atteint quelle que soit la concentration initiale de la solution (voir tableau 1 ci-dessous).

Tableau V.1 : Temps d'équilibre et rendements d'élimination de BM pour différentes concentrations initiales

[BM] ₀ (mg/l)	Temps du contact (min)	Temps d'équilibre (min)	Rendement : Y% de BM
1	200	47	100
5	235	65	100
7.5	197	95	100
10	225	100	99.97
50	560	300	99.79

- **Adsorption de MO**

Des conclusions similaires sont observées sur la figure V.2 ci-dessous représentant l'influence de la concentration initiale sur l'évolution de la fraction d'adsorption du méthyle orange en système unitaire. Plus la solution est concentrée, plus le temps d'équilibre est long.



De même, le rendement d'élimination du MO est de 100% quelle que soit la teneur initiale en solution (tableau V.2)

Tableau V.2 : Temps d'équilibre et rendements d'élimination de MO pour différentes Concentrations initiales.

[MO] ₀ (mg/l)	Temps du contact (min)	Temps d'équilibre (min)	Rendement : Y% de MO
1	210	45	100
5	160	65	100
7.5	170	100	100
10	300	150	100
50	540	380	99.64

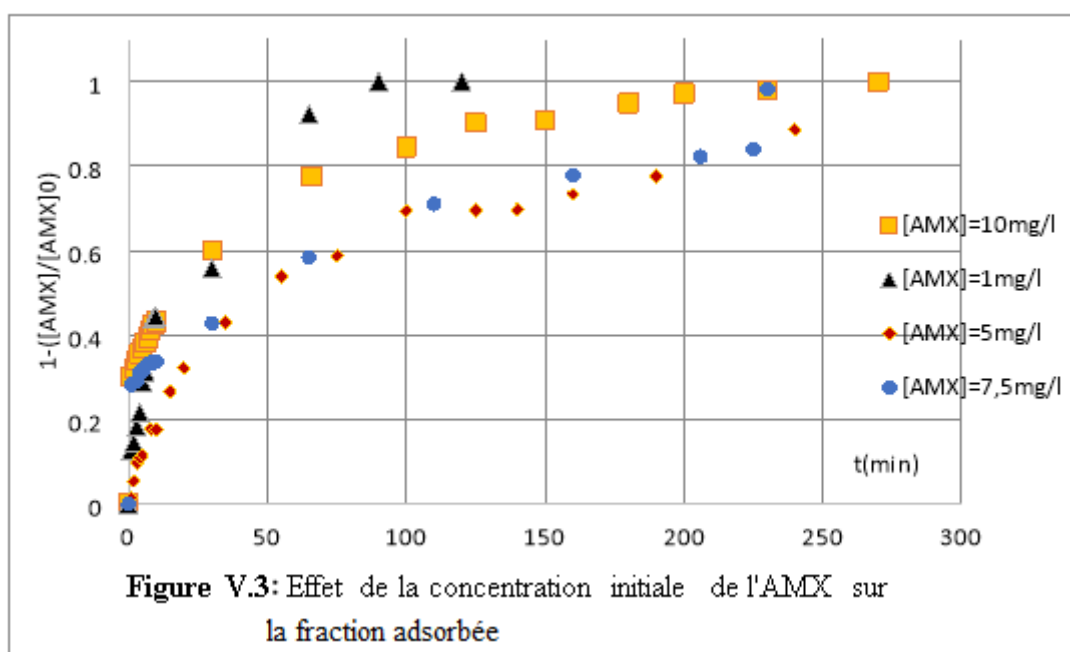
- **Adsorption de l'Amoxicilline**

L'observation des courbes tracées de la fraction d'élimination de l'Amoxicilline en fonction du temps de séjours dans le réacteur batch et pour des teneurs initiales ? montre un comportement identique par rapport aux deux molécules traitées ci-dessus. Par contre, le taux d'élimination semble ne pas se stabiliser aussi rapidement que pour l'adsorption des deux colorants. La molécule peut être cationique (+), zwitterionique (+/-) et anionique [45]

Ainsi comme le pH de toutes les solutions préparées est de 8.2 à 8.3, donc supérieur à son 2ème pKa qui est de 7.43, l'AMX se trouve donc sous forme anionique. Son adsorption n'est pas facilitée du fait que la surface du charbon actif est aussi anionique.

Tableau V.3 : Temps d'équilibre et rendements d'élimination de l'AMX pour différentes Concentrations initiales.

[AMX] ₀ (mg/l)	Temps du contact (min)	Temps d'équilibre (min)	Rendement : Y % de l'AMX
1	120	10	100
5	85	30	84.96
7.5	210	110	74.14
10	190	130	71.9
50	564	360	73.44



V.2.2. Influence de la nature du polluant

La meilleure manière pour déterminer laquelle des trois molécules est la mieux adsorbée, il suffit de comparer les quantités adsorbées pour une même teneur initiale et pour le même temps de contact. Sur les figures V.4 -V.5, on remarque que pour solutions plus concentrées, les quantités maximales adsorbées sont celles de BM suivies par le MO et finalement par AMX. Par contre pour les solutions plus diluées, BM et AMX devancent le MO.

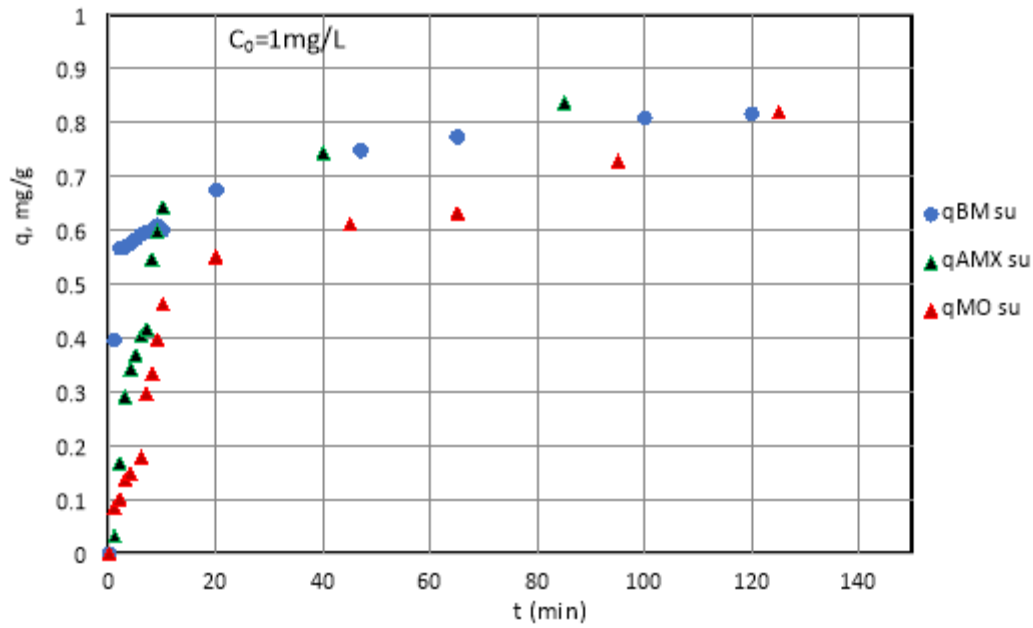


Figure V.4 : Variation de quantités adsorbées des composés purs pour $C_0=1\text{mg/l}$
(En système unitaire : su)

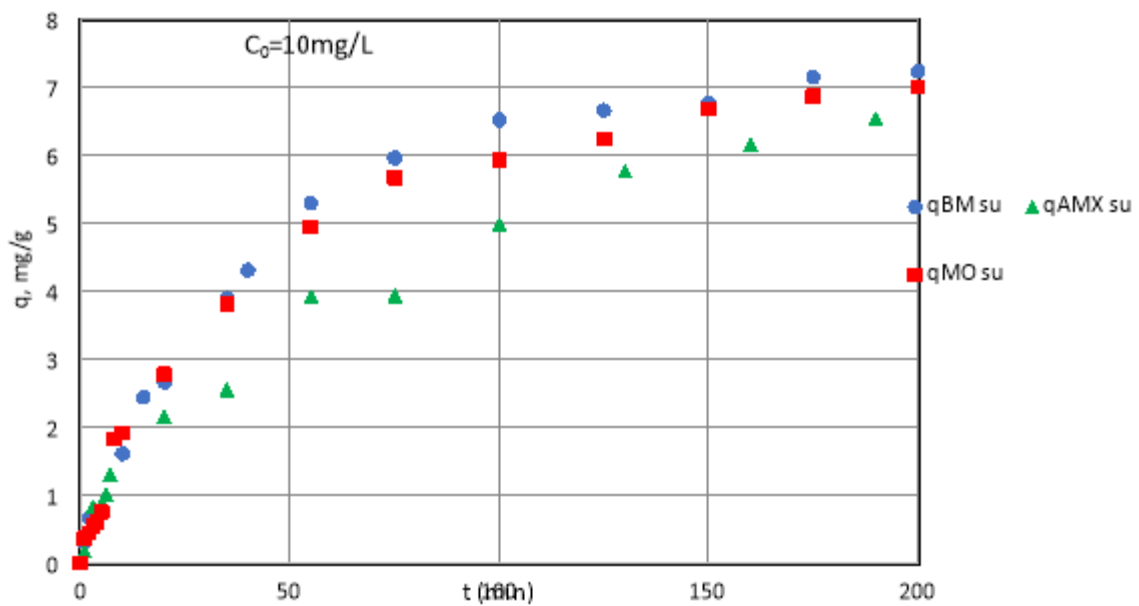


Figure V.5: Variation de quantités adsorbées des composés purs pour $C_0=10\text{mg/l}$
(En système unitaire : su)

V.3 Adsorption dans le cas de mélanges binaires

V.3.1. Mélange BM et AMX de concentration massique identique

L'effet de la présence de l'AMX dans la charge initiale en mélange à masse égale avec le BM est représenté sur la figure V.6. La fraction d'adsorbée maximale de BM est atteinte très rapidement pour les faibles concentrations du mélange (voir figure V.7). Ainsi pour une teneur initiale totale en BM et AMX de 1mg/L, la fraction de 1 est obtenue au bout d'un temps de contact de 10min alors qu'il faut au moins 150 min pour une fraction de 0.73 quand la teneur initiale en AMX est de 10mg/L

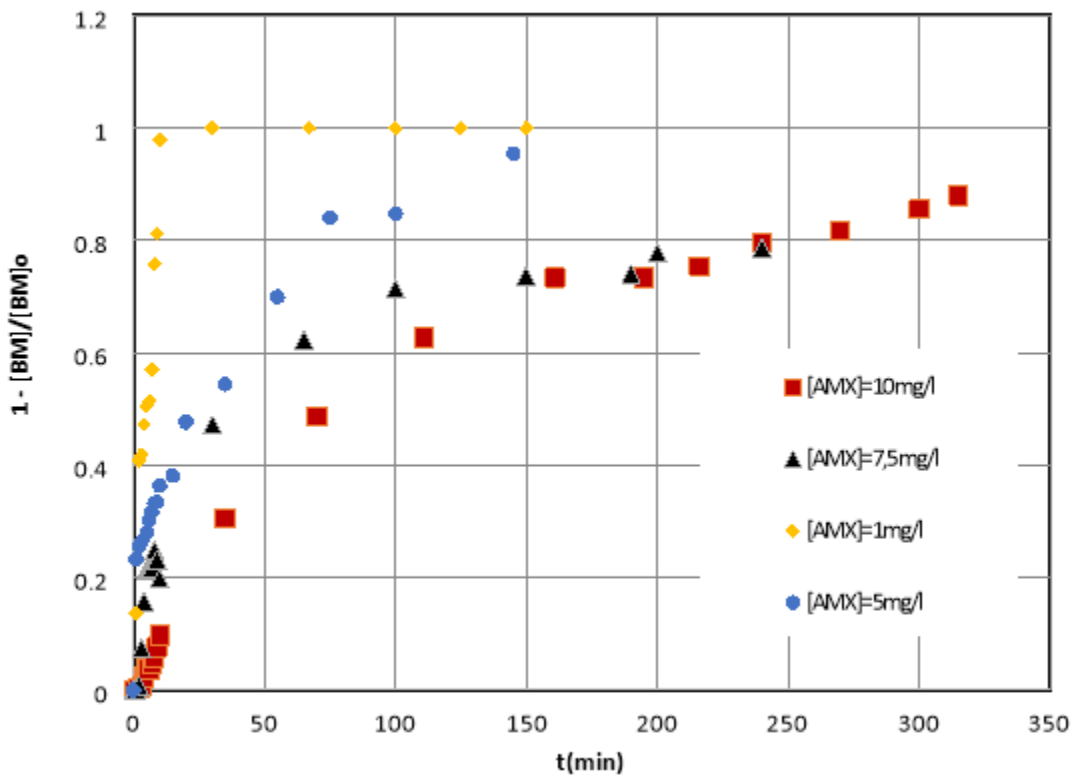


Figure V.6 : Variation de la fraction d'adsorbée de l'AMX dans le mélange binaire (BM+AMX)

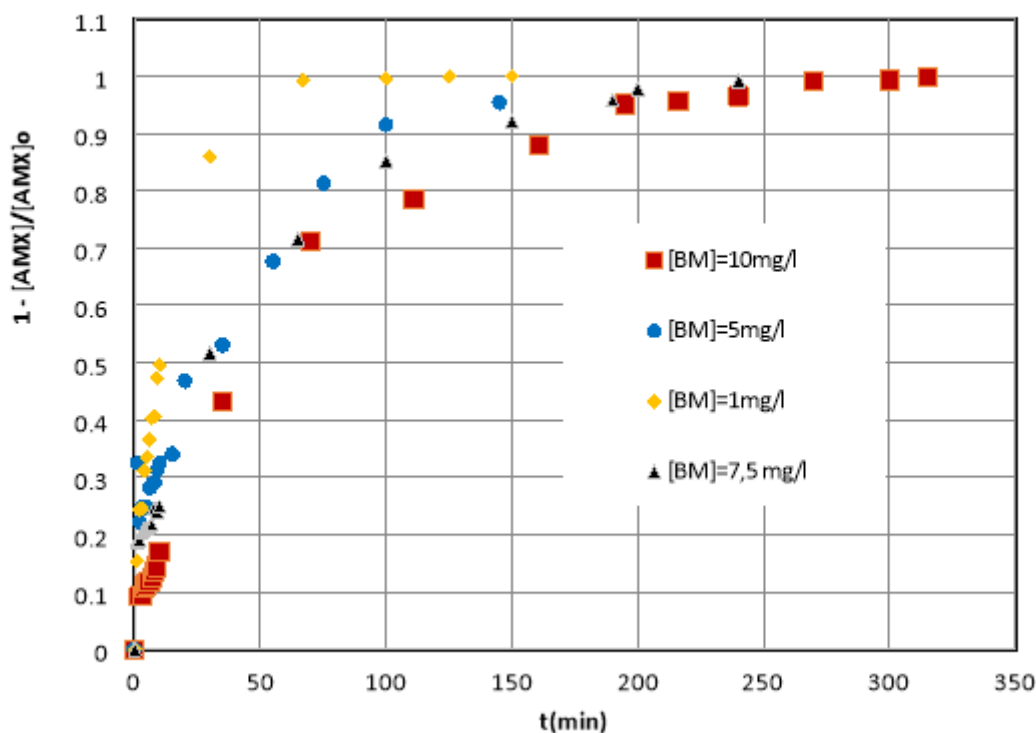
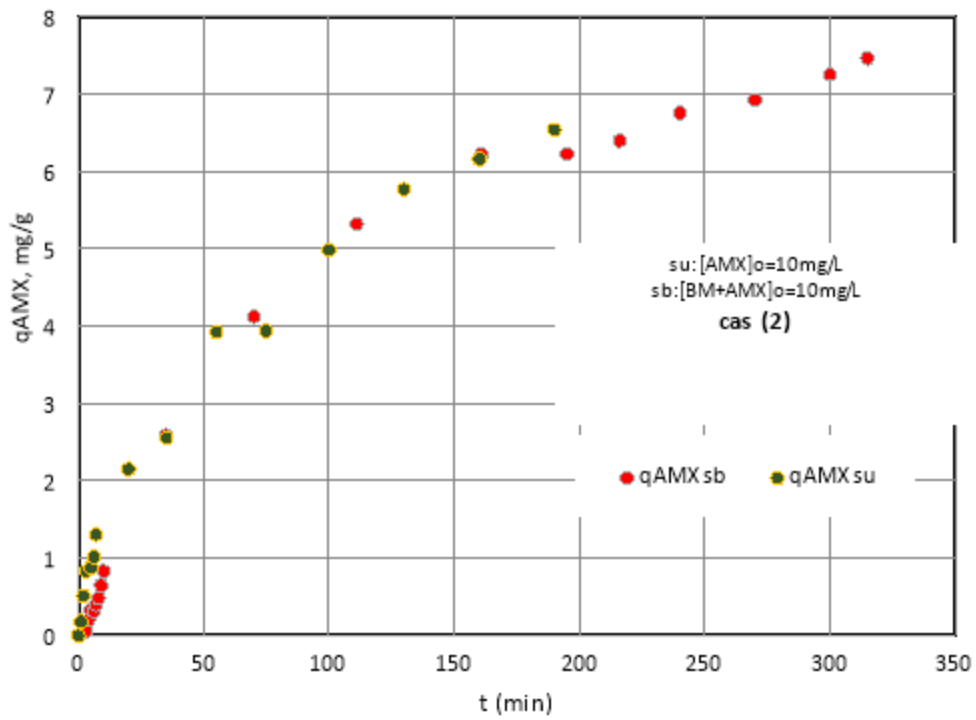
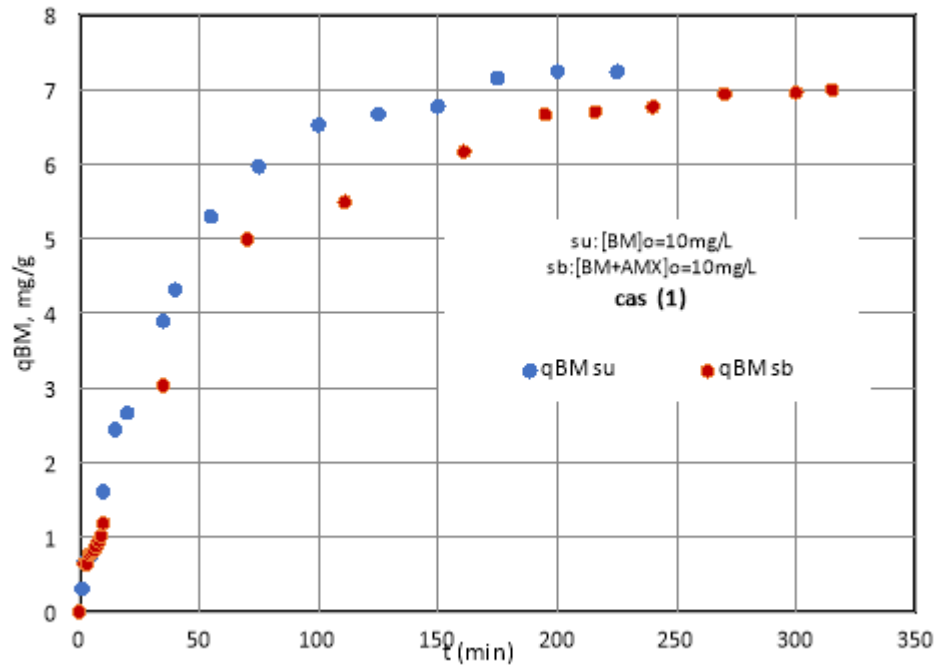


Figure V.7: Variation de la fraction adsorbée de BM dans le mélange binaire (BM+AMX)

La comparaison des résultats en mélange binaire avec ceux obtenus en système unitaire permet de montrer la différence de comportement de ces deux molécules (voir figure V.8). Ainsi en présence de l'AMX, la quantité de BM adsorbée, en régime dynamique et permanent, est plus faible que celle enregistrée en système unitaire. C'est dire le rôle compétitif joué par les molécules de l'AMX. Par contre, l'adsorption de l'AMX est affectée génériquement par la présence des molécules de BM pour les faibles concentrations de ces dernières. Ce résultat est peut-être lié au fait que ces molécules de BM semblent booster le processus d'adsorption de l'AMX. Rappelons que le BM est une molécule cationique, son adsorption est donc favorisée en milieu basique.



