

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE SALAH BOUBNIDIR CONSTANTINE 3



**FACULTE DE GENIE DES PROCÉDES
DEPARTEMENT DE GENIE PHARMACEUTIQUE**

N° d'ordre :... ..

Série :... ..

Mémoire de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Pharmaceutique

Thème

**Modélisation des Isothermes d'Adsorption Expérimentales du
Colorant Jaune Basique 28 (BYE 28) sur Trois Photocatalyseurs
(TiO₂, ZnO et Fe₂O₃) par des Modèles à Deux, Trois, Quatre et Cinq
Paramètres.**

Dirigé par:

Dr. BEKKOUCHE Salim

Présenté par :

BENFREDJ Loubna

SMAALI Nedjm eddine

Année Universitaire 2017/2018.

Remerciements

Au terme de ce travail nous remercions le bon Dieu le tout miséricordieux pour la faveur de l'islam, de nous avoir donné la santé, la volonté, la force et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Nous tenons à remercier notre encadreur BEKKOUCHE Salim, qui a été toujours à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce projet, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il nous a bien voulu nous accorder.

Nous remercions vivement les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail, ainsi que l'ensemble de nos enseignants, qui ont contribué à notre formation durant tout notre cursus, qui ont donné de considérables efforts pour nous permettre de bien mener nos études.

Sans oublier nos chers parents ainsi que nos professeurs pour leur contribution et leur soutien.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents pour tout le soutien et l'amour que vous me portez, que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices .Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A ma très chère tante Benfredj Assia qui m'a assisté dans les moments difficiles et m'a pris doucement par la main pour traverser ensemble des épreuves pénibles....Je te suis très reconnaissante, et je ne te remercierai jamais assez pour ta générosité, ton aide précieuse.

A mes chères et adorables sœurs Nesrine la prunelle de mes yeux, Assila la généreuse que j'aime profondément, Wisssem la douce.

A mes frères que j'adore Seif eddine et Zine eddine. En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

A ma grand-mère chérie Qui m'a accompagné par ses prières, puisse Dieu lui prêter longue vie et beaucoup de santé et de bonheur dans les deux vies.

A mon futur mari Slimani Houssem eddine, pour sa patience et son réconfort dans les moments de découragement.

Loubna

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I : Partie Théorique	
I.1 Historique.....	3
I.2 Importance de l'adsorption.....	4
I.3 Définition de l'adsorption.....	5
I.4 Types d'adsorption.....	5
I.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	6
I.5.1 Structure de l'adsorbant	7
I.5.2 Nature de l'adsorbat.....	7
I.5.3 Influence du pH	8
I.5.4 Influence de la température	8
I.5.5 Polarité.....	8
I.6 Différents types d'adsorbants.....	8
I.6.1 Charbons actifs.....	8
I.6.2 Les tamis moléculaires carbonés (carbisieves).....	9
I.6.3 Gels de silice.....	9
I.6.4 Polymères poreux.....	9
I.6.5 Résines macromoléculaires.....	9
I.6.6 Adsorbants minéraux.....	9
I.7 Isothermes d'adsorption.....	10
I.7.1 Classification des isothermes.....	10
I.7.2 Modèles des isothermes d'adsorption.....	12
I.7.2.1 Modèles à deux paramètres.....	12
I.7.2.1.1 Modèle de Langmuir.....	12
I.7.2.1.2 Modèles de Freundlich.....	13
I.7.2.1.3 Modèles de Temkin.....	14
I.7.2.1.4 Modèles d'Elovich.....	15
I.7.2.1.5 Modèle de Kiselev.....	15
I.7.2.1.6 Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	16

I.7.2.1.7	Modèle de Fowler-Guggenheim	17
I.7.2.1.8	Modèle de Hill et de Boer.....	18
I.7.2.1.9	Modèle de Jovanovic.....	18
I.7.2.2	Modèles à trois paramètres.....	18
I.7.2.2.1	Modèle de Redlich et Peterson.....	19
I.7.2.2.2	Modèle de Langmuir-Freundlich.....	19
I.7.2.2.3	Modèle de Sips.....	20
I.7.2.2.4	Modèle de Fritz et Schluender.....	20
I.7.2.2.5	Modèle de Radke et Prausnitz.....	21
I.7.2.2.6	Modèle de Tôth.....	21
I.7.2.2.7	Modèle de Khan.....	22
I.7.2.2.8	Modèle de Jossens et Meyer.....	22
I.7.2.3	Modèles à quatre paramètres	23
I.7.2.3.1	Modèle de Weber et Van Vliet.....	23
I.7.2.3.2	Modèle de Fritz et Schluender.....	23
I.7.2.3.3	Modèle de Baudu.....	23
I.7.2.4	Modèles à cinq paramètres.....	24
I.8	Analyse d'erreur.....	24

Chapitre II : Modèles à Deux Paramètres

Introduction.....	26
II.1 Équation de Langmuir	27
II.1.1 Forme I du modèle de Langmuir	27
II.1.2 Forme II du modèle de Langmuir	29
II.1.3 Forme III du modèle de Langmuir	30
II.2 Modèle de Freundlich	33
II.3 Modèle de Temkin	35
II.4 Modèle d'Elovich	38
II.5 Modèle de Fowler-Guggenheim	40
II.6 Modèle de Kiselev	43
II.7 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)	45
II.8 Modèle de Hill et de Boer	48

II.9 Modèle de Jovanovic.....	50
Conclusion.....	52

Chapitre III : Modèles à Trois Paramètres

Introduction.....	53
III.1 Modèle de Redlich et Peterson.....	53
III.2 Modèle de Langmuir-Freundlich	54
III.3 Modèle de Sips	55
III.4 Modèle de Fritz et Schluender.....	56
III.5 Modèle de Radke et Prausnitz	57
III.6 Modèle de Tôth	59
III.7 Modèle de Jossens et al.....	60
III.8 Modèle de Khan.....	61
Conclusion.....	61

Chapitre IV : Modèles à Quatre et Cinq paramètres

IV.1 Modèles à quatre paramètres	63
IV.1.1 Modèle de Weber et Van Vliet	63
IV.1.2 Modèle de Fritz et Schluender	63
IV.1.3 Modèle de Baudu.....	64
IV.2 Modèles à cinq paramètres.....	65
Conclusion	66
Conclusion Générale.....	67

Références Bibliographique

Abstract

Résumé

ملخص

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I.2 : Formes linéaires du modèle de Langmuir.