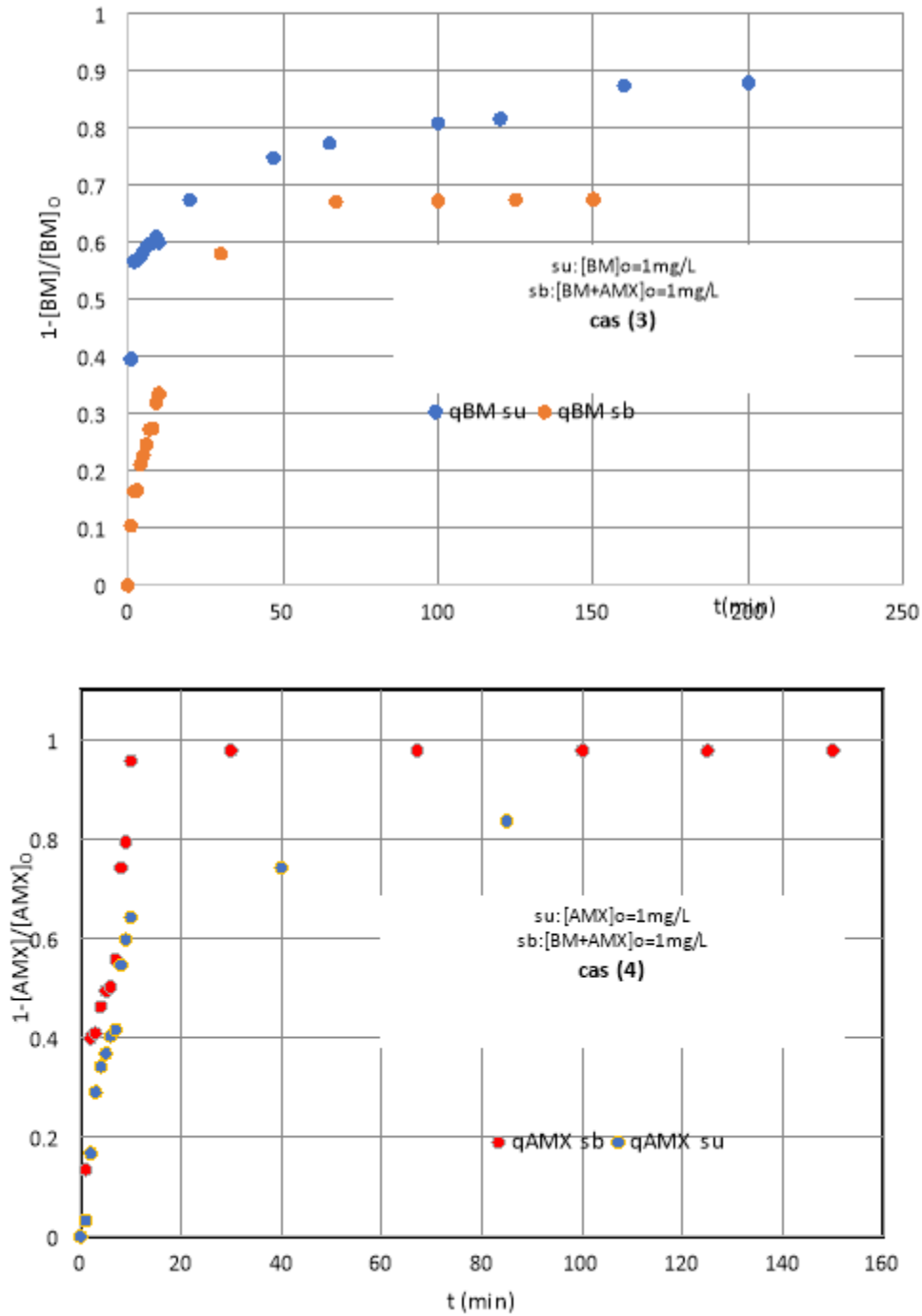


Figure V.8 : Comparaison des quantités adsorbées des composés purs ou en mélange binaire équimolaire : cas(1) : variation BM (1mg/L), cas(2) : variation AMX (1mg/L) ;cas(3) :variation BM (10mg/L), cas(4) : variation AMX (10mg/L) .

V.3.2 Mélange équimassique de MO et BM

Sur les figures V.9 (cas a et b), sont tracées les variations des fractions adsorbées du MO et du BM en mélange binaire à masse égale.

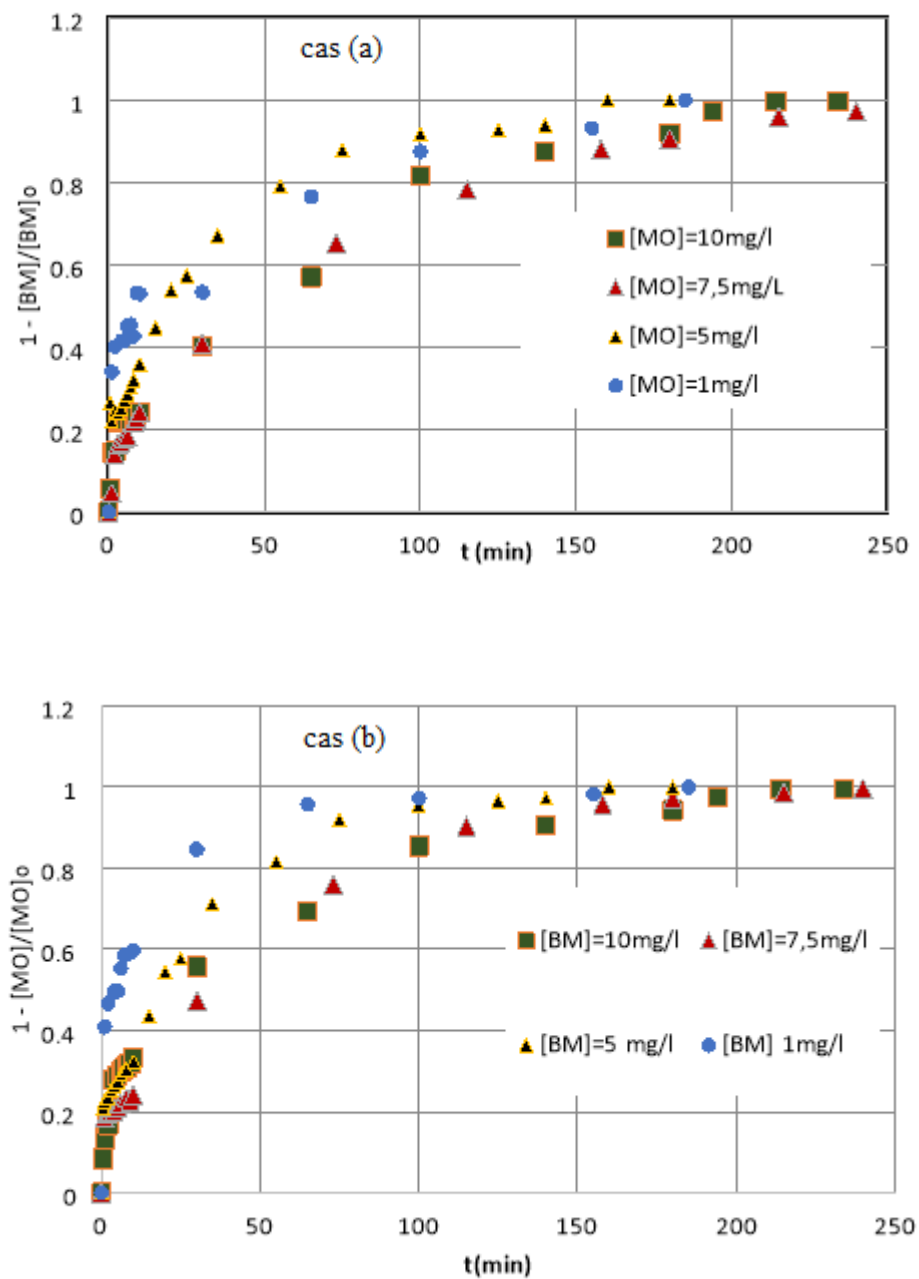


Figure V.9 : Variation de la fraction adsorbée (dans le mélange binaire à masse égale) de MO (cas a) et de BM (cas b)

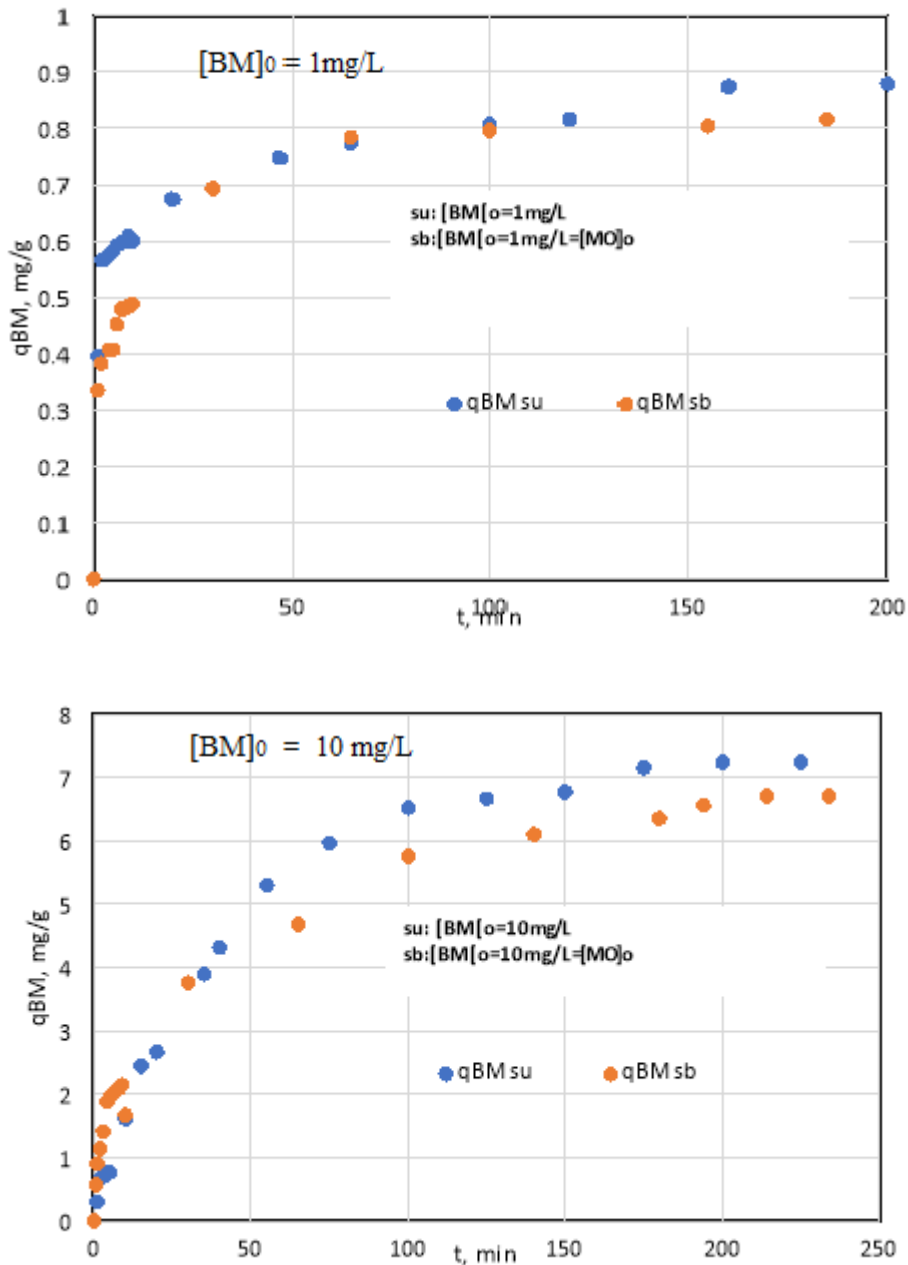


Figure V.10 : Variation de la quantité adsorbée de BM en présence et en absence de MO respectivement pour 1mg/l et 10mg/l.

L'allure de variation des fractions adsorbées en système binaire est analogue à celle observée dans le cas de l'adsorption de composés purs. En effet, les meilleurs résultats sont obtenus pour les faibles concentrations initiales (voir figure V.9 cas a et b)

L'examen des figures V.10 (pour 1mg/L et 10mg/L) fait ressortir que la présence de MO dans le mélange freine l'adsorption de BM. Malgré que la molécule de MO soit anionique, elle entre probablement en compétition sur les sites d'adsorption ou ralentit la fixation des molécules de BM.

Par contre, la présence de BM en solution se fait sentir imperceptiblement pour les solutions diluées. Les quantités adsorbées de MO à l'équilibre ne dépend pas de la présence de MO si la solution est diluée.

En observant ces figures, on remarque que la quantité de MO adsorbée est plus importante dans le cas unitaire, de cela on peut déduire qu'il existe une certaine rivalité entre les molécules de BM et celles de MO pour l'occupation des sites actifs.

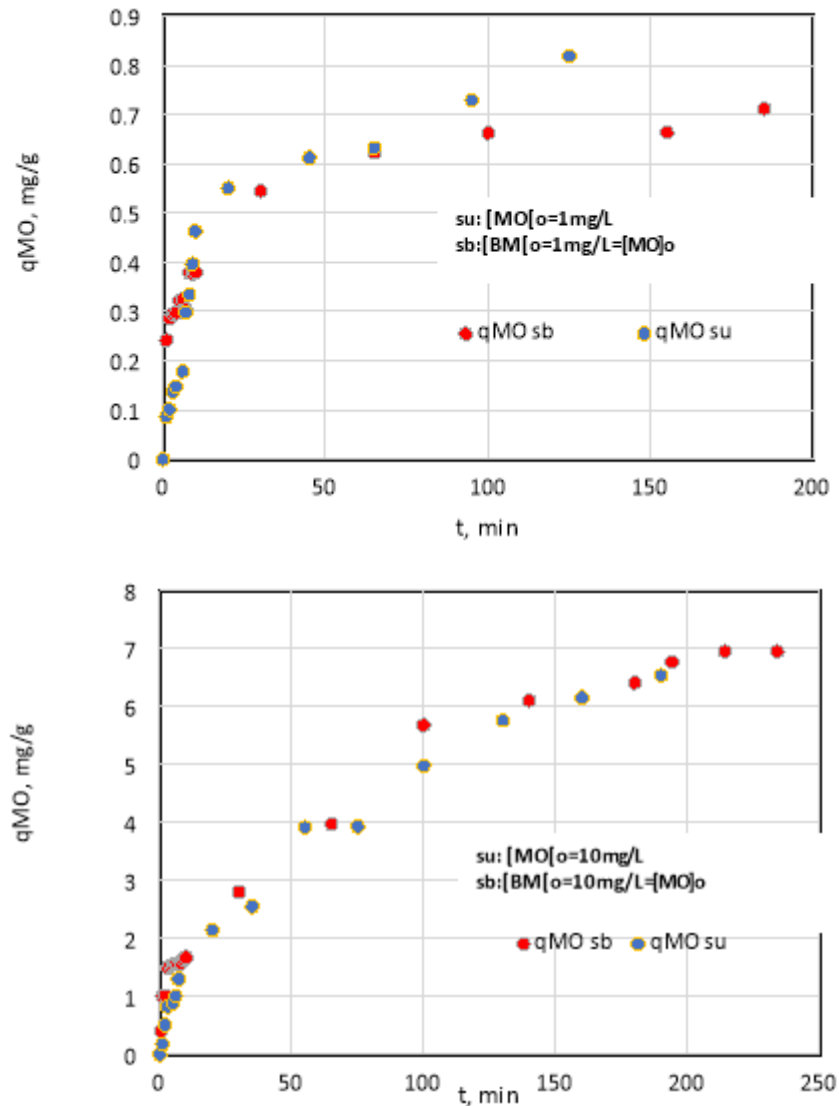


Figure V.11. Variation de la quantité adsorbée de MO en présence et en absence de BM

V.3.3. Mélange AMX et MO

Les figures suivantes traitent de l'effet de la présence de l'AMX (MO) dans le mélange sur le rendement d'adsorption du MO (AMX).

Comme on peut l'observer sur la figure V.12 ci-dessous, les quantités adsorbées de l'AMX en système unitaire pour la première heure de contact sont plus élevées que dans le mélange binaire si C_0 est faible. Cependant, la présence en solution d'une plus grande quantité de MO (figure V.11), semble favoriser l'adsorption de l'AMX. On peut supposer que la présence simultanée des deux molécules anioniques en solution génère un courant convectif/diffusif vers la surface du solide.

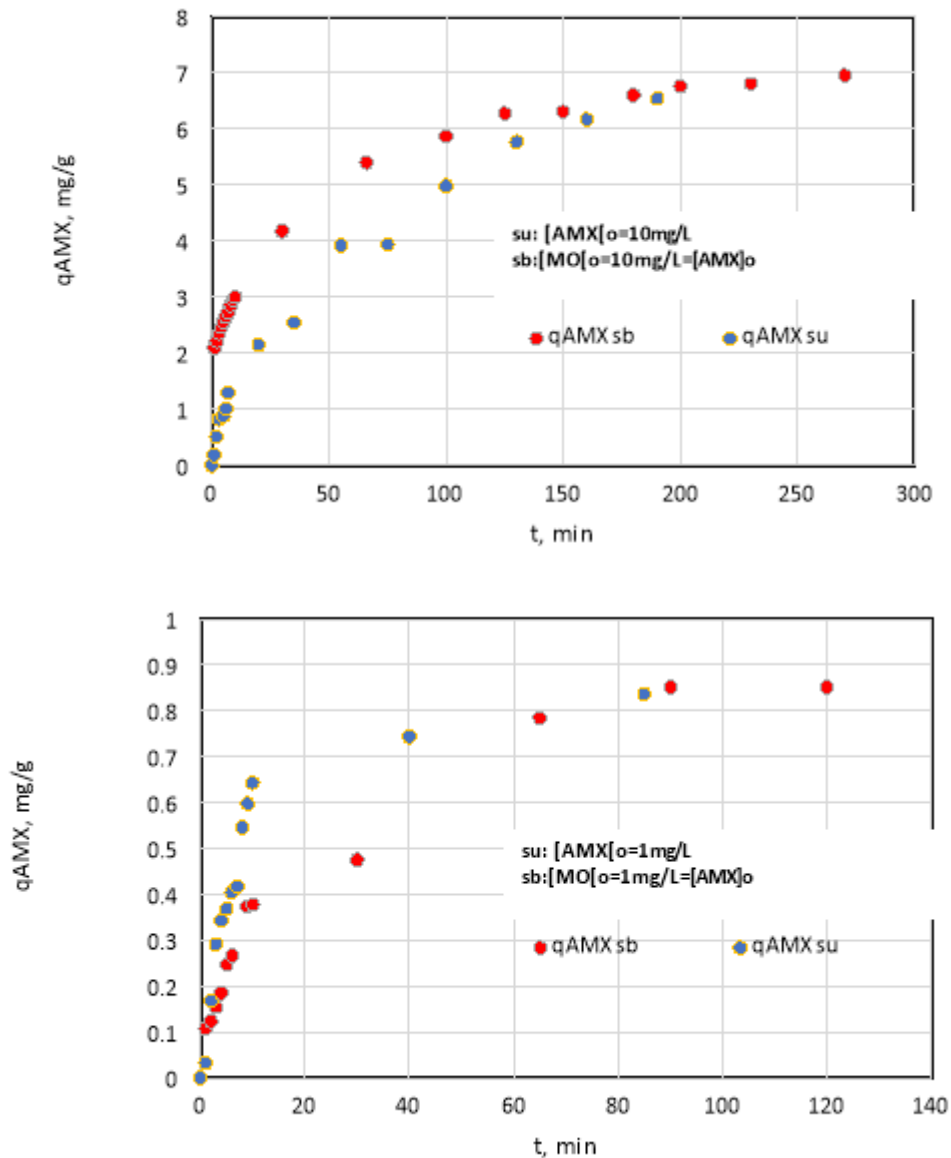


Figure V.12 : Variation de la quantité adsorbée de l'AMX en présence et en absence de MO

Par contre, l'observation des figures ci dessous, demontre l'effet bénéfique de la présence de l'AMX sur l'augmentation de la quantite adsorbée de MO, et cela quelle que soit la

concentration initiale des deux substances. si comme si du fait de la présence de l'AMX, les molécules de MO anioniques, sont plus attirées par la surface du CA car chargée négativement. alors que dans le système unitaire, cette attraction est plus faible.

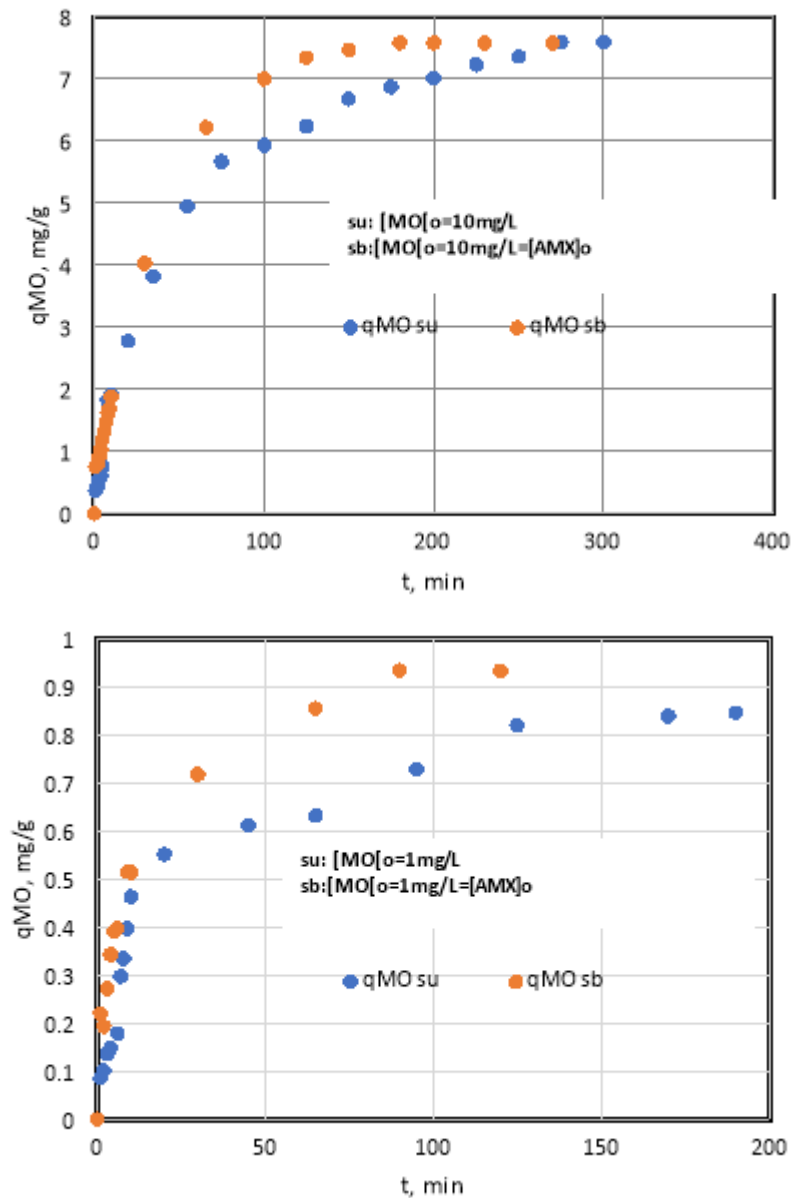


Figure V.13: Variation de la quantité adsorbée du MO en présence et en absence de l'AMX

V.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La vitesse du procédé d'adsorption est un processus complexe qui est constitué de plusieurs phénomènes élémentaires comme le transport de matière dans le film fluide entourant les particules de l'adsorbant, la diffusion interne dans le volume des pores, ou sur la surface de ceux-ci, l'adsorption proprement dite, la réaction chimique si elle a lieu...

Pour contourner cette difficulté, la vitesse de ces processus est souvent étudiée sur la base des modèles couramment utilisés en génie de la réaction chimique, ou bien ceux faisant intervenir les flux de transfert de matière dit externe ou interne. Dans tous les cas, la vitesse mesurée est souvent dite apparente et les paramètres cinétiques sont aussi dits apparents.

Dans cette étude, on s'est limitée à l'application des modèles de la cinétique classique que sont ceux de pseudo premier ordre (PPO), de pseudo second ordre (PSO). Depuis les dernières décennies, des cinétiques dites fractales sont appliquées aux procédés d'adsorption. Dans ce travail, nous nous sommes limités à deux d'entre elles, qui sont basées sur celles de pseudo 1^{er} et 2nd ordre, et notées respectivement fPPO et fPSO. La différence entre ces cinétiques fractales par rapport aux classiques est l'introduction du paramètre h qui tient compte de l'hétérogénéité du matériau. Ainsi les constantes de vitesses de ces modèles ne sont pas constantes dans le temps, mais diminuent jusqu'à se stabiliser en régime permanent. L'un des objectifs de ce mémoire est de comparer les modèles PPO et PSO pour la simulation de la vitesse du procédé d'adsorption du MO et du BM et de leur mélange. Cependant, les calculs de tous les paramètres de ces modèles sont effectués (voir annexe) aussi bien pour le MO et BM mais aussi pour l'AMX et de son mélange binaire avec ces deux colorants. Dans ce qui suit, limités que nous sommes par le temps imparti pour la réalisation de ce projet, nous présenterons que les résultats des simulations pour les deux colorants.

V.4.1 Evolution dynamique de la quantité adsorbée

Les figures V.14 et V.15 ci-après rassemblent les données expérimentales et les résultats des simulations effectuées grâce aux modèles PPO et PSO classiques et fractales pour deux concentrations initiales 1mg/L et 10mg/L. Les résultats pour l'ensemble des concentrations sont regroupés en annexe.

De visu, on remarque que les modèles fractals semblent les plus proches des données des expériences que ce soit pour le BM ou le MO.

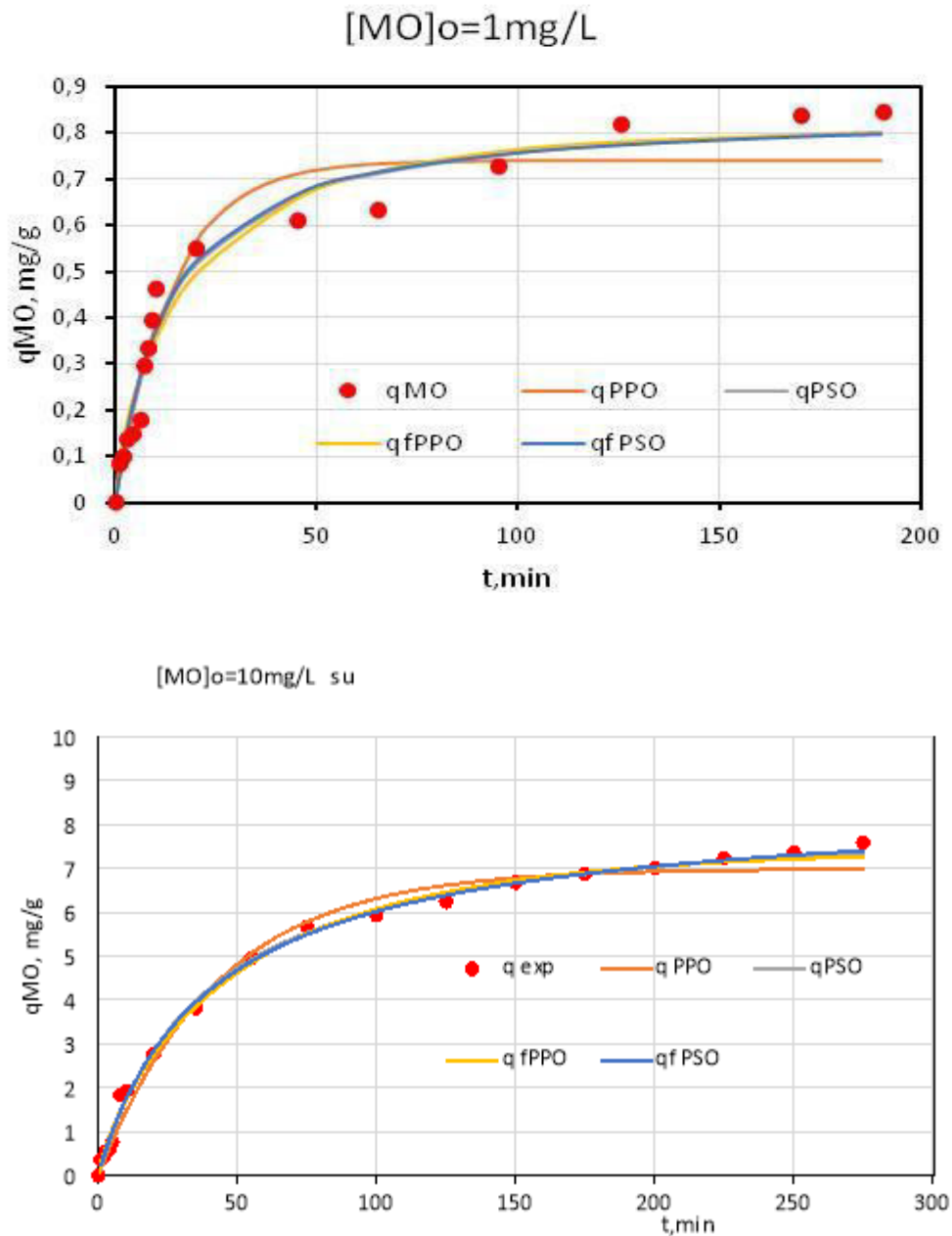


Figure 14 : Evolution de la quantité adsorbée de MO en fonction du temps et pour deux teneurs initiales en MO. Application des modèles cinétiques classiques (PPO et PSO) et fractales (fPPO, fPSO) aux données des essais.

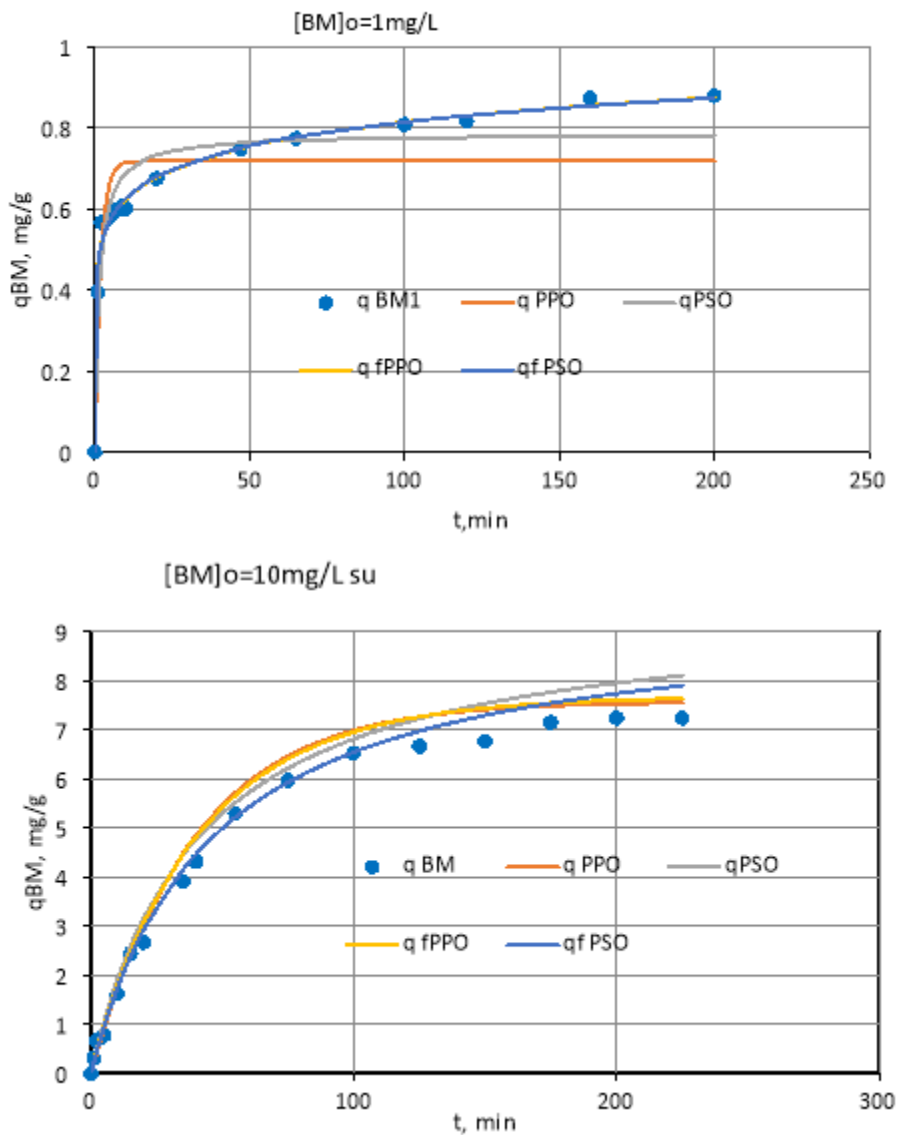


Figure 15 : Evolution de la quantité adsorbée de BM en fonction du temps et pour deux teneurs initiales en MO. Application des modèles cinétiques classiques (PPO et PSO) et fractales (fPPO, fPSO) aux données des essais.

V.4.2. Comparaison des erreurs RMSE et des coefficients de détermination R^2

Sur les deux figures ci-dessous, les valeurs calculées du coefficient de détermination R^2 et de l'erreur RMSE, sont tracées en fonction de la concentration initiale de MO. La comparaison des erreurs entre les réponses simulées et celles mesurées, laisse suggérer que les modèles fPSO et fPPO sont les plus appropriés pour la modélisation de la cinétique, car les valeurs correspondantes de RMSE sont les plus faibles et des coefficients de détermination les plus élevés.