Tableau II.1 : Paramètres du modèle de Langmuir I.

Tableau II.2 : Paramètres du modèle de Langmuir II.

Tableau II.3 : Paramètres du modèle de Langmuir III.

Tableau II.4 : Paramètres du modèle de Langmuir I, II et III

Tableau II.5 : Paramètres du modèle de Langmuir (mode non linéaire).

Tableau II.6 : Valeurs de R_L

Tableau II.7 : Paramètres du modèle de Freundlich

Tableau II.8 : Paramètres du modèle de Temkin.

Tableau II.9 : Paramètres du modèle d'Elovich.

Tableau II.10 : Paramètres du modèle Fowler-Guggenheim.

Tableau II.11 : Paramètres du modèle de Kiselev.

Tableau II.12 : Paramètres du modèle Dubinin-Radushkevich (D-R).

Tableau II.13 : Paramètres du modèle Hill et de boer.

Tableau II.14 : Paramètres du modèle Jovanovic.

Tableau III.1 : Paramètres du modèle Redlich et Peterson.

Tableau III.2 : Paramètres du modèle Langmuir-Freundlich.

Tableau III.3 : Paramètres du modèle de Sips.

Tableau III.4 : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender.

Tableau III.5 : Paramètres du modèle de Radke et Prausnitz (R-P 1, R-P 2 et R-P 3).

Tableau III.6 : Paramètres du modèle Tóth.

Tableau III.7 : Paramètres du modèle de Jossens et al.

Tableau III.8 : Paramètres du modèle de Khan

Tableau IV.1 : Paramètres du modèle de Weber et Van Vliet.

Tableau IV.2 : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender.

Tableau IV.3 : Paramètres du modèle de Baudu

Tableau IV.4 : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure I.1 : Phénomène d'adsorption

Figure I.1 : Les six types d'isothermes selon la classification IUPAC

Figure II.1 : Isothermes d'adsorption expérimentales du Jaune basique 28 sur ZnO, Fe₂O₃ et TiO₂.

Figure II.2 : Isothermes de Langmuir de forme linéaire I.

Figure II.3 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir I

Figure II.4 : Isothermes de Langmuir de forme linéaire II.

Figure II.5 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir II

Figure II.6 : Isothermes de Langmuir de forme linéaire III.

Figure II.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (mode non linéaire)

Figure II.8 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich.

Figure II.9 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich

Figure II.10 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes par l'équation de Freundlich (mode non linéaire).

Figure II.11 : Forme linéaire de l'isotherme de Temkin

Figure II.12 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Temkin

Figure II.13 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Temkin (mode non linéaire).

Figure II.14 : Forme linéaire de l'isotherme d'Elovich.

Figure II.15 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation d'Elovich

Figure II.16 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation d'Elovich (mode non linéaire).

Figure II.17 : Forme linéaire de l'isotherme de Fowler-Guggenheim.

Figure II.18 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Fowler-Guggenheim

Figure II.19 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Fowler-Guggenheim (mode non linéaire).

Figure II.20 : Forme linéaire de l'isotherme de Kiselev.

Figure II.21 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Kiselev

Figure II.22 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Kiselev (mode non linéaire).

Figure II.23 : Forme linéaire de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich.

Figure II.24 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Dubinin-Rudshkvich (mode linéaire).

Figure II.25 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Dubinin-Rudshkvich (mode linéaire).

Figure II.26 : Forme linéaire de l'isotherme de Hill et Boer.

Figure II.27 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Hill et Boer (mode linéaire).

Figure II.28 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Hill et Boer (mode non linéaire).

Figure II.29 : Forme linéaire de l'isotherme de Jovanovic.

Figure II.30 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Jovanovic (mode linéaire).

Figure II.31 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Jovanovic (mode non linéaire).

Figure III.1 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Redlich Peterson.

Figure III.2 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir –Freundlich.

Figure III.3 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Sips

Figure III.4 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Fritz et Schlunder

Figure III.5 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Radke et Prausnitz (RP1).

Figure III.6 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Radke et Prausnitz (RP2)

Figure III.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Radke et Prausnitz (RP3).

Figure III.8 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Tôth.

Figure III.9 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Jossens.

Figure III.10 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Khan.

Figure IV.1 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Weber et Van Vliet.

Figure IV.2 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Fritz et Schluender (quatre paramètres).

Figure IV.3 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Baudu.

Figure IV.4 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Fritz et Schluender (cinq paramètres).

Introduction

Générale

Introduction Générale

L'étude de l'adsorption de solutés en phase liquide ou gazeuse sur la surface d'un solide date du début du 20^{ème} siècle, mais le sujet demande à être développé et précisé aussi bien sur le plan de l'étude expérimentale que sur le plan de l'exploitation et la modélisation des résultats. La connaissance des données des équilibres connus sous le nom des isothermes d'adsorption sont des nécessités de base pour la conception ou la modélisation des systèmes d'adsorption. Pour optimiser un système adsorbant-adsorbat, il est très important d'établir les corrélations les plus appropriées permettant de représenter les données expérimentales d'équilibres. Problématique

Ainsi, différents modèles ont été testés dans le but de trouver une relation mathématique entre C_e (concentration du soluté dans la solution à l'équilibre) et q_e (quantité du soluté adsorbée à l'équilibre). L'intérêt de l'utilisation de différents modèles est d'obtenir des informations concernant la capacité d'adsorption maximale, les interactions possibles entre les adsorbats, l'énergie d'adsorption, ainsi que les mécanismes d'adsorption et les réactions mis en jeu à l'interface liquide-solide.