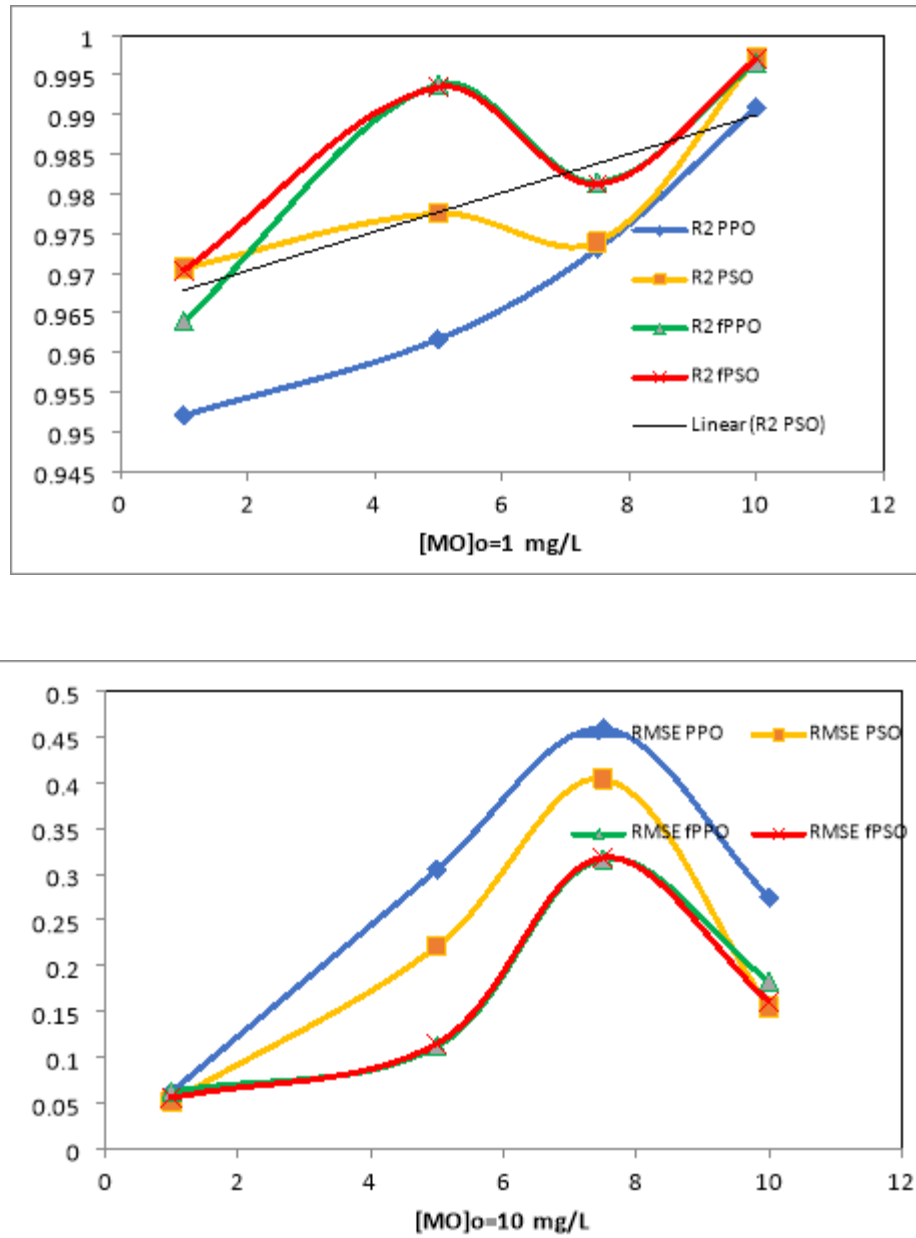


Figure V.16 : Variation des coefficients de détermination R^2 et des erreurs RMSE obtenues avec les 4 modèles en fonction de la concentration initiale en MO lors de l'adsorption en système unitaire.

Des remarques analogues peuvent être avancées pour les données d'adsorption du BM (figure V.17). Cependant il n'est pas aisé de trancher sur les caractéristiques d'un bon modèle. En effet, faut-il privilégier le modèle qui détient un R^2 le plus élevé et une erreur RMSE la plus faible ? Notons que le R^2 des modèles fractales PSO et PPO sont élevés mais restent inférieurs à ceux de PSO linéarisés (PSO EL) ; les valeurs de l'erreur les plus faibles sont détenues par le modèle PPO RNL et par celui de PSO EL. Mais voyons s'ils permettent aussi de prévoir le temps de demi adsorption ou la quantité adsorbée à l'équilibre déterminé par régression non linéaire PSO RNL ou par linéarisation

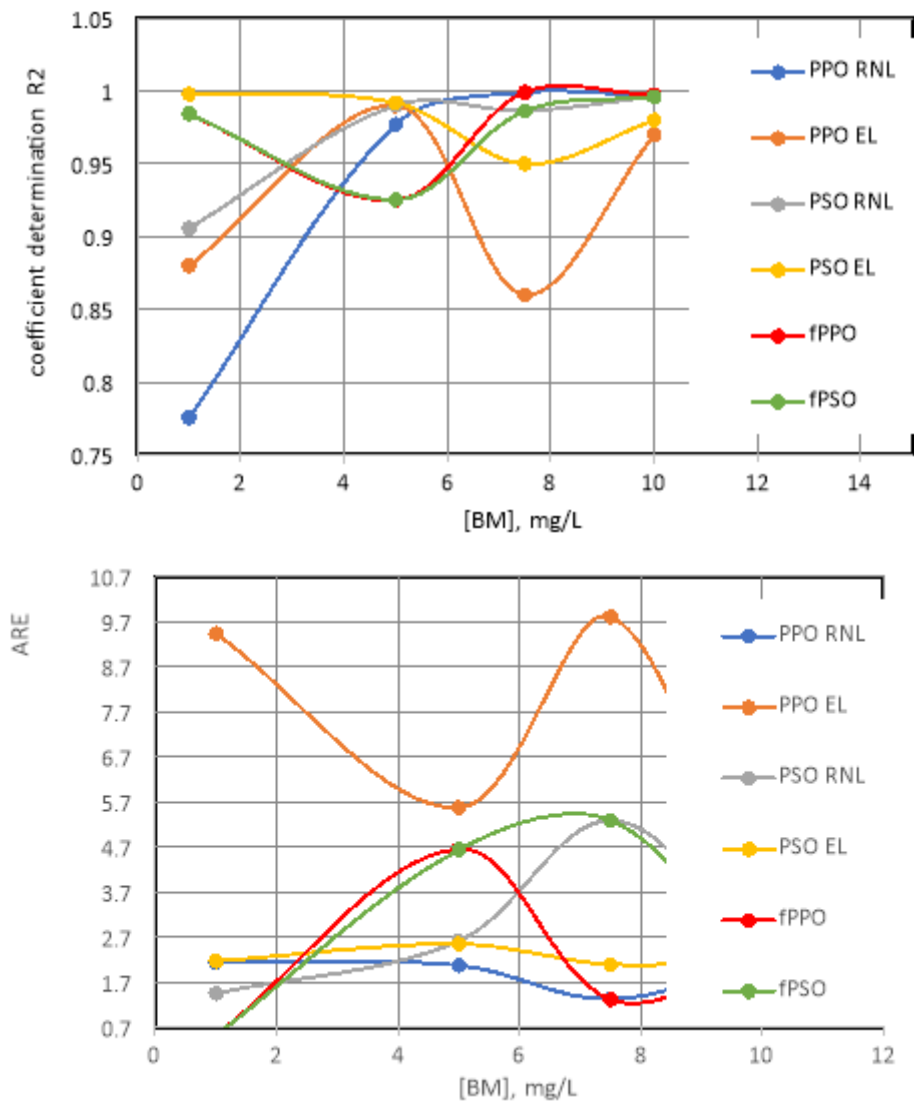


Figure V.17 : Variation des coefficients de détermination R^2 et des erreurs RMSE obtenues avec les 4 modèles en fonction de la concentration initiale en BM lors de l'adsorption en système unitaire.

V.4.3. Comparaison des quantités adsorbées à l'équilibre et du temps de demi adsorption

Les figures suivantes représentent les variations du temps de demi adsorption et de la quantité adsorbée à l'équilibre théoriques en fonction des valeurs expérimentales. De l'examen de ces courbes, si on tient compte des valeurs simulées les proches de la bissectrice, il ressort que les modèles classiques sont plus proches de la réalité expérimentale. En effet, le $t_{0.5}$ et q_e du modèle PPO et PSO (figure V.18) confirme que ces derniers peuvent être appliqués à

L'adsorption du MO sur le CA considéré. Rappelons que les modèles fractals sont plus adaptés au cas d'hétérogénéité des surfaces du CA. Faut-il donc affirmer que le charbon utilise dans nos essais à une surface plutôt homogène ? il reste des analyses importantes à effectuer et aussi, avant de conclure sur l'efficacité d'un modèle, faut-il tout d'abord réduire les erreurs expérimentales ? or dans notre cas, les essais ne sont pas répétés et donc tous les résultats présentés sont sujets à une marge d'erreurs.

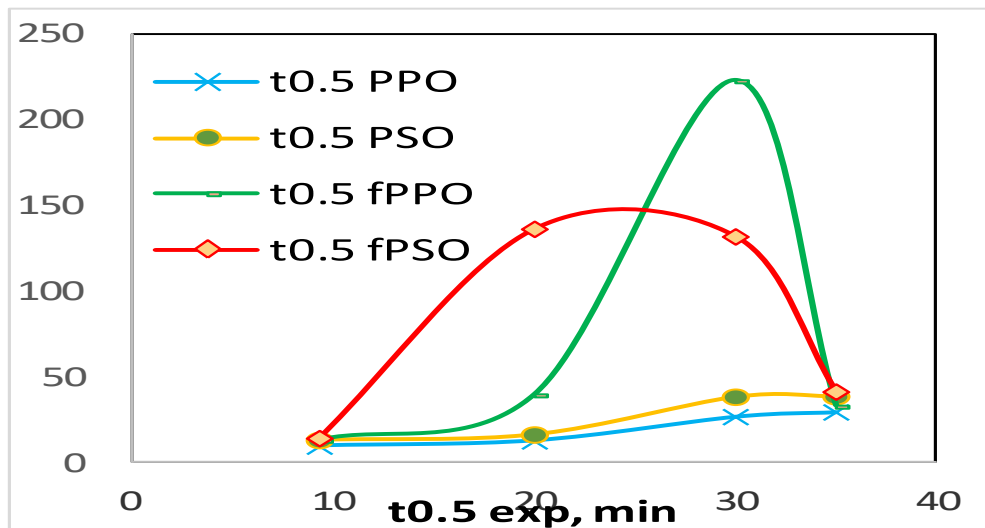
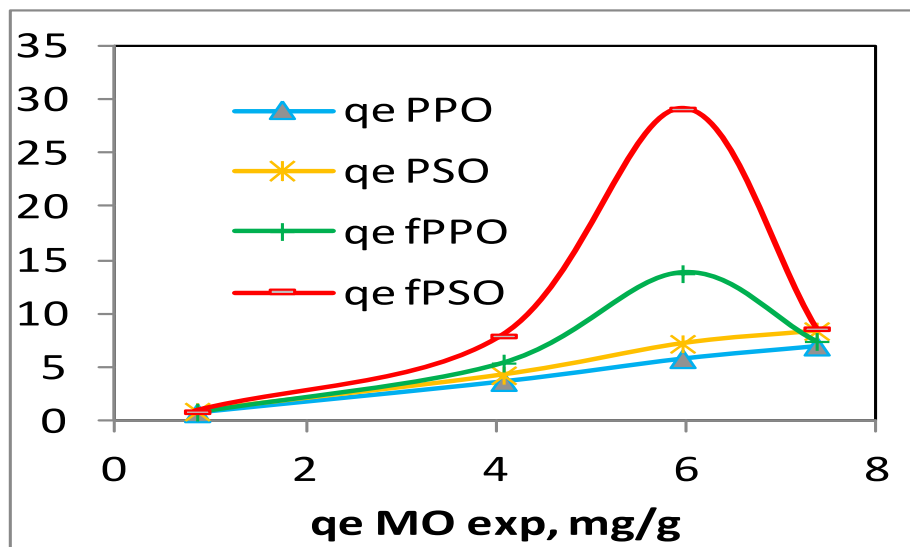


Figure V. 18 ; Variation du temps de demi adsorption et de la quantité adsorbée théorique à l'équilibre en fonction valeurs expérimentales pour le MO (à gauche). Application des modèles cinétiques classiques (PPO et PSO) et fractals (fPPO, fPSO) aux données des essais (à droite).

Dans le cas de l'adsorption du BM, le meilleur modèle est sans contexte celui de PPO et PSO établis par régression non linéaire, les valeurs de q_e et $t_{0.5}$ sont proches de la bissectrice (en pointillé). Les valeurs de q_e et $t_{0.5}$ estimées par les modèles de fPPO et fPSO sont très loin des valeurs réelles. Elles ne sont pas représentées sur la figure ci-dessous.

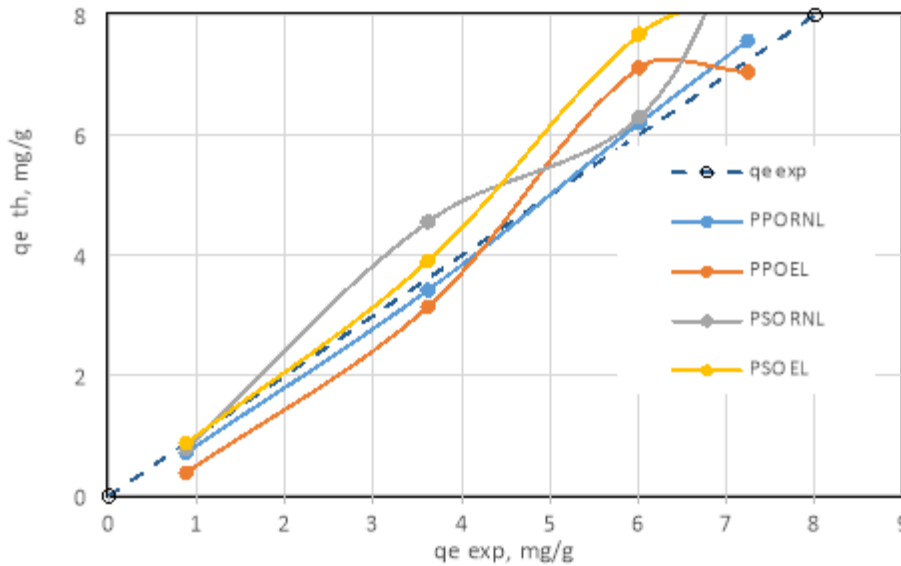


Figure V.19 : Variation de la quantité adsorbée théorique à l'équilibre en fonction valeurs expérimentales pour le BM. Application des modèles cinétiques classiques (PPO et PSO) et fractales (fPPO, fPSO) aux données des essais pour BM

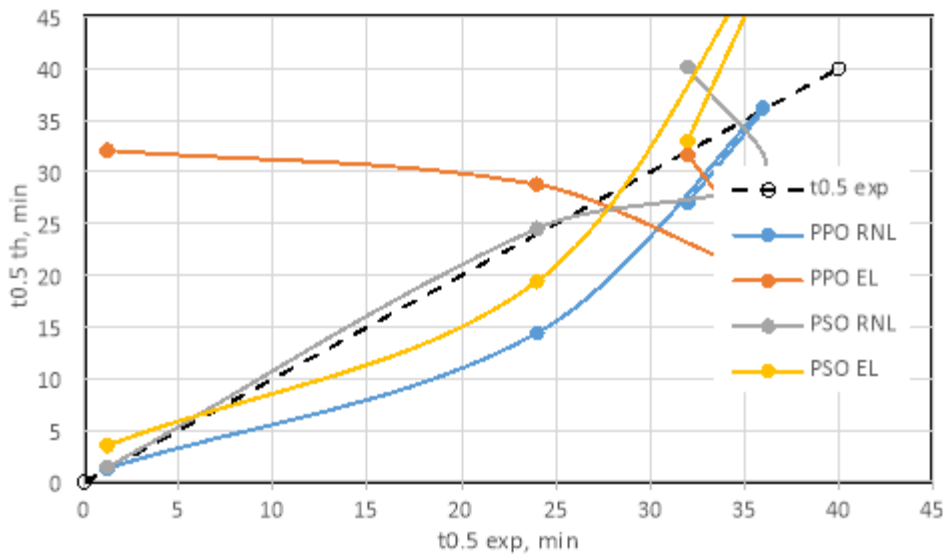


Figure V.20 : Variation du temps de demi-adsorption en fonction valeurs expérimentales pour le BM. Application des modèles cinétiques classiques (PPO et PSO) et fractales (fPPO, fPSO) aux données des essais pour BM

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail est d'étudier la capacité d'adsorption des trois polluants à savoir le bleu de méthylène (BM), méthyle orange (MO) et amoxicilline (AMX) pur et en mélange et en solution aqueuse sur charbon actif extrudé en réacteur batch.

L'étude de l'influence de la concentration initiale, le temps de séjour dans le réacteur et l'effet de la présence de chaque polluant dans les mélanges binaire sur la capacité d'adsorption ont montré que :

- Le temps d'équilibre augmente avec les concentrations initiales en solution aqueuse pour les trois polluants en système unitaire et binaire.
- Les taux d'éliminations des polluants en système unitaire et binaire les plus élevés sont enregistrées, pour des temps de séjours allongés.
- Le rendement d'élimination le plus élevé est atteint plus rapidement pour les deux colorants contrairement à l'AMX qui nécessite plus de temps.

Dans le cas des mélanges binaires, on en déduit que pour le mélange :

- BM et AMX : le BM est mieux adsorbé en système unitaire qu'en système binaire, contrairement à l'AMX. Ce ci est en rapport avec la nature de la molécule de BM qui est cationique et que son adsorption est favorisée en milieu basique.
- MO et BM : les molécules de MO freinent l'adsorption de celles de BM
- MO et AMX : La présence en solution de MO semble gêner l'adsorption de l'AMX.

La modélisation de la cinétique d'adsorption de MO et BM a montré que les modèle fractales du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre (fPPO et fPSO) semblent mieux décrire le processus pour les solutions de 1 et 10 mg/L.

La comparaison des erreurs entre les réponses simulées et celles mesurées, laisse suggérer que les modèles fPSO et fPPO sont les plus appropriés pour la modélisation de la cinétique, car les valeurs correspondantes de RMSE sont les plus faibles et des coefficients détermination les plus élevées.

Comme perspectives, il serait intéressant de faire une étude sur l'équilibre d'adsorption de ces trois polluants que ça soit en système unitaire ou binaire, ce qui nous permettra de déterminer le transfert de masse interne et externe .

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] Atef .S et al, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost naturel jordanian tripoli, journal of Environmental Sciences, V208, 2009.
- [2] Duclaux L. et al , Comparison of adsorption of remazol black b and acidol red on microporous activated carbon felt Journal of Colloid And Interface Science,2009.
- [3] Alejandro Orsikowsky Sanchez ; Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz, modélisation caractérisation et méthodologie de sélection, thèse de doctorat, université de Pau, 2019.
- [4] Afrique science, [http ;// www. Affrique science. Info](http://www.Affrique.science.Info) ,2015.
- [5] Dinesh Mohan, Activated carbons and low- cost adsorbents from remediationof tri and exavalent chromium from water, Journal of Hazardous Materrals, V 137, 2006
- [6] J.Ayele et al, Etude de l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, journal of Water Science,V8,1995
- [7] Gupta V.K,Water treatment, low-cost alternatives to carbon adsorbents,Encyclopedia and colloid science, third edition, 2017.
- [8] Maria Cecilia Basso et al, Biosorption, performance of red and green marine macroalgae for removal of trace cadmium and nickel from wastewater, Journal of Environment and pollution,V34,2008.
- [9] Hamdi.B, Etude physico-chimique de la surface des diatomites, thèse magister,USTHB 1992.
- [10] Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli H.F., Active carbon, Dekker. New York, 1988.
- [11] Didel M. Tadjia , Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, thèse de magister, univ S.T MED-Boudiaf d'Oran, 2011.
- [12] Berenguer,R et al, Comparison among chemical, thermal and electrochemical regeneration of phenol-Saturated activated carbon, Journal of energy and fuels ,v 24, 2010.
- [13] Liu cheng, Comparison of tow typical regeneration methods spent biological activated carbon in drinking water, Journal of Enviromental science and pollution research ,V 11, 2020.
- [14] LU.Jinyan, étude comparative sur les charbons actifs, synthèse technique, 2005
- [15] Benamraoui. F, Elimination des colorants cationiques par charbon actif synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, thèse de magister, univ de Ferhat Abbas Sétif , 2014.

- [16] Jain,A.k. et al, Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes, Journal of Hazardous Materials, V 31-42 ; 2003.
- [17] Ito Mutsuhiro , Improvement of both adsorption performance of silica gel and heat transfer characteristics by means of its direct heat exchange modulation for heat pump, Journal of Kagaku Kogaku Ronbunshu, V22,1996.
- [18] Kazuhiro Mochidzuki, Production and characterization of carbonaceous adsorbents from biomass water by aqueous phase carbonization, Journal of Adsorption, V 11, 2005.
- [19] Tasneem Zehra , Linda B.L. Lim, Namal Priyantha ; Characterization of peat cammpler collector from brunes darussalam and their evaluation as potential adsorbentsfor Cu (II) removal from aqueous solution, Journal of Desalination and Water treatment ,2016.
- [20] Khedda.A « Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysites » Mémoire de Master en Chimie Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana2019.
- [21] <https://fr.wikipedia.org/wiki/H%C3%A9lianthine>.
- [22] <https://boowiki.info/art/indicateurs/methylorange.html>.
- [23] <https://www.golabz.eu/fr/node/52>
- [24] Barka.N, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté, thèse doctorat, Faculté des sciences, Agadir 2008.
- [25] A. Tahar et al, Martiaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires caractéristique et éléments de choix, Rapport bibliographique, Univ de France, 2011.
- [26] Bougdah.N, Etude de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, thèse de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda,2008.
- [27] Calvet R. et al, Adsorption,Desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural Journal. Arvie, Ann agron 31 ,1981.
- [28] Rivard G., Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines, mémoire master, université du Québec à Trois -Rivières.2011.
- [29] Bouallia.N et al Etude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur argile activées et non activées de la sebka d'Oran. J. Afrique science 2011.
- [30] Krupka. KM, Understanding variation in partition coefficient, Kd. Values, Journal Environmental Protection ,1999.
- [31] Deiter Bathen, Adsorption processes in environmental technology, Journal of chemical Engineering and technology, V 23,2000.

- [32] Bouchelkia.N, Etude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, thèse de magister, Université de Bejaia 2015.
- [33] Masschelein W.J, processus unitaires du traitement de l'eau potable ED. Cebedoc Sprl. Liège, 1996.
- [34] Tharaneedhar et al, prediction and interpretation of adsorption parameters for the sequestration of methylene blue dye from aqueous solution using microwave assisted corncob activated carbon, Journal of Sustainable Materials and Technologies, V 11,2017.
- [35] Fayoudn et al ,Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. J. Mater Environ.sci, 2015.
- [36] Bouaiche.F, Etude comparative de la capacité adsorption de charbon actif commercial TE 80 et issus de noyaux de datte. Cas de quelques paramètres de pollution dans les eaux usées de rejet STEP, thèse de doctorat, université de Ouargla, 2016.
- [37] W.J. Weber,B et al ; Activated carbon adsorption of organic from theaqueous phase, Ed.IH,Suffet,M,J.MC Guiret, 2017
- [38] Merzoug.N, Application des tiges de dettes dans l'adsorption de polluant organique, thèse de magister, université M C M Souk Haras 2014.
- [39] Mounon Chazel.V ; Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide -gaz par l'étude du phénomène de polarisation, thèse de doctorat, université recherche 1994.
- [40] G.Mc Kay et al, Influence of adsorption-desorption phenomena on pesticide run-off from soil using simulated rainfall, Journal of Water, air,soil pollution,1985.
- [41] Freundlich H ; ueber die adsorption in loesungen. engelmann, Leipzig.1906.
- [42] Langmuir, J.AM. Chem, édition soc, 1979.
- [43] Comments on using of pseudo-first order model, J homepage, 2019.
- [44] Yuh-Shan Ho Using of pseudo-second order model in adsorption, 2013.
- [45] Benguella, A.Yacoutab-Nour ; Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin , C.R .Chimie 12 ,2009..
- [46] Hayoune.B, étude expérimentale de l'adsorption de polluants organiques sur des matériaux naturels ou modifiés, thèse de doctorat, université A.MIRA de Bejaia ,2022.
- [47] Oliveira, Tarcianne M. Lima et al. Molecular eco-epidemiology on the sympatric Chagas disease vectors *Triatoma brasiliensis* and *Triatoma petrocchia*: Ecotopes, genetic variation, natural infection prevalence by trypanosomatids and parasite genotyping. *Acta Tropica*, v. 201, p. 1-6, 2020.

Annexes

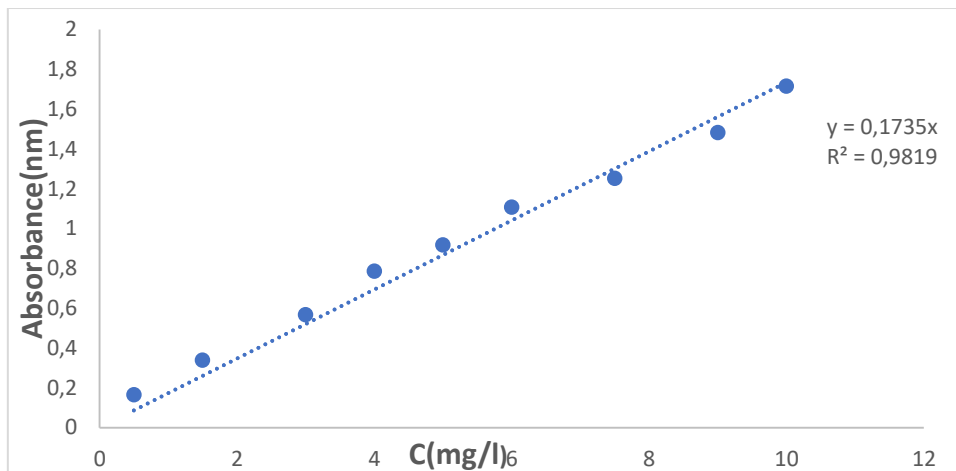


Figure A.1 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène pur $\lambda=664$ nm

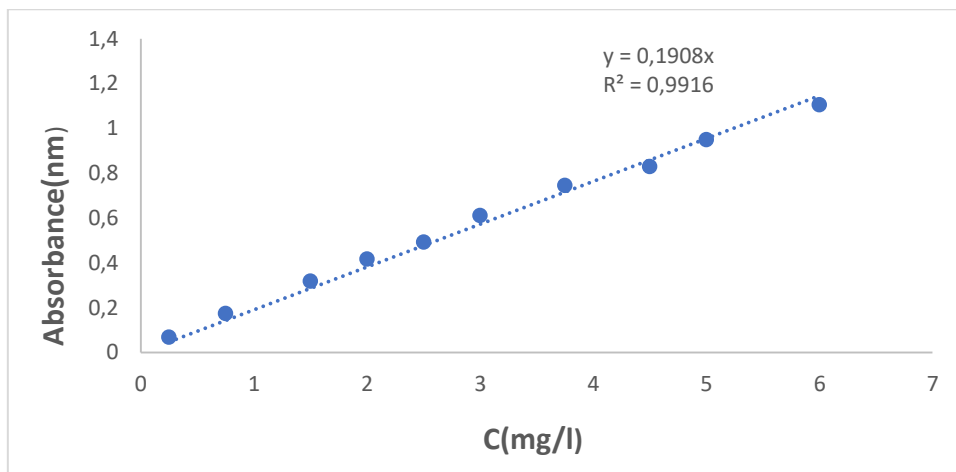


Figure A.2 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène dans le mélange binaire (BM+MO) $\lambda=664$ nm

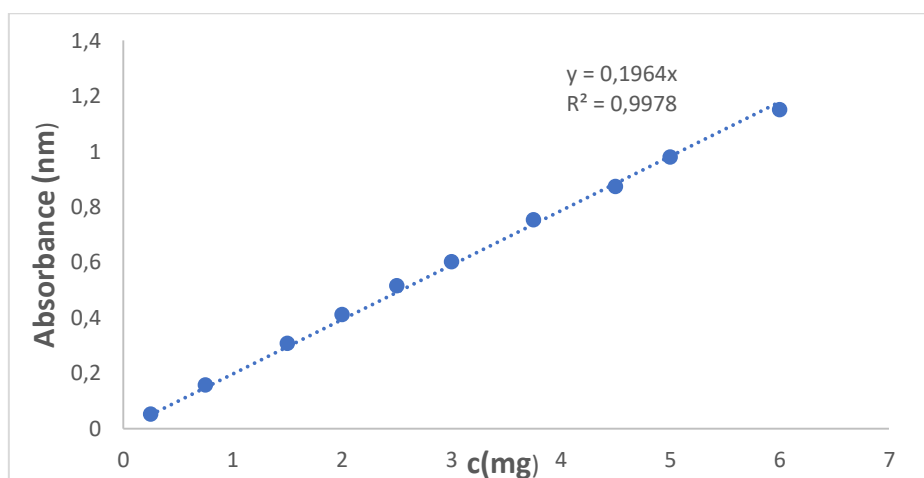


Figure A.3: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène dans le mélange binaire (AMX+BM) $\lambda=664$ nm

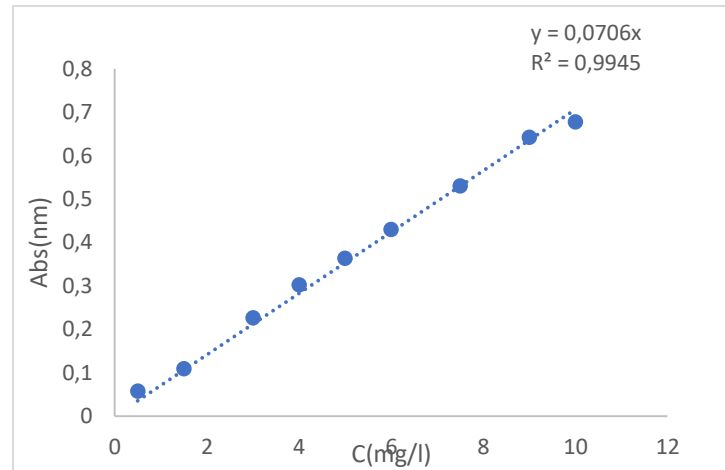


Figure B.1 : Courbe d'étalonnage de MO pur $\lambda=474$ nm

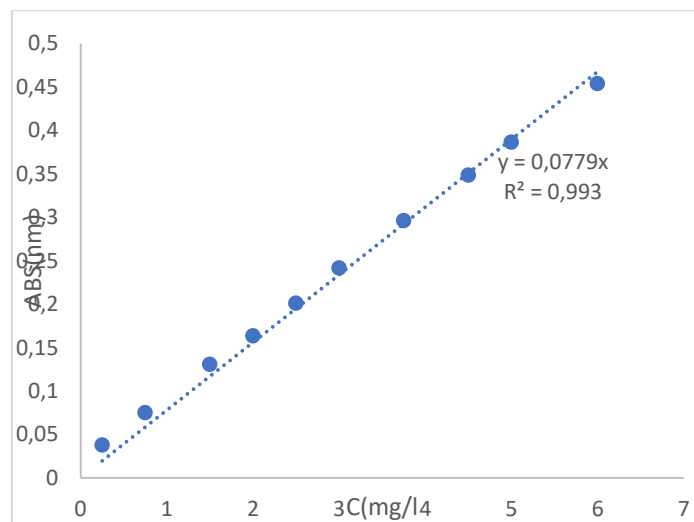


Figure B.2 : Courbe d'étalonnage de MO dans mélange (MO+BM) $\lambda=474$ nm

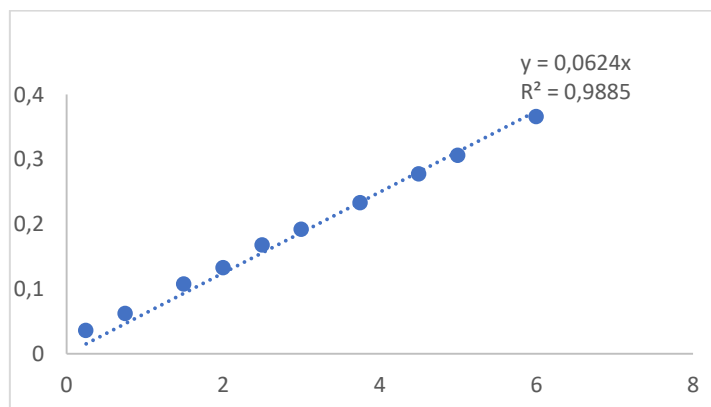


Figure B.3 : Courbe d'étalonnage de MO dans le mélange (AMX+MO) $\lambda=474$ nm

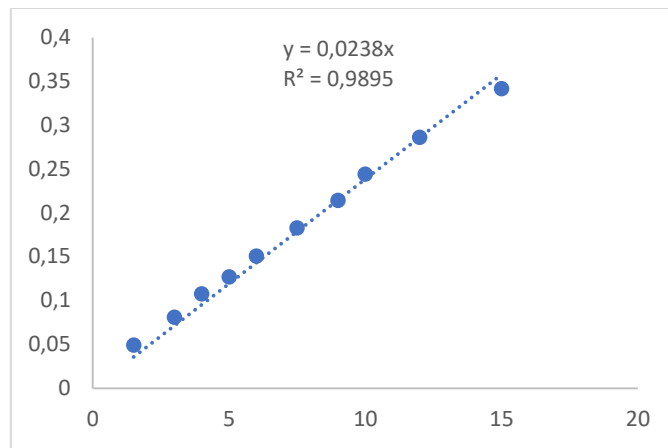


Figure C.1 : Courbe d'étalonnage de l'AMX pur $\lambda=228$ nm.

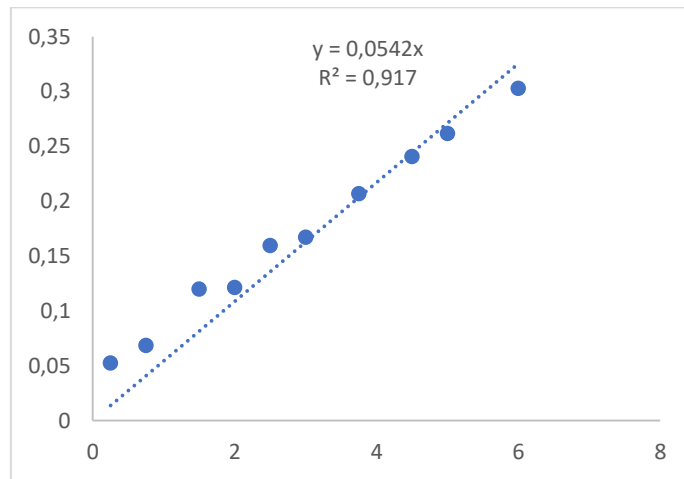


Figure C.2 : Courbe d'étalonnage de l'AMX dans le mélange (MO+AMX) $\lambda=228$ nm.