Pendant de nombreuses années, seules les représentations des isothermes de LANGMUIR (1915) ou de FRENDLICH (1906) sont couramment utilisées ; la première est basée sur un modèle thermodynamique de l'adsorption et permet de calculer par simple linéarisation des grandeurs thermodynamiques (capacité maximum d'adsorption et constante de l'équilibre), et la deuxième, bien qu'empirique, donne le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux. Par ailleurs, récemment, d'autres modèles utilisés dans le domaine de l'adsorption des gaz sur les solides ont été transposés à la phase liquide; ce sont les équations de TEMKIN (1941), de HILL (1947) et DE BOER (1953), Dubinin-Radushkevich (D-R) (1947), Kiselev (1958), Elovich (1962), FOWLER-GUGGENHEIM (1965) et Jovanovic (1969). Elles sont linéarisées et permettent la détermination de deux paramètres : l'énergie d'adsorption et la constante d'équilibre adsorbat-adsorbant ou de complexation entre molécules d'adsorbat et de l'adsorbant ou s'il y a répulsion-attraction entre molécules d'adsorbat. La progression des moyens informatiques facilite le développement de modèles à trois paramètres : REDLICH et PETERSON (1959), TOTH (1962), JOSSENS-MYERS (1978), ainsi qu'à quatre et cinq paramètres VAN LIET (1980) pour représenter les variations de la capacité d'adsorption q en fonction de la concentration à l'équilibre C . Si l'ajustement de plus nombreux paramètres permet de mieux représenter les isothermes $q = f(C)$, la démarche ne tient plus compte de l'existence d'un

modèle thermodynamique de distribution des sites d'adsorption comme ceux de LANGMUIR et ELOVICH; l'absence de la détermination de ces paramètres thermodynamiques ne permet pas de comparer le comportement de solutés entre eux et de préciser le mode de recouvrement des sites d'adsorption.

Ce travail est une contribution :

- A l'étude de la validité de différents modèles utilisés lors de l'adsorption en phase liquide d'un colorant Jaune Basique 28 (BEY 28) à la surface de trois photocatalyseurs à savoir ZnO, Fe₂O₃ et TiO₂ P25.
- A bien préciser les paramètres que l'on peut déterminer,
- A traiter par leur intermédiaire des données expérimentales de la littérature,
- Aussi à comparer les résultats obtenus et, enfin, à recalculer les isothermes $q = f(C)$, tout ceci afin de conduire à une utilisation optimale des données.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique qui rassemble des données essentielles sur l'adsorption, les différents types d'adsorbants, une distinction entre la physisorption et la chimisorption, les différents paramètres influençant l'adsorption ainsi que les différents modèles d'adsorption appliqués pour l'exploitation des résultats expérimentaux.

Alors que, le deuxième chapitre présente la modélisation et l'exploitation des isothermes d'adsorption expérimentales par des modèles à deux paramètres en mode linéaire et en mode non linéaire.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation et à la discussion des résultats obtenus par des modèles à trois paramètres en utilisant d'un outil informatique 'Solver' (mode non linéaire).

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus de l'étude de la modélisation par des modèles de quatre et cinq paramètres.

Enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de ce mémoire.

Partie Bibliographique

Chapitre I

Partie Théorique

I.1 Début de l'histoire [1,2].

Le premier usage connu d'adsorption a été effectué en Colombie-Britannique 3750 J.-C par les Egyptiens et les Sumériens qui utilisaient le charbon de bois pour la réduction des minerais d'étain pour la fabrication du bronze, zinc et cuivre. Vers 1550 av. J.-C., les Egyptiens appliquent au charbon à des fins médicinales. Considérant que vers 460 avant JC, Hippocrate et Pline l'ancien a introduit l'utilisation de charbon de traiter un large éventail d'infections. Autour du même âge, Phéniciens utilisé des filtres au charbon actif pour traiter l'eau potable. Donc, cela doit avoir été la première utilisation d'adsorption à des fins environnementales. En 157 av. J.-C., Claude Galien a introduit l'usage des atomes de carbone d'origine végétale et animale pour traiter un large éventail de plaintes.

Ces premières applications d'adsorption ont été basées sur l'intuition et non sur une étude systématique. C'est en 1773 que Scheele fait les premières observations quantitatives dans le cadre de l'adsorption, tandis que F Fontana en 1777 signalés ses expériences sur l'absorption des gaz de charbon de bois et d'argiles. Toutefois, l'application moderne d'adsorption est attribuée à Lowitz. Lowitz utilisé le charbon de bois pour la décoloration des solutions d'acide tartrique en 1788. Les prochaines études systématiques ont été publiées par Saussure en 1814. Il a conclu que tous les types de gaz peuvent être absorbés par un certain nombre de substances poreuses et ce processus est accompagné par le dégagement de chaleur.

Le terme " adsorption" fut d'abord utilisé par H. Kayser dans 1881. J.W. Mc Bain introduit un terme équivalent en 1909, c'est-à-dire " adsorption ", pour déterminer une absorption d'hydrogène par carbone beaucoup plus lent que l'adsorption. Il a proposé le terme « sorption » pour l'adsorption et l'absorption.

En 1903, Tswett fut le premier à étudier l'adsorption sélective. Il a étudié la séparation de la chlorophylle et d'autres pigments végétaux en utilisant des matériaux de silice. Cette technique proposée par Tswett a été appelée " chromatographie d'adsorption en colonne solide-liquide." Toutefois, il n'existe aucune théorie sonore permettant l'interprétation des données d'isotherme d'adsorption jusqu'en 1914. Malgré le fait que l'équation de Freundlich était utilisée, il n'y avait aucune justification théorique pour elle. C'est une équation empirique, proposée en fait par van Bemmelen en 1888. Toutefois, il est aujourd'hui connu comme l'équation de Freundlich car Freundlich assignés de grande importance pour elle et a popularisé l'utilisation. Langmuir était le

premier pour avoir introduit un concept clair de l'adsorption mono moléculaire sur des surfaces homogènes énergiquement dans 1918 et dérivée l'équation homonyme basée sur des études cinétiques.

Les premières applications pratiques de l'adsorption reposaient sur l'élimination sélective des composants individuels de leurs mélanges avec d'autres substances. Les premiers filtres pour traitement de l'eau ont été installés en Europe et aux États-Unis en 1929 et 1930, respectivement. Charbon actif a été reconnu comme un matériau efficace de purification et de séparation pour l'industrie chimique synthétique dans les années 1940. Par la fin des années 1960 et début des années 1970 ; charbon actif a été utilisé dans de nombreuses applications pour enlever un large éventail de produits chimiques de synthèse de l'eau et gaz.

I.2 Importance de l'adsorption [3].

L'adsorption se produit chaque fois qu'une surface solide est exposée à un gaz ou à un liquide : elle est définie comme l'enrichissement de matière ou l'augmentation dans la densité du liquide aux alentours d'une interface. Dans de certaines conditions, il y a augmentation appréciable dans la concentration d'un composant particulier et l'effet général dépend alors de la mesure de la région interfaciale. Pour cette raison, tous adsorbants industriels ont de grandes surfaces spécifiques (généralement, bien plus de $100m^2 g^{-1}$) et sont donc extrêmement poreux.

L'adsorption a une grande importance technologique, comme souvent insisté. Ainsi quelques adsorbants sont utilisés sur une grande échelle comme les dessiccatifs, les catalyseurs ou les soutiens de catalyseur, d'autres sont utilisés pour la séparation ou l'entreposage de gaz, la purification de liquides, a contrôlé la livraison de médicament, le contrôle de pollution ou pour la protection respiratoire. En plus, les phénomènes d'adsorption jouent un rôle essentiel dans beaucoup de réactions d'état solide et mécanismes biologiques.

Une autre raison de l'utilisation étendue de techniques d'adsorption est l'importance maintenant attachée à la caractérisation des propriétés de surface et de la texture de poudres parfaites comme les pigments, les entonnoirs et ciment. De même les mesures d'adsorption sont entreprises dans beaucoup de laboratoires théoriques et industriels sur le matériel poreux comme les glaises, la céramique et les membranes. Particulièrement l'adsorption du gaz est devenue une

des procédures le plus largement utilisées pour déterminer la région de surface et étudier soigneusement la distribution de grandeur d'une gamme diverse de poudres et de matériel poreux.

I.3 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface qui se caractérise par la concentration d'une espèce chimique (adsorbat) de sa phase de vapeur ou d'une solution sur ou à proximité de surfaces ou de pores d'un solide (adsorbant). Cet excès de surface se produit en général lorsque l'énergie attractive de substance avec la surface du solide (c'est-à-dire, le travail de l'adhésif) est supérieure à l'énergie de cohésion de la substance elle-même. L'absorption est amplifiée si le matériau solide a une surface spécifique importante [2,4].

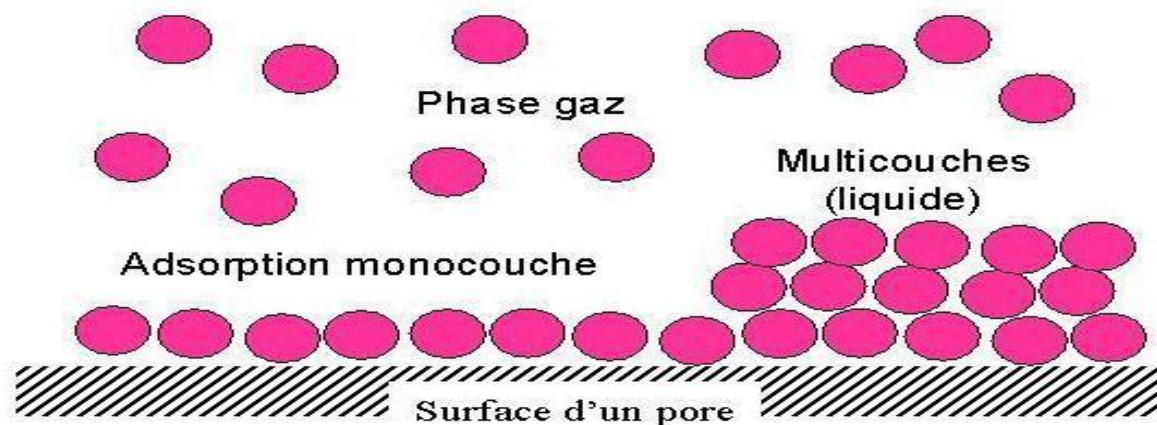


Figure I.1 : Phénomène d'adsorption

I.4 Types d'adsorption

Selon la nature des interactions moléculaires mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, deux types d'adsorption sont définis : la physisorption et la chimisorption.

L'adsorption est provoquée par les actions réciproques entre le solide et les molécules dans la phase liquide. Deux sortes de forces sont impliquées, qui donnent lieu à adsorption physique (physisorption) ou chimisorptions. Les forces de Physisorption sont les mêmes comme ceux responsables de la condensation de vapeurs et des déviations du comportement idéal du gaz, alors que les actions réciproques de chimisorptions sont essentiellement ceux responsables de la formation de liaisons chimiques covalentes. [3,4]

Les caractéristiques de distinction les plus importantes peuvent être résumées comme suit :

- a. Physisorption est un phénomène général avec un degré relativement bas de spécificité.
- b. Les molécules Chemisorbées sont reliées aux parties réactives de la surface et l'adsorption est nécessairement confinée à une monocouche. À de hautes pressions relatives, la physisorption généralement produit une multicouche.
- c. Une molécule physisorbée garde son identité et peut être récupérée par désorption à la phase liquide dans sa forme originale. En revanche, si une molécule chemisorbée subit une réaction ou une dissociation, elle perd son identité et ne peut pas être récupérée par désorption.
- d. L'énergie de la chimisorption est du même ordre de grandeur que celle du changement d'énergie dans une réaction chimique comparable. La physisorption est toujours exothermique, mais l'énergie impliquée n'est généralement pas beaucoup plus grande que celle de l'énergie de condensation des gaz.
- e. Une énergie d'activation est souvent impliquée dans la chimisorption et à basse température le système peut ne pas avoir l'énergie thermique suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Les systèmes de Physisorption atteignent généralement l'équilibre assez rapidement.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfait	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

Tableau I.1 : Différences entre l'adsorption physique et chimique [2,5]

I.5 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, de l'adsorbant et de l'adsorbat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

I.5.1 Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui augmentera son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel.

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH.

Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption.