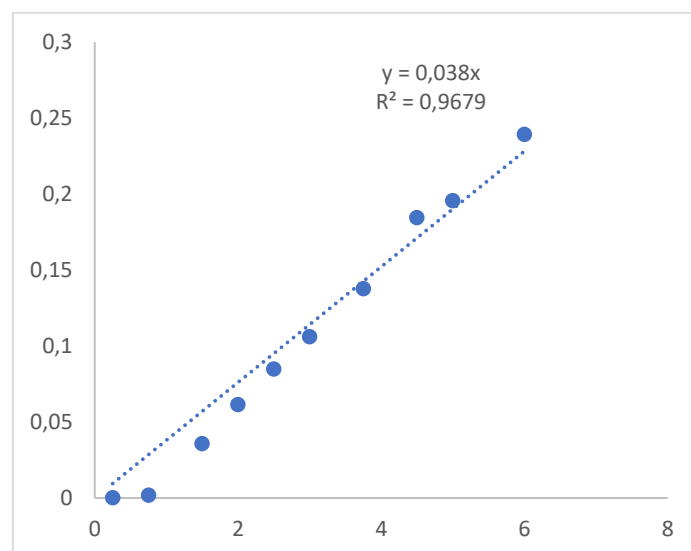


Figure C.3 : Courbe d'étalonnage de l'AMX dans le mélange (BM+AMX) $\lambda=228$ nm

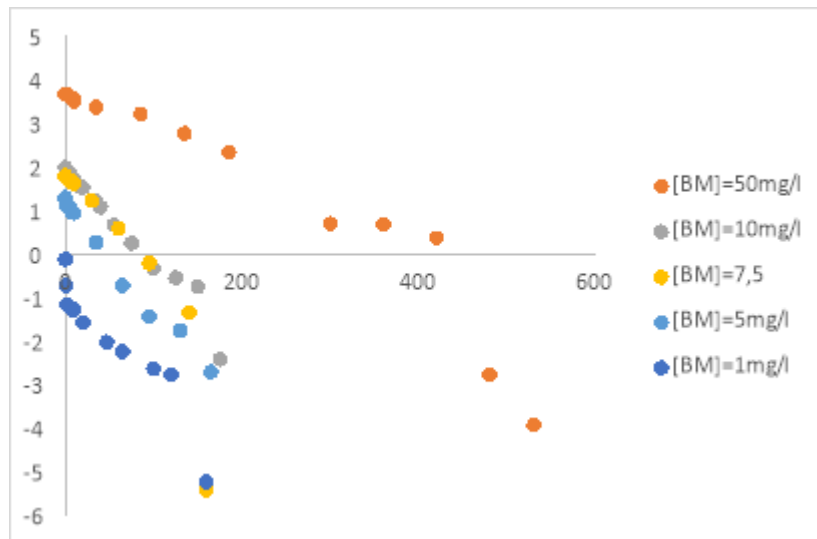


Figure D.1 : L'influence de la concentration initiale de BM sur la cinétique de PPO

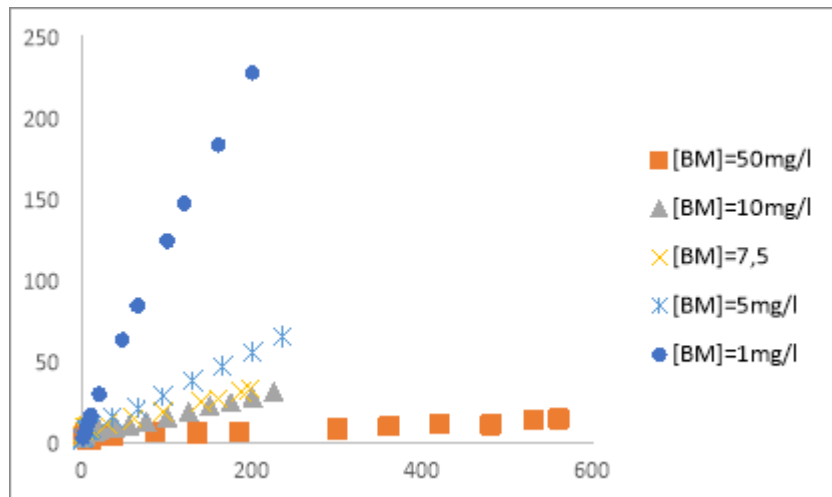


Figure D.2 : L'influence de la concentration initiale de BM sur la cinétique de PSO

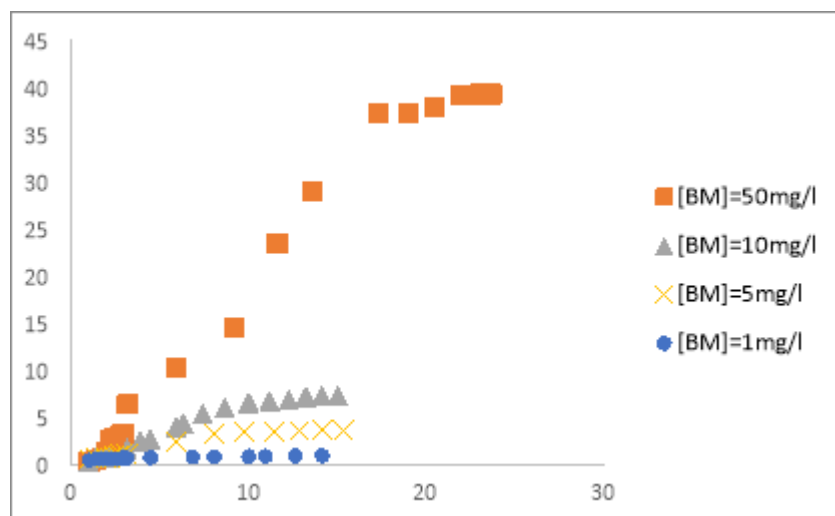


Figure D.3 : L'influence de la concentration initiale de BM sur la cinétique de DIP

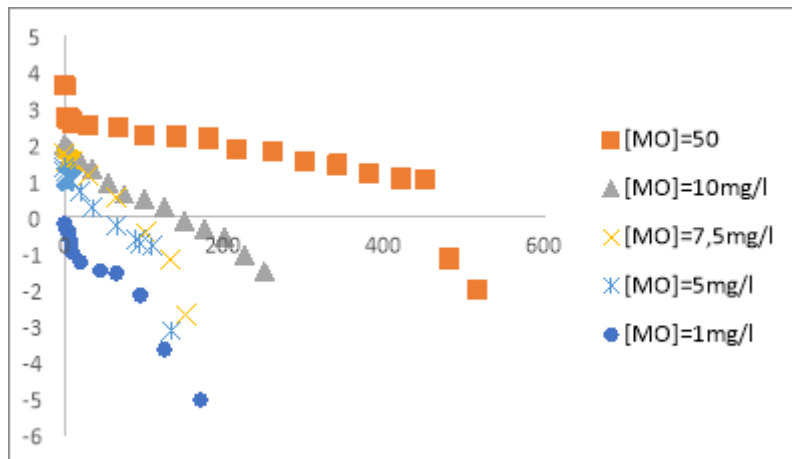


Figure D.4 : L'influence de la concentration initiale de MO sur la cinétique de PPO

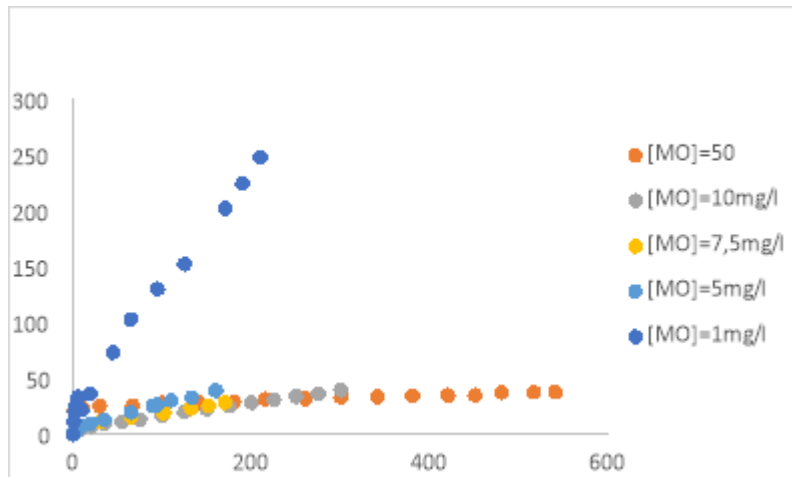


Figure D.5 : L'influence de la concentration initiale de MO sur la cinétique de PSO

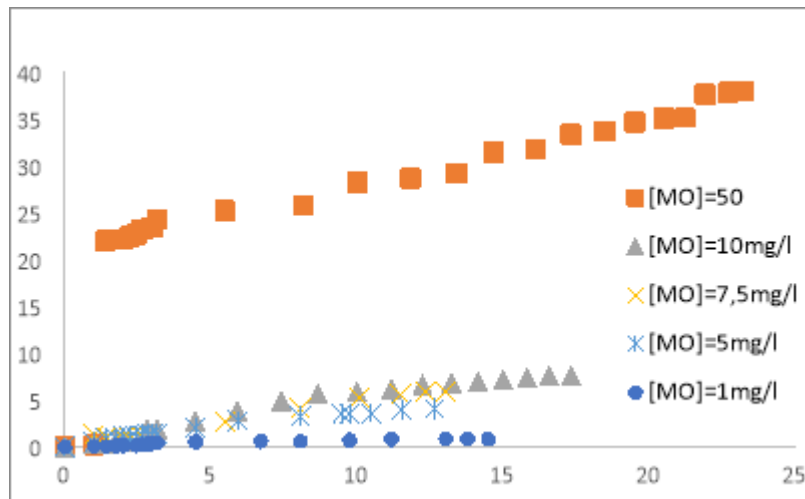


Figure D.6 : L'influence de la concentration initiale de MO sur la cinétique de DIP

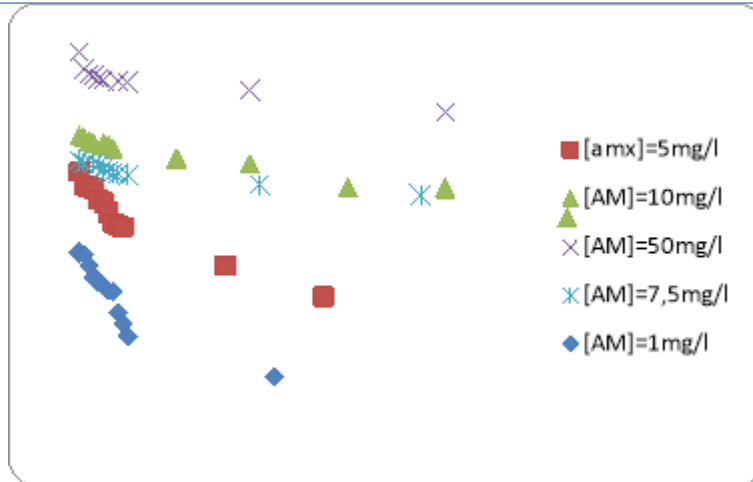


Figure D.7 : L'influence de la concentration initiale de l'AMX sur la cinétique de PPO

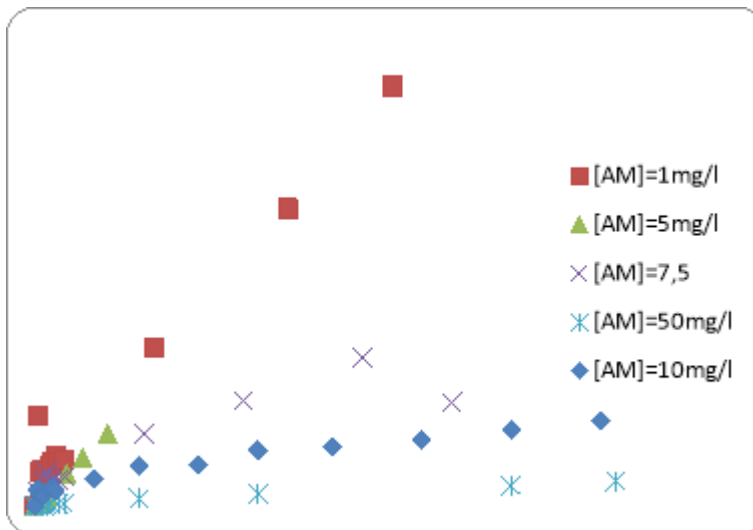


Figure D.8 : L'influence de la concentration initiale de l'AMX sur la cinétique de PSO

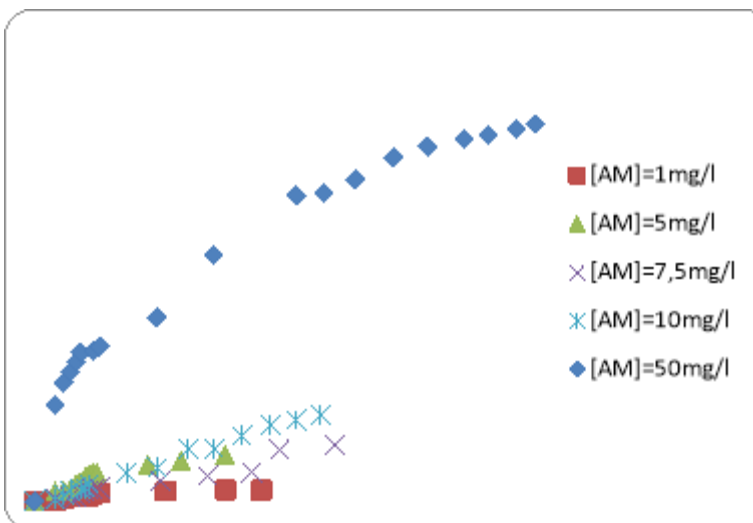


Figure D.9 : L'influence de la concentration initiale de l'AMX sur la cinétique de DIP

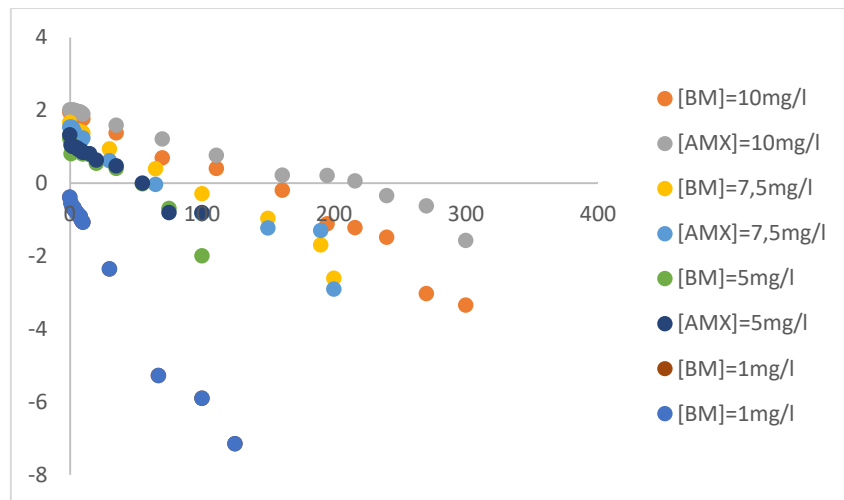


Figure E.1 : L'influence de la concentration initiale de mélange (BM+AMX) sur la cinétique de PPO

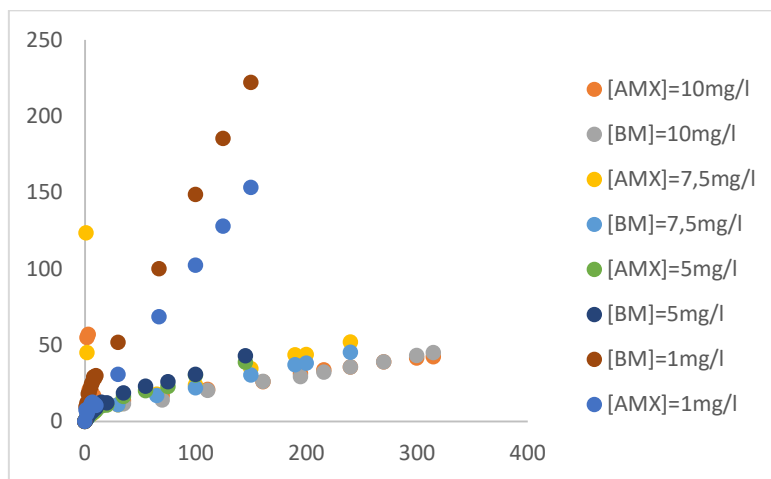


Figure E.2 : L'influence de la concentration initiale de mélange (AMX+BM) sur la cinétique de PSO

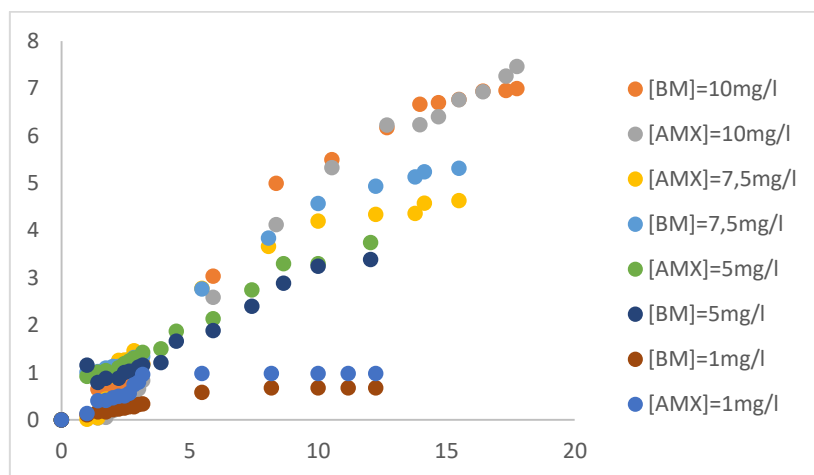


Figure E.3 : L'influence de la concentration initiale de mélange (AMX+BM) sur la cinétique de DIP

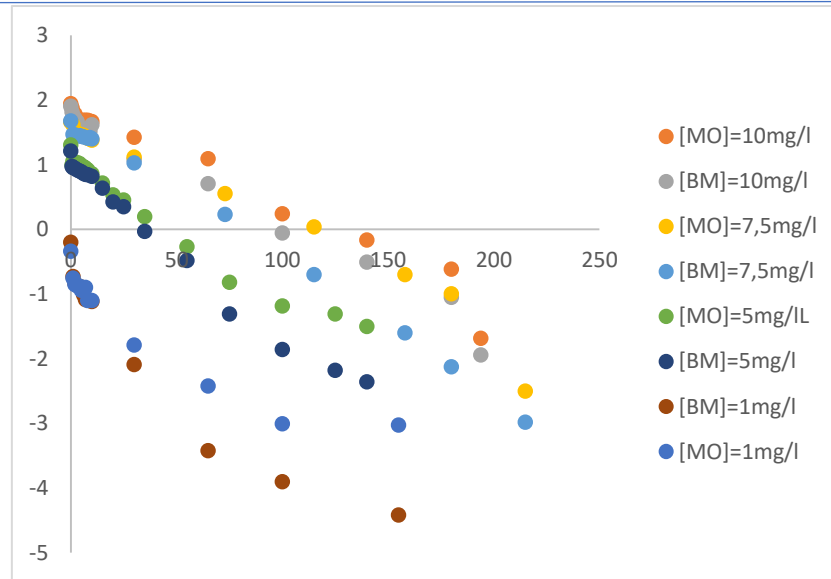


Figure E.4 : L'influence de la concentration initiale du mélange (MO+BM) sur la cinétique de PPO