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement :

- La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction.
- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur. [6]

➤ I.5.2 Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube : l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues. [7]

Dans une solution multi composée, la compétition de plusieurs espèces pour l'occupation par adsorption des sites actifs réduit les quantités adsorbées dans la solution donnée.

I.5.3 Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaires. [8]

I.5.4 Influence de la température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'avec une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [9].

I.5.5 Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,...) [10].

I.6 Différents types d'adsorbants

L'efficacité d'adsorption est fonction des natures de l'adsorbant et de la molécule piégée. Des modifications de la capacité d'adsorption peuvent être apportées par différents traitements chimiques ou thermiques.

En fait, on aura tout intérêt à disposer de solides possédant un large spectre d'utilisation afin de couvrir le plus grand nombre de secteurs industriels et à ne pas contraindre l'utilisateur à trop de considérations techniques préliminaires conditionnant le choix du matériel adéquat. Trois

types de support sont préférentiellement utilisés : les charbons, les gels de silice et les polymères poreux. Dans certains secteurs très spécifiques on pourra être amené à en utiliser d'autres : tamis moléculaires (zéolithes), argiles, oxydes métalliques (alumine) [11,12].

I.6.1 Charbons actifs

Les charbons actifs peuvent avoir différentes origines et donc des structures physico-chimiques variables.

Les plus employés sont obtenus par calcination de noix de coco. Leur utilisation est universelle, la désorption se faisant généralement par solvants.

- Sulfure de carbone seul pour les composés apolaires ou peu polaires (hydrocarbures saturés, benzéniques, halogénés, cétones, esters).
- Sulfure de carbone additionné de petites quantités d'alcool méthylique pour les dérivés polaires (alcool, phénols,...).

Le noir de charbon graphitisé (carbopack) obtenu à partir de noir de carbone chauffé à 3100°C sous gaz inerte, est constitué de polyèdres de 2000 à 3000 Å de côté qui sont agglomérés par des forces électrostatiques. Ces produits présentent l'avantage d'une bonne stabilité thermique, d'une structure physico-chimique définie et d'une absence de réactivité chimique avec les produits piégés.

I.6.2 Tamis moléculaires carbonés (carbisieves)

Préparés par craquage du chlorure de polyvinylique, possèdent, outre une bonne stabilité thermique, une surface spécifique importante ($\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$).

I.6.3 Gels de silice

Ils sont généralement utilisés, sous forme de granulés fins, pour le piégeage des produits polaires pour lesquels ils sont préférés au charbon. La désorption est effectuée avec l'eau ou un solvant polaire : méthanol, éthanol, etc. Ces gels sont plus délicats d'emploi du fait de leur caractère hydrophile.

I.6.4 Polymères poreux

Ces produits, d'un coût beaucoup plus élevé que les précédents, ne sont souvent utilisés que dans des cas particulièrement délicats. On effectue généralement l'analyse après désorption thermique.

I.6.5 Résines macromoléculaires

Ont des surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 m².g⁻¹ leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible).

I.6.6 Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers; bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 m².g⁻¹). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur mésoporosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs. Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc.

I.7 Isothermes d'adsorption

L'étude des interfaces gaz-solides a suscité, depuis plus d'un siècle, un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé tant par l'importance des interfaces dans la compréhension des interactions moléculaires, que par la richesse et la diversité des applications technologiques exploitant ces phénomènes (catalyse hétérogène, filtration et purification).

Les mesures expérimentales des quantités adsorbées V en fonction de la pression P à température constante T , peuvent être représentées sous la forme de courbes isothermes d'adsorption $V = f(P)$

Pour un couple adsorbat-adsorbant donné, la quantité adsorbée dépend de la température et de la pression. La forme des isothermes dépend quant à elle de la surface du solide étudié et fournit des informations sur le processus d'adsorption ; l'analyse quantitative de l'isotherme permet la détermination de l'aire spécifique c'est à dire l'aire par unité de masse du solide étudié. Pour ces raisons et parce qu'elles peuvent être mesurées directement, les isothermes d'adsorption constituent un des moyens les plus utilisés dans les études de caractérisation

Superficielle des solides.

Les solides et leurs surfaces peuvent se distinguer entre autre par leurs natures (métaux, Argiles...), leurs étendues et leurs degrés d'homogénéité. Certains solides peuvent posséder en Outre une structure poreuse, ce qui se traduit par des isothermes d'adsorption différentes. Les Formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification Établie par Brunauer, Deming et Teller en cinq catégories ; une sixième catégorie Concerne les isothermes à marches et sera abordée séparément. Les six catégories constituent la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), elles sont Représentées sur la figure I.1. [13,14].

I.7.1 Classification des isothermes

L'isotherme de type I est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité Adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivi par un palier Approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est Généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire Des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification IUPAC. Mais ces mêmes Courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans Certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour Former une couche mono moléculaire complète sur la surface du solide.

Les isothermes de type II sont de loin les plus couramment rencontrées ; elles traduisent L'adsorption sur des surfaces non poreuses. Leur étude pour de très nombreux couples adsorbat-adsorbant a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz V Adsorbée au point B (figure I.1), qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre Approximativement à l'adsorption d'une monocouche. L'adsorption multicouche commence Aux pressions plus élevées.

Les isothermes de type III sont assez rares. Elles montrent une faible adsorption aux Basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption Devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la Fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules Adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte pour sa pression saturante alors que L'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau

Sur le graphite.

Les isothermes de types IV et V ont la particularité de présenter des hystérèses qui se Manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la Désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits Diamètres appelés méso pores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement Entre 2 et 50 nm). Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une Condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir Plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat.

L'isotherme de type VI est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession De marches sur le tracé de l'isotherme.

Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées Expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs Des types I à VI [15,16].

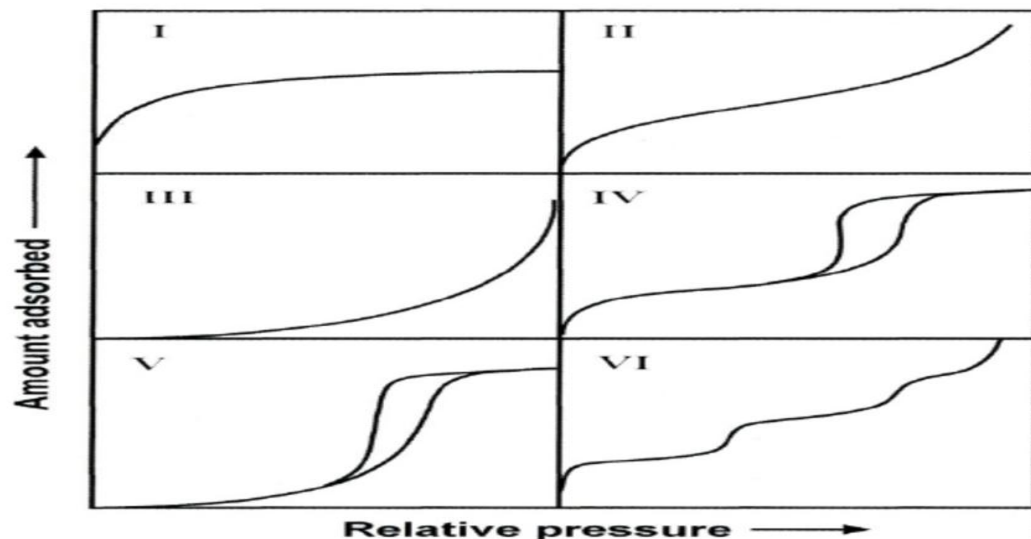


Figure I.2 : Les six types d'isothermes selon la classification IUPAC

I.7.2 Modèles des isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich, Temkin, Elovich, BET etc.... Ces modèles, notamment celui de Freundlich, s'ils prennent en compte implicitement l'hétérogénéité énergétique de la surface, ne permettent pas de l'étudier ni de connaître la nature des sites de fixation des différentes molécules [6].

I.7.2.1 Modèles à deux paramètres

I.7.2.1.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est valable pour l'adsorption monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques. Ainsi, le Langmuir représente la distribution à l'équilibre des ions métalliques entre les phases solide et liquide.

Le modèle suppose des énergies uniformes d'adsorption sur la surface et aucune transmigration d'adsorbat dans le plan de la surface. Sur la base de ces hypothèses

Langmuir a représenté l'équation donnée comme suit [17-19] :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I-1)$$

C_e : Est la concentration d'adsorbat à l'équilibre (mmol.l^{-1}) ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g^{-1}) ;

q_m : Capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant (mmol.g^{-1}), pour former une monocouche complète sur la surface.

K_L : Est la constante de Langmuir liée à la capacité d'adsorption (mmol.l^{-1}), ce qui peut être corrélé avec la variation de la surface appropriée et de la porosité de l'adsorbant qui implique qu'une grande surface spécifique et un grand volume de pores conduisent à une capacité d'adsorption plus élevée.

L'équation de Langmuir peut être transformée en cinq formes linéaires [17], elles sont représentées dans le tableau (I.2).

Tableau I.2 : Formes linéaires du modèle de Langmuir.

	Equation non Linéaire	Equation Linéaire	Tracé
Langmuir I	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$1/q_e = (1/ K_L q_{\max}) 1/C_e + 1/q_{\max}$	$1/q_e$ vs $1/C_e$
Langmuir II		$C_e/q_e = 1/ K_L q_{\max} + (1/ q_{\max}) C_e$	C_e/q_e vs C_e
Langmuir III		$q_e = q_{\max} - (1/ K_L) q_e /C_e$	q_e vs q_e/C_e
Langmuir IV		$q_e /C_e = K_L q_{\max} - K_L q_e$	q_e /C_e vs q_e
Langmuir V		$1/ C_e = (K_L q_{\max}) 1/q_e - K_L$	$1/C_e$ vs $1/q_e$

I.7.2.1.2 Modèle de Freundlich (1909)

C'est une équation semi-empirique largement utilisée. Elle donne un meilleur ajustement, particulièrement pour l'adsorption des liquides. L'adsorption est supposée se produire sur des surfaces hétérogènes, avec une distribution non-uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface. L'énergie d'adsorption est distribuée selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites décroît avec le facteur 1/n. Il n'y a pas de mobilité des molécules à la surface et pas d'interaction entre les adsorbats [20].

A l'équilibre :

$$q_e = K_F C^{1/n} \quad (I-2)$$

La forme exploitée est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e : [21,22]

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (I-3)$$

L'isotherme de Freundlich a aussi une deuxième forme linéaire, qui est la suivante :

$$K_d = \frac{1}{n} \ln K_F + \frac{(n-1)}{n} \ln q_e \quad (I-4) \quad \text{Avec : } K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

D'après Halsey (1952) [17]:
$$q_e = q_m \left(\frac{C_e}{C_0}\right)^{1/n} \quad (I-5)$$

Avec $K_F = q_m/C_0^{1/n}$, on retrouve bien l'équation de Freundlich $q_e = K_F C^{1/n}$. La forme linéaire de l'équation est :

$$\ln q_e = \ln q_m - \frac{1}{n} \ln C_0 + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I-6)$$

Pour atteindre la capacité maximale théorique d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale C_0 constante et une masse de l'adsorbant variable ; ainsi $\ln q_m$ est la valeur extrapolé de $\ln q_e$ pour $C = C_0$.

Le paramètre n est lié à l'intensité de l'adsorption et indique que l'adsorption est favorable (l'intensité de l'adsorption élevée) pour toutes les concentrations étudié si $1/n < 1$ ou $0.2 < 1/n < 0.8$.

I.7.2.1.3 Modèle de Temkin (1941)

Cette isotherme contient un facteur qui prend explicitement en compte l'adsorbant-adsorbant interactions. En ignorant la valeur extrêmement faible et élevée des concentrations, le modèle suppose que la chaleur de l'adsorption (fonction de la température) de toutes les molécules de la couche diminuerait linéairement plutôt que logarithmique avec le taux recouvrement [23]. Comme implicite dans l'équation, sa dérivation est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison (jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale) ont été effectuées en traçant la quantité adsorbée q_e contre $\ln(C_e)$ et les constantes ont été déterminées à partir de la pente et de l'interception [17,20].