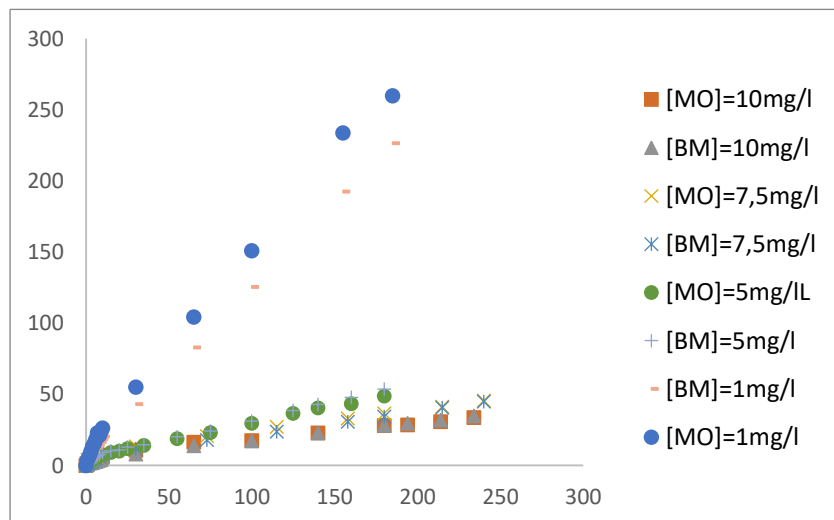


Figure E.5 : L'influence de la concentration initiale du mélange (MO+BM) sur la cinétique de PSO

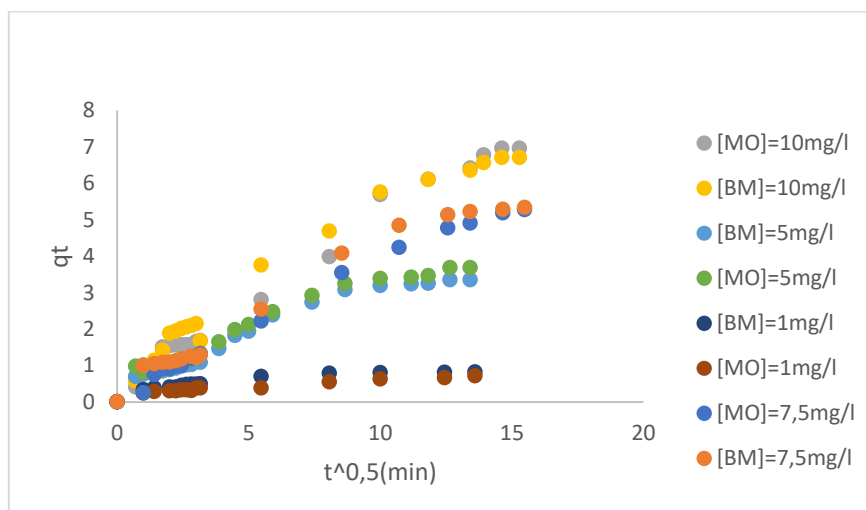


Figure E.6 : L'influence de la concentration initiale du mélange (MO+BM) sur la cinétique de DIP

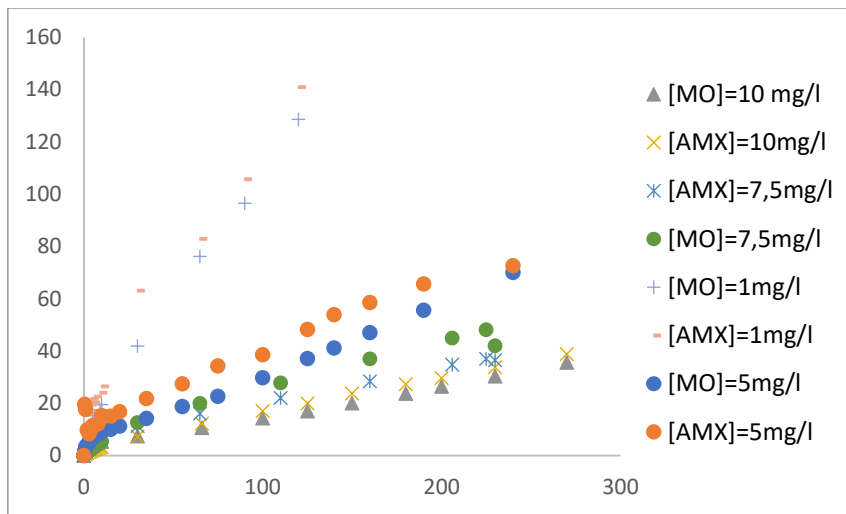


Figure E.7 : L'influence de la concentration de mélange (MO+AMX) sur la cinétique de PSO

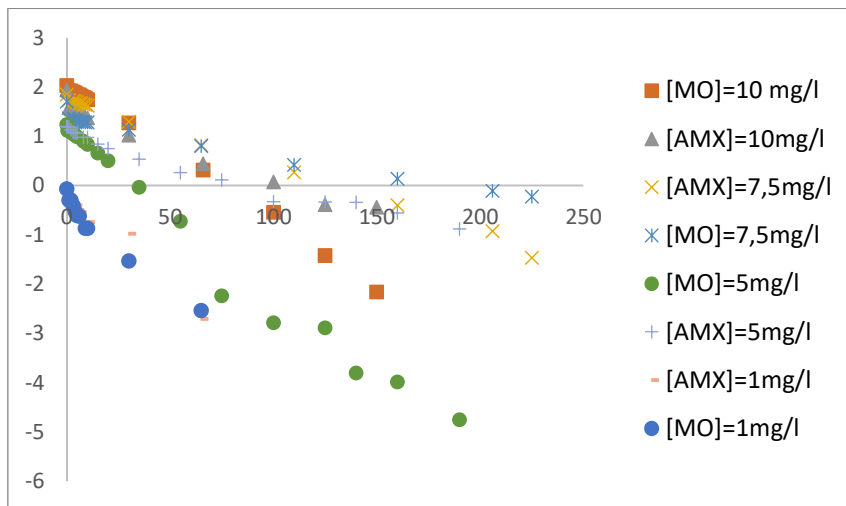


Figure E.8 : L'influence de la concentration de mélange (MO+AMX) sur la cinétique de PPO

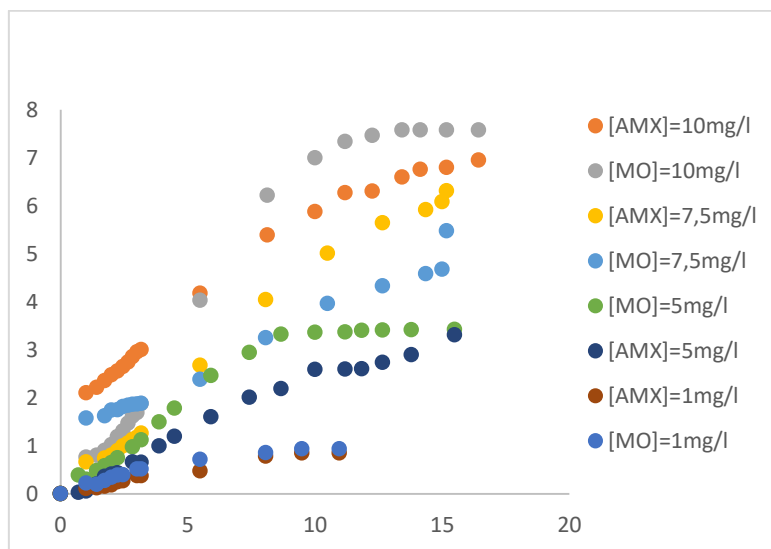


Figure E.9 : L'influence de la concentration de mélange (MO+AMX) sur la cinétique de DIP

Détermination du pH du point de charge zéro (pHPZ)

Une méthode simple et rapide pour déterminer le pHPZ est la méthode d'addition des sels. Après avoir préparé une solution de NaCl à 0.05 M, on transfère, dans une série de béchers un volume de 50ml de cette solution. Le pH de chaque solution est ajusté entre 2 à 12 par l'ajout de petites quantités de solutions de HCl à 0.1M (acide) ou de NaOH à 0.1M (basique). Le pH initial de ces solutions (noté pH_i) doit être mesuré. Par la suite, 0.15g de l'adsorbant est ajouté à chacun des béchers qu'on ferme bien. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48h, la valeur finale est (notée pH_f) et la valeur pHPZ de la surface peut être calculée à partir du tracé de $\Delta pH(pH_f - pH_i) = f(pH_i)$.

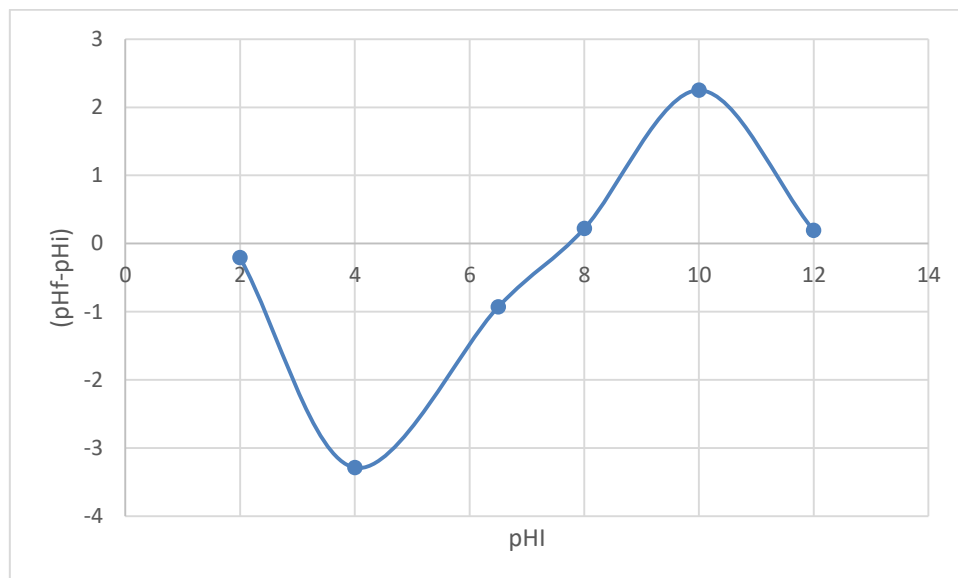


Figure F.1 : La courbe de pH du point de charge zéro

DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF UTILISE**E-1-MASSE VOLUMIQUE REELLE**

L'échantillon de charbon est placé dans une étuve à 110°C pendant 24 heures afin de le déshydrater. Une petite quantité de masse connue est mise dans un pycnomètre taré qu'on remplit ensuite de méthanol. La connaissance de la tare, de la masse de charbon utilisé et de la masse volumique du méthanol (ρ_m), permet de calculer la masse volumique réelle du charbon actif ($\rho_{réelle}$)

Soit, m_1 : masse de charbon

m_2 : masse de méthanol

m_t : masse totale (charbon + méthanol)

V_t : volume total du pycnomètre.

V_m : volume du méthanol utilisé

V_c : volume réel du charbon

Soit :

$$V_m = \frac{m_2}{\rho_m} \quad (\text{E - 1})$$

$$V_c = V_t - V_m \quad (\text{E - 2})$$

$$\rho_{réelle} = \frac{m_1}{V_c} \quad (\text{E - 3})$$

E- 2 MASSE VOLUMIQUE APPARENTE

La méthode utilisée consiste à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée une quantité de charbon correspondant à un volume apparent quelconque. Pour éviter l'adhésion des grains sur les parois de l'éprouvette, il est impératif de secouer l'ensemble éprouvette plus échantillon afin de bien tasser les grains.

La connaissance de la masse de l'échantillon m_c et du volume apparent V_{app} permet d'accéder à la masse volumique apparente ρ_{app} du charbon.

$$\rho_{app} = \frac{m_c}{V_{app}} \quad (E - 4)$$

E-3- VOLUME POREUX TOTAL

Le volume poreux total (V.P.T) s'exprime par :

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \text{ en } \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \quad (E - 5)$$

$\rho_{réelle}$: masse volumique réelle

E-4- TAUX D'HUMIDITE

Le taux d'humidité des charbons est déterminé en faisant séjourner pendant 24 heures les échantillons de charbon de masse connue dans une étuve réglée à 110°C. Au bout de 24 heures, les échantillons sont pesés et le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité } \% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad (E - 6)$$

Où

m_1 : masse de charbon avant étuvage

m_2 : masse du charbon séché à 110°C pendant 24 heures.

E-5- POROSITE

La porosité du charbon actif peut se calculer par la relation suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \quad (E - 7)$$

Tableau H.1 : Les constantes des trois modèles classiques (PPO,PSO et DIP) et fractale (fPPOetfPSO) sur MO pur à différentes concentrations.

$[MO_0](mg\ g^{-1})$	1	5	7,5	10	50
$q_e(exp)(mg\ g^{-1})$	0,8455	4,0684	5,950	7,5855	37,9875
Modèle PPO					
$q_e(mg\ g^{-1})$	0,7109	3,5081	5,8025	6,7160	20,8947
K_1	0,0255	0,0248	0,0246	0,0132	0,0064
R^2	0,9583	0,9104	0,9601	0,9894	0,7868
ARE	7,0392	7,7353	4,0627	6,4698	15,0926
RMSE	0,1627	0,6559	0,4612	0,9686	18,6784
$t^{0,5}$	27,1822	27,9494	28,1767	52,5111	108,3042
Modèle PSO					
$q_2(mg\ g^{-1})$	0,8392	4,2426	6,6711	8,3822	38,1679
k_2	0,07494	0,01689	0,0058	0,0033	0,0009
R^2	0,9922	0,9865	0,9594	0,9895	0,9672
ARE	2,1405	2,7985	3,5549	1,8727	10,6849
RMSE	0,0509	0,2495	0,4760	0,1830	9,5200
$t^{0,5}$	14,8494	13,9478	25,5677	35,7904	29,019
Modèle DIP					
$q_e3(mg\ g^{-1})$	0,8764	4,1099	5,9939	7,7177	37,3758
K_{d1}	0,1075	0,403	0,5033	0,6169	10,455
C_1	0	0,2069	0,0313	0	0
R^2	0,9587	0,9801	0,9588	0,9867	0,6762
ARE	2,8682	0,8935	2,1415	4,7296	46,0186
RMSE	0,0744	0,1232	0,3013	0,3851	12,5304
K_{d2}	0,0333	0,1834	0,2341	0,2299	0,7041
C_2	0,3939	1,7901	2,9417	3,7358	21,014
R^2	0,921	0,9449	0,981	0,9722	0,9874
ARE	0,1937	0,0739	0,0204	0,093	0,3630
RMSE	0,0313	0,0799	0,0504	0,934	0,6533
Modèle fPPO					
$q_e(mg\ g^{-1})$	0,804	5,396	13,768	7,422	45,293
K	0,0802	0,0534	0,0190	0,0336	0,0865
h	0,2872	0,4811	0,4439	0,1942	0,7836
R^2	0,964	0,994	0,931	0,997	0,854
RMSE	0,063	0,112	0,317	0,1830	4,060
ARE	2,466	1,011	2,138	1,960	67,270
$t^{0,5}$	12,8	39,3	222,9	32,7	12,7
Modèle fPSO					
$q_e(mg\ g^{-1})$	0,843	7,936	29,184	8,614	38,690
K	0,0883	0,0048	0,0003	0,0031	0,0059
h	0,0402	0,4619	0,0457	0,0430	0,5467
R^2	0,970	0,993	0,981	0,997	0,858
RMSE	0,056	0,115	0,318	0,161	3,995
ARE	2,137	1,021	2,157	1,674	58,863
$t^{0,5}$	14,3	136,7	132,2	41,5	4,5

Tableau H.2 : Les constantes des trois modèles classiques (PPO,PSO et DIP) et fractale fPPO et fPSO sur le BM pur à différentes concentrations.

$[BM_0](mg\ g^{-1})$	1	5	7,5	10	50
$q_e(exp)(mg\ g^{-1})$	0,8791	3,6156	6,0084	7,2387	39,2462
Modèle PPO					
$q_e(mg\ g^{-1})$	0,3842	3,1399	7,1213	7,0462	46,8288
K_1	0,0216	0,0241	0,0334	0,0219	0,0117
R^2	0,8761	0,9879	0,8569	0,9724	0,9151
ARE	9,4270	5,5754	9,7539	2,4036	9,2900
RMSE	0,0237	0,4895	1,0840	0,2524	7,4484
$t^{0,5}$	32,0901	28,7612	20,7529	31,6505	59,2433
Modèle PSO					
$q_2(mg\ g^{-1})$	0,8730	3,9047	7,6804	8,3682	51,0204
k_2	0,3245	0,0147	0,0025	0,0036	0,0001
R^2	0,9975	0,9921	0,9531	0,9817	0,9354
ARE	2,1705	2,5502	2,0827	2,2314	3,3914
RMSE	0,1028	0,1955	0,1418	0,3134	1,6685
$t^{0,5}$	3,5292	19,3920	50,3256	32,9732	136,6836
Modèle DIP					
$q_{e3}(mg\ g^{-1})$	0,9104	3,6760	6,0473		39,3875
K_{d1}	0,3991	0,3775	0,4797	0,6537	1,9809
C_1	0	0	0	0	0
R^2	1	0,9931	0,9732	0,9887	0,9766
ARE	0,0119	1,3957	7,8532	4,3415	20,8846
RMSE	0,0038	0,1252	0,4306	0,3858	2,3859
K_{d2}	0,0269	0,0644	0,1059	0,1637	0,3814
C_2	0,53	2,6888	4,561	4,8621	30,362
R^2	0,98	0,5135	0,6704	0,9288	0,8817
ARE	0,2716	0,0783	0,0352	0,0586	0,0444
RMSE	0,017	0,0604	0,0909	0,0946	0,3815
Modèle fPPO					
qe(theo)	1,475	3211,310	6,250	7,680	42,3459
K	0,06184	$6,10 \cdot 10^{-0,5}$	0,0200	0,0282	0,0093
h	0,8368	0,4627	0,0236	0,0495	0,1083
R^2	0,984	0,925	0,999	0,997	0,994
RMSE	0,890	0,139	0,005	0,160	1,436
ARE	1,457	4,661	1,319	2,195	3,904
$t^{0,5}$	40.4	11124995,0	36.8	27,5	109,4
Modèle fPSO					
qe(theo)	1,928	1303,310	6,29478	9,469	54,4531
K	0,0298	$1,15 \cdot 10^{-0,7}$	0,05	0,0023	0,0001
h	0,8181	0,6420	0	$1,28 \cdot 10^{-17}$	0,06085
R^2	0,984	0,925	0,986	0,996	0,992
RMSE	0,028	0,139	0,466	0,336	1,610
ARE	0,525	4,639	5,291	1,805	3,739
$t^{0,5}$	555.97	4048682,3	29.8	44,8	174,6

Tableau H.3 : Les constantes des trois modèles (PPO, PSO et DIP) sur le AM pur à différentes concentrations.