Le taux de recouvrement θ est liée à la concentration dans la solution à l'équilibre C_e (mol/l) grâce à la variation de l'énergie d'adsorption ΔQ (KJ.mol⁻¹) et la constante de Temkin K_0 (L.mol⁻¹) [24]. Le modèle est donné par l'équation suivante :

$$\Theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(k_0 C_e) \quad (I-7)$$

$R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (constante des gaz parfait) et T en °K.

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en J.mol⁻¹)

K_0 : Constante de Temkin (en L.mmol⁻¹)

$$B_T = \frac{qmRT}{\Delta Q}, \quad A_T = \frac{qmRT}{\Delta Q \ln K_0}$$

La forme linéaire du modèle de Temkin est donnée sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 + \frac{RT}{\Delta Q} \ln C_e \quad (I-8)$$

Il reste à définir quelle est la valeur de q_m que l'on va introduire dans le degré de recouvrement θ . On a la possibilité de prendre la valeur de q_m déterminée à partir de l'équation de Langmuir après vérification de la validité de cette valeur par rapport aux résultats expérimentaux $q = f(C)$: q_m doit être supérieur à q_e [17].

I.7.2.1.4 Modèle d'Elovich (1962)

L'équation de ce modèle est de nature cinétique. Elle diffère de celle de Langmuir par L'évolution du recouvrement des sites d'adsorption, le nombre de sites disponibles varie Exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs Couches, à l'équilibre le modèle d'Elovich s'écrit comme suit [25,26] :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e e^{\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)} \quad (\text{I-9})$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l-1)

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹)

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mmol.g⁻¹)

K_E : Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (L.mmol⁻¹).

La forme linéaire du modèle d'Elovich est donnée sous la forme suivante :

$$\text{Ln} \frac{q_e}{C_e} = \text{Ln} K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{I-10})$$

I.7.2.1.5 Modèle de Kiselev (1958)

Ce modèle suppose une adsorption localisée à un composant avec interactions latérales spécifiques entre toutes les molécules adsorbées dans la monocouche [26,27]. L'équation du modèle isotherme de Kiselev est :

$$K_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+K_n \theta)} \quad (\text{I-11})$$

$$\text{Linéarisé en : } \frac{1}{(1-\theta)C_e} = K_1 K_n + K_1 \left(\frac{1}{\theta}\right) \quad (\text{I-12})$$

Avec :

K_1 : Constante d'équilibre relative à l'interaction adsorbat-adsorbant.

K_n : Constante d'équilibre de formation de complexes entre molécules adsorbées.

L'intérêt de ce modèle d'équilibre est d'obtenir des informations sur une éventuelle formation de complexes entre les molécules adsorbées dans le mécanisme d'adsorption [17,20].

I.7.2.1.6 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) (1947)

Dubinin-Radushkevich isotherme est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène [21, 28,29]. Le modèle a souvent monté avec succès les activités de solutés et la gamme intermédiaire de concentrations de données.

Ainsi que Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) [17] repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de recouvrement θ .

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation [24] :

$$q_e = q_m^{DR} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (I-13)$$

Avec $\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e)$,

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹) ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹) ;

q_m^{DR} : Capacité maximale d'adsorption selon D-R (mmol.g⁻¹) ;

β : Coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption (mol²/J²) ;

ε : Potentiel de Polanyi

Où R, T et C_e représentent la constante de gaz (8.314 J / mol K), la température absolue (K) et concentration d'équilibre de l'adsorbat (mg / L), respectivement. Une des caractéristiques uniques du Dubinin-Radushkevich (DRK) [29].

L'équation de D-R peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = \ln q_m^{DR} - \beta \varepsilon^2 \quad (I-14) \quad [17,22]$$

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est une parabole dans l'espace logarithmique (log q_e vs log C_e). Elle représente bien les équilibres expérimentaux dans une plage de concentrations intermédiaires [17].

L'expression de l'énergie d'adsorption E (KJ/ mol) [29] est :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (I-15)$$

E est indépendant de la température, elle dépend de la nature du couple adsorbat-adsorbant. Elle est utilisée pour estimer le type d'adsorption [17], si la valeur de E est entre 8-16 KJ/mol, Le processus d'adsorption est une chimisorption et si $E < 8$ KJ/mol, Il s'agit d'une physisorption.

I.7.2.1.7 Modèle de Fowler-Guggenheim (1965)

Fowler et Guggenheim ont étudié, par la thermodynamique statistique, l'adsorption mono moléculaire localisée. En introduisant les interactions entre molécules adsorbées [30].

L'équation de Fowler-Guggenheim est basée sur les hypothèses suivantes [26] :

- Une molécule adsorbée est liée à un site défini avec une énergie d'interaction et cette molécule peut diffuser d'un site à un autre,
- Cette énergie d'interaction est une constante indépendante du taux de recouvrement, et par conséquent du nombre et de la distribution des molécules adsorbées ;
- Les molécules adsorbées sont distribuées au hasard sur la surface, les effets de dissociation ne sont pas envisagés.
- Les molécules adsorbées sur des sites voisins les plus proches ont une énergie d'interaction égale à $2W/Z$,

Z est le nombre de coordinations latérales, c'est-à-dire le nombre de voisins les plus proches,

W > 0 si les molécules adsorbées se repoussent.

W < 0 si les molécules adsorbées s'attirent.

La relation de Fowler-Guggenheim s'exprime ainsi [26,27] :

$$K_{FG} C_e = [\theta / (1 - \theta)] \exp (2\theta W / RT) \quad (I-16)$$

K_{FG} : Constante dépendante de la température, elle est relative aux interactions adsorbant-adsorbant, exprimée en L.mmol⁻¹.