$[AM_0](mg\ g^{-1})$	1	5	7,5	10	50
$q_e(\text{exp})(mg\ g^{-1})$	0,8371	3,4712	4,2727	6,5416	28,5689
Modèle PPO					
$q_e(mg\ g^{-1})$	0,5964	2,4630	4,1313	6,4147	19,5837
K_1	0,053	0,0404	0,013	0,0161	0,0069
R^2	0,7768	0,8929	0,77	0,9771	0,9875
ARE	6,2863	7,4606	5,4147	4,1789	11,0030
RMSE	0,2567	1,1268	0,4803	1,2135	9,6819
$t^{0,5}$	13,0782	17,1571	53,3190	43,0526	100,4561
Modèle PSO					
$q_2(mg\ g^{-1})$	0,9009	3,6127	4,2444	7,2411	28,4900
k_2	0,1425	0,0457	0,0064	0,0038	0,0019
R^2	0,9736	0,99	0,8242	0,9387	0,9947
ARE	3,2185	1,2461	3,0762	1,9208	4,3444
RMSE	0,0638	0,1639	0,5017	0,4767	3,6680
$t^{0,5}$	7,7845	6,0458	36,6146	36,0782	17,5612
Modèle DIP					
$q_e3(mg\ g^{-1})$	0,8646	3,5264	4,0228	6,1234	28,9047
K_{d1}	0,1714	0,6816	0,2776	0,4841	1,4424
C_1	0	0	0	0	6,0704
R^2	0,9724	0,9847	0,97171	0,9938	0,8577
ARE	5,1860	0,8760	0,2531	2,7854	0,8924
RMSE	0,0617	0,1834	0,3382	0,2135	5,5859
K_{d2}	0,03	0,2184			0,4968
C_2	0,536	1,5129			16,892
R^2	0,9457	0,9925			0,9664
ARE	0,1519	0,0856			0,1050
RMSE	0,0294	0,0575			0,1670

Tableau H.4 : Les constantes des trois modèles (PPO, PSO et DIP) de MO dans BM à différentes concentrations.

$[MO_0](mg\ g^{-1})$	1	5	7,5	10
$q_e(exp)(mg\ g^{-1})$	0,7119	3,6861	5,2700	6,9566
Modèle PPO				
$q_e(mg\ g^{-1})$	0,4573	2,8292	4,9293	6,2501
K_1	0,151	0,0202	0,0161	0,0155
R^2	0,9535	0,9714	0,9683	0,9711
ARE	3,2762	11,5845	5,8894	8,4797
RMSE	0,2442	0,8945	0,4788	0,8166
$t^{0,5}$	45,9037	34,3142	43,0526	44,7191
Modèle PSO				
$q_2(mg\ g^{-1})$	0,7051	3,8565	5,6179	7,3475
k_2	0,1695	0,0195	0,0069	0,0061
R^2	0,9864	0,9888	0,9821	0,9737
ARE	4,7827	3,9708	2,4923	4,6198
RMSE	0,1448	0,3195	0,3342	0,6095
$t^{0,5}$	8,3648	13,2776	25,4348	22,2108
Modèle DIP				
$q_{e3}(mg\ g^{-1})$	0,7032	3,6837	5,3360	7,0277
K_{d1}	0,0473	0,3292	0,3964	0,5059
C_1	0,1756	0,3535	0,0629	0,2601
R^2	0,8246	0,9657	0,9939	0,9714
ARE	1,0571	1,4891	1,4042	1,890
RMSE	0,0644	0,1716	0,0995	0,2467
K_{d2}	0,0234	0,096	0,2186	0,2576
C_2	0,385	2,3958	1,9495	3,0872
R^2	0,9356	0,9078	0,9776	0,9684
ARE	0,0397	0,0693	0,0526	0,0665
RMSE	0,0116	0,0597	0,071	0,1017

Tableau H.5 : Les constantes des trois modèles (PPO, PSO et DIP) de BM dans MO à différentes concentrations .

$[BM_0](mg\ g^{-1})$	1	5	7,5	10
$q_e(\text{exp})(mg\ g^{-1})$	0,8168	3,3478	5,3354	6,7033
Modèle PPO				
$q_e(mg\ g^{-1})$	0,4281	2,7207	4,8438	5,5990
K_1	0,0271	0,0262	0,0205	0,0171
R^2	0,9187	0,9859	0,9973	0,9838
ARE	10,4536	9,7086	5,9245	9,8678
RMSE	0,4034	0,6474	0,6026	1,2258
$t^{0,5}$	25,5773	26,4559	33,8105	40,5349
Modèle PSO				
$q_2(mg\ g^{-1})$	0,8312	3,5739	5,7405	6,9881
k_2	0,2765	0,0207	0,0085	0,0092
R^2	0,999	0,9886	0,9853	0,9902
ARE	1,6258	4,1410	3,4986	3,6548
RMSE	0,0727	0,2802	0,1801	0,4758
$t^{0,5}$	4,3497	13,4817	20,4173	15,4800
Modèle DIP				
$q_{e3}(mg\ g^{-1})$	0,8141	3,4141	5,3767	6,7647
K_{d1}	0,0824	0,3426	0,4359	0,5489
C_1	0,2142	0,2031	0,1764	0,4253
R^2	0,8348	0,9617	0,9786	0,9702
ARE	0,8242	1,5558	1,4888	1,6719
RMSE	0,0812	0,1406	0,2065	0,2736
K_{d2}	0,0054	0,0913	0,1016	0,1902
C_2	0,7407	2,1892	3,8820	3,8552
R^2	0,9633	0,8509	0,9343	0,9802
ARE	0,0098	0,1427	0,0403	0,0363
RMSE	0,0032	0,0906	0,0578	0,0590

Tableau H.6 : Les constantes des trois modèles (PPO, PSO et DIP) de AM dans MO à différentes concentrations.

$[AM_0](mg\ g^{-1})$	1	5	7,5	10
$q_e(exp)(mg\ g^{-1})$	0,8515	3,3082	5,4753	6,9500
Modèle PPO				
$q_e(mg\ g^{-1})$	0,7663	2,9078	5,8106	4,8428
K_1	0,0357	0,011	0,0137	0,0151
R^2	0,9597	0,9655	0,9969	0,989
ARE	4,4622	7,7999	5,9730	11,8769
RMSE	0,01219	0,4586	0,5700	5,0723
$t^{0,5}$	19,4158	63,0133	50,5946	45,9037
Modèle PSO				
$q_2(mg\ g^{-1})$	0,9396	3,5574	5,0276	7,0077
k_2	0,0795	0,0071	0,0083	0,0139
R^2	0,974	0,9624	0,97783	0,9957
ARE	1,3073	2,6331	2,4544	2,8084
RMSE	0,0571	0,1005	0,3045	0,6042
$t^{0,5}$	13,3837	39,5482	23,9297	10,2466
Modèle DIP				
$q_e3(mg\ g^{-1})$		3,1909	6,5071	6,9871
K_{d1}	0,0951	0,2555	0,4257	0,4695
C_1	0,0175	0	0,0511	4,6851
R^2	0,9668	0,9918	0,9877	0,9348
ARE	1,1899	11,6596	1,6621	0,7914
RMSE	0,0416	0,1173	0,2644	0,4313
K_{d2}	0,0229	0,1342		0,1401
C_2	0,6113	1,1119		1,3832
R^2	0,7425	0,8663		0,9476
ARE	0,0535	0,1840		0,0434
RMSE	0,0276	0,1150		0,0704

Tableau H.7 : Les constantes des trois modèles (PPO,PSO et DIP) de MO dans AM à différentes concentrations .

$[MO_0](mg\ g^{-1})$	1	5	7,5	10
$q_e(exp)(mg\ g^{-1})$	0,9331	3,4257	5,4753	7,5788
Modèle PPO				
$q_e(mg\ g^{-1})$	0,7023	2,9867	3,9436	7,4431
K_1	0,0354	0,0332	0,0075	0,0271
R^2	0,9571	0,9817	0,9713	0,9978
ARE	6,8577	5,6988	10,7984	2,7026
RMSE	0,2606	0,3910	1,7032	0,2348
$t^{0,5}$	19,5804	20,8779	92,4196	25,5773
Modèle PSO				
$q_2(mg\ g^{-1})$	0,9809	3,7023	5,0276	8,4961
k_2	0,42	0,182	0,0143	0,0045
R^2	0,9946	0,9932	0,977	0,9898
AER	1,2098	0,1433	3,3523	2,7236
RMSE	0,0488	0,2007	0,6105	0,3117
$t^{0,5}$	7,0653	14,8385	13,9814	25,6117
Modèle DIP				
$q_e3(mg\ g^{-1})$	0,9857	3,4413	5,0727	7,7058
K_{d1}	0,1636	0,3874	0,2675	0,6907
C_1	0,0073	0	1,0159	0
R^2	0,9733	0,9964	0,953	0,9881
ARE	0,8225	1,5551	1,0129	2,5970
RMSE	0,0288	0,1021	0,3304	0,3470
K_{d2}	0,0553	0,0153		0,0812
C_2	0,32	3,2043		6,3716
R^2	0,9427	0,8776		0,7123
ARE	0,2478	0,2191		0,09077
RMSE	0,0491	0,0143		0,1273

Tableau H.8 : Les constantes des trois modèles (PPO, PSO et DIP) de AM dans BM à différentes concentrations.

$[AM_0](mg\ g^{-1})$	1	5	7,5	10
$q_e(\text{exp})(mg\ g^{-1})$	0,9787	3,7429	4,6255	7,4635
Modèle PPO				
$q_e(mg\ g^{-1})$	1,3248	2,9757	3,9511	7,5089
K_1	0,2622	0,0209	0,0133	0,0104
R^2	0,6642	0,9629	0,95	0,9805
ARE	9,4084	8,8098	16,3469	8,9287
RMSE	0,3917	0,8428	0,7460	0,1819
$t^{0,5}$	2,6435	33,1649	37,8768	66,6487
Modèle PSO				
$q_2(mg\ g^{-1})$	1,0087	3,8431	4,9480	16,5289
k_2	0,2839	0,0188	0,0100	0,0001
R^2	0,9984	0,9664	0,9924	0,2192
ARE	2,1959	3,1310	1,6441	6,2472
RMSE	0,0910	0,3548	0,1851	0,5766
$t^{0,5}$	3,4909	13,8243	20,0153	337,5206
Modèle DIP				
$q_e3(mg\ g^{-1})$	0,9827	3,9872	4,6009	7,2319
K_{d1}	0,08	0,2933	0,442	0,4498
C_1	0,0964	0,4555	0	0
R^2	0,923	0,972	0,9794	0,9427
ARE	1,3737	0,8470	68,4219	44,1389
RMSE	0,0780	0,1743	0,2926	0,6767
K_{d2}	0,0001		0,0786	0,261
C_2	0,9677		3,3833	2,7113
R^2	0,3986		0,8466	0,9324
ARE	0,02989		0,0560	0,1165
RMSE	0,0071		0,0810	0,1445

Tableau H.9 : Les constantes des trois modèles (PPO, PSO et DIP) de BM dans AM à différentes concentrations

$[BM_0](mg\ g^{-1})$	1	5	7,5	10
$q_e(\text{exp})(mg\ g^{-1})$	0,6756	3,3804	5,3101	6,9912
Modèle PPO				
$q_e(mg\ g^{-1})$	0,5737	2,9511	4,6832	7,0816
K_1	0,0557	0,0265	0,0185	0,0163
R^2	0,9822	0,9458	0,9857	0,9786
ARE	4,9300	6,4254	7,8290	3,4986
RMSE	0,0970	0,5412	0,7333	0,2303
$t^{0,5}$	12,4442	26,1564	37,4674	42,5243
Modèle PSO				
$q_2(mg\ g^{-1})$	0,7240	3,5842	5,6561	7,9878
k_2	0,1545	0,0171	0,0087	0,0028
R^2	0,9955	0,9539	0,9869	0,9854
ARE	1,7701	3,4705	3,5304	2,4426
RMSE	0,0355	0,3757	0,3811	0,2153
$t^{0,5}$	8,9378	16,2974	20,1323	43,9193
Modèle DIP				
$q_{e3}(mg\ g^{-1})$	0,6926	3,6169	5,3657	7,2077
K_{d1}	0,1042	0,2717	0,4418	0,958
C_1	0	0,3452	0,1742	0
R^2	0,9987	0,9572	0,977	0,955
ARE	0,4070	1,3819	1,5992	3,5527
RMSE	0,0109	0,2012	0,1945	0,4289
K_{d2}	0,0133		0,1408	0,2216
C_2	0,5292		3,1845	3,2747
R^2	0,7241		0,9773	0,9442
ARE	0,1314		0,0332	0,1966
RMSE	0,0252		0,0520	0,1954

Résumé

Dans le présent travail, nous avons étudié la cinétique d'adsorption dans un réacteur batch sur un charbon actif extrudé, de deux types de colorants : un colorant cationique : le bleu de méthylène (BM), un colorant anionique : le méthyle orange (MO), et un médicament de type antibiotique l'AMX. Tous les essais ont été effectués en solution aqueuse en utilisant l'eau de robinet à pH fixé à 8 ; une température de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, une vitesse d'agitation de 300tr/min et une masse d'adsorbant de 0.65g/L. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour chaque colorant (système unitaire) en mélange binaire (système binaire) pour des concentrations initiales en polluants allant de 1 à 50mg/L. L'étude de l'influence de la concentration initiale, le temps de séjour dans le réacteur et l'effet de la présence de chaque polluant dans les mélanges binaire sur la capacité d'adsorption ont montré que le temps d'équilibre augmente avec les concentrations initiales en solution aqueuse pour les trois polluants en système unitaire et binaire. La modélisation de la cinétique d'adsorption de MO et BM a montré que les modèles fractales du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre (fPPO et fPSO) semblent mieux décrire le processus pour les solutions de 1 et 10 mg/L avec un coefficient de corrélation proche de l'unité. La comparaison des erreurs entre les réponses simulées et celles mesurées, laisse suggérer que les modèles fPSO et fPPO sont les plus appropriés pour la modélisation de la cinétique, car les valeurs correspondantes de RMSE sont les plus faibles (0.3 %) et des coefficients de détermination les plus élevées.

Mots clés : Adsorption, bleu de méthylène, méthyle orange, amoxicilline, charbon actif, cinétique fractale , modèle linéaire , modèle non linéaire.

Abstract

In the present work, we studied the kinetics of adsorption in a batch reactor on an extruded activated carbon, of two types of dyes: a cationic dye: methylene blue (BM), an anionic dye: methyl orange (MO), and an antibiotic drug AMX. All the tests were carried out in aqueous solution using tap water with a pH set at 8; a temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$, a stirring speed of 300rpm and an adsorbent mass of 0.65g/L. The kinetics of adsorption has been studied for each dye (unitary system) in binary mixture (binary system) for initial concentrations of pollutants ranging from 1 to 50mg/L. The study of the influence of the initial concentration, the residence time in the reactor and the effect of the presence of each pollutant in the binary mixtures on the adsorption capacity showed that the equilibrium time increases with the initial concentrations in aqueous solution for the three pollutants in unitary and binary system. Modeling the adsorption kinetics of MO and BM showed that the pseudo first order and pseudo second order fractal models (fPPO and fPSO) seem to better describe the process for solutions of 1 and 10 mg/L with a coefficient correlation close to unity. The comparison of the errors between the simulated responses and those measured, suggests that the fPSO and fPPO models are the most appropriate for modeling the kinetics, because the corresponding values of RMSE are the lowest (0.3%) and of the determination coefficients the lowest. higher.

Key words : Adsorption, methylene blue, methyl orange, amoxicillin, activated carbon, fractal kinetics, linear model, nonlinear model.

ملخص

في العمل الحالي ، درسنا حركية الامتزاز في مفاعل دفعي على كربون منشط مقذوف ، لنوعين من الأصباغ: صبغة كاتيونية: الميثيلين الأزرق (BM) ، وصبغة أنيونية: ميثيل البرتقال (MO) ، ومضاد حيوي. عقار AMX. أجريت جميع الاختبارات في محلول مائي باستخدام ماء الصنبور مع ضبط درجة الحموضة عند 8 ؛ درجة حرارة 25 ± 2 درجة مئوية ، وسرعة تقليب 300 دورة في الدقيقة وكتلة ماصة تبلغ 0.65 جم / لتر. تمت دراسة حركية الامتزاز لكل صبغة (نظام أحادي) في خليط ثنائي (نظام ثنائي) لتركيزات أولية للملوثات تتراوح من 1 إلى 50 مجم / لتر. أظهرت دراسة تأثير التركيز الأولي وزمن البقاء في المفاعل وتأثير وجود كل ملوث في الخليط الثنائية على سعة الامتزاز أن زمن التوازن يزداد مع التركيزات الأولية في المحلول المائي للملوثات الثلاثة في النظام الوحدوي والثنائي. أظهرت نمذجة حركية الامتزاز لـ MO و BM أن النماذج الزائفة من الدرجة الأولى والنماذج الكسورية من الدرجة الثانية (fPPO و fPSO) يبدو أنها تصف بشكل أفضل عملية الحلول من 1 و 10 مجم / لتر مع ارتباط معامل قريب من الوحدة. تشير مقارنة الأخطاء بين الاستجابات المحاكاة وتلك المقاسة إلى أن نماذج fPSO و fPPO هي الأنسب لنمذجة الخواص الحركية ، لأن القيم المقابلة لـ RMSE هي الأدنى (0.3%) ومعاملات التحديد هي أدنى. أعلى.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الميثيلين الأزرق ، الميثيل البرتقالي ، الأموكسيسيلين ، الكربون المنشط ، الحركة الكسورية ، النموذج الخطي ، النموذج غير الخطي.