K_{FG} : $K_0 \exp (Q/RT)$ ou Q est l'énergie d'adsorption

W : Energie d'interaction (KJ.mol⁻¹)

Ce : Concentration à l'équilibre (mmol.L⁻¹)

θ : Taux de recouvrement (qe/qm)

R : Constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹)

T : Température (K)

La forme linéaire de l'équation de Fowler-Guggenheim est donnée par l'expression suivante :

$$\text{Ln} \left[\frac{C_e (1-\theta)}{\theta} \right] = -\text{ln} K_{FG} + \frac{2W\theta}{RT} \quad (I-17)$$

Si W=0, l'équation de l'isotherme devient : $K_{FG} C_e = \theta / (1-\theta)$, on retrouve alors l'isotherme de Langmuir.

I.7.2.1.8 Modèle de Hill et de Boer (1947)

Ce modèle tient compte des interactions et de la mobilité de la phase adsorbée délocalisée, il a la forme d'une équation d'état de type Van Der Waals [31].

L'équation proposée par Hill (1946) et de Boer (1953) adaptée en phase liquide [30,31] est :

$$K_1 C_e = \frac{1}{1-\theta} \exp \left[\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2}{RT} \theta \right] \quad (\text{I-18})$$

K_1 : Constante d'équilibre représentant les interactions adsorbat-adsorbant (L.mmol^{-1})

K_2 : Constante énergétique d'interaction entre molécules d'adsorbats (KJ.mol^{-1})

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l^{-1})

θ : Taux de recouvrement (q_e/q_m)

R : Constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : Température (K)

La forme linéaire du modèle de Hill et de Boer est :

$$\text{Ln} \left[\frac{C_e (1-\theta)}{\theta} \right] - \frac{\theta}{1-\theta} = - \ln K_1 - \frac{K_2 \theta}{RT} \quad (\text{I-19})$$

I.7.2.1.9 Modèle de Jovanovic (1969)

C'est un modèle simple, appliqué pour les surfaces avec énergie homogène et sans interactions latérales avec l'augmentation du taux de recouvrement et par la formation d'une monocouche [17,33].

La relation de Jovanovic s'exprime comme suit [32] :

$$q_e = q_{max}(1-e^{-KC}) \quad (\text{I-20})$$

La forme linéaire du modèle de Jovanovic est :

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K.C_e \quad (\text{I-21})$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l^{-1}) ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g^{-1}) ;

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption selon Jovanovic (mmol.g^{-1}) ;

K : Constante de Jovanovic.

I.7.2.2 Modèles à trois paramètres

La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich. Les modèles à trois paramètres ont été développés pour améliorer la simulation des isothermes d'adsorption par rapport aux modèles à deux paramètres.

I.7.2.2.1 Modèle de Redlich et Peterson

C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration.

C'est une équation empirique développée par Redlich-Peterson pour améliorer l'adaptation par l'équation de Langmuir et Freundlich [32, 34,35]. Il est largement utilisé comme étant un compromis entre le modèle de Freundlich et Langmuir, ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations [17,20].

Le modèle de Redlich et Peterson est donnée par l'équation suivante :

$$\Theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_{RP}C_e}{1+a_{RP}C_e^\beta} \text{ Avec } \beta \leq 1 \quad (\text{I-22})$$

Ce modèle peut s'écrire encore sous la forme suivante : $\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1+(a_{RP}C_e)^\beta}$ (I-23)

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹)

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹)

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir (en L.mmol⁻¹) correspondant à q_{RP} / q_m du modèle de Redlich-Peterson.

K_{RP} , a_{RP} et β paramètres de l'équation de Redlich et Peterson avec β paramètres d'hétérogénéité, compris entre 0 et 1[35].

$\beta=1$ l'équation est similaire à l'équation de Langmuir avec ($K_{RP} = K_L \cdot q_m$) et ($a_{RP} = K_L$).

$\beta = 0$, similaire à l'équation de Henry.

Lorsque le taux de recouvrement est élevé, l'équation peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante [20] :

$$q_e = \frac{K_{RP}}{a_{RP}} C_e^{1-\beta} \quad (\text{I-24})$$

D'où $\frac{K_{RP}}{a_{RP}}$ et $(1-\beta)$ représente respectivement les paramètres K_F et $1/n$ de l'équation de Freundlich.

I.7.2.2.2 Modèle de Langmuir-Freundlich

Le modèle de Langmuir-Freundlich est essentiellement l'isotherme de Freundlich avec des propriétés asymptotiques différentes, il s'approche à un maximum d'adsorption à des

concentrations très élevées en adsorbats [36,37]. Une équation mathématiquement équivalente à l'équation de Langmuir-Freundlich peut être aussi obtenue en supposant que la surface des particules de l'adsorbant est homogène, et que l'adsorption est due aux interactions adsorbants-adsorbats. La relation suivante représente ce modèle [17, 20,37] :

$$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e^\beta}{1 + K_{LF} C_e^\beta} \quad (\text{I-24})$$

Pour des interactions positives il faut que ($\beta > 1$), le modèle de Langmuir-Freundlich est équivalent à l'équation de Hill [17].

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹)

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹)

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mmol.g⁻¹)

β : Paramètre de l'hétérogénéité

K_{LF} : Constante d'équilibre de l'équation de Langmuir-Freundlich (l^β.mmol^{-β}).

I.7.2.2.3. Modèle de Sips

Le modèle de Sips pour de faibles concentrations est réduit au modèle de Freundlich. A des fortes concentrations, le modèle de Sips prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est une spécificité de l'isotherme de Langmuir. Aussi, pour $\beta = 1$, l'équation de Sips est réduite au modèle de Langmuir [38]. Le modèle de Sips est exprimé par l'équation suivante : [39]

$$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^\beta}{1 + (K_S C_e)^\beta} \quad (\text{I-25})$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.L⁻¹)

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹)

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mmol.g⁻¹)

β : Paramètre de l'équation de Sips

K_S : Constante d'équilibre d'adsorption (l^β.mmol^{-β})

I.7.2.2.4 Modèle de Fritz et Schlunder

Cette isotherme contient plus de paramètres que n'importe quelle autre isotherme, et est une isotherme empirique. En l'absence d'un modèle théorique qui pourrait tenir compte de l'hétérogénéité chimique de la surface et la prévalence simultanée d'adsorption différente

Mécanismes [40] ;

Le modèle de Fritz et Schlunder est représenté par l'équation suivante [41,42] :

$$q_e = \frac{q_m K_{FS} C_e}{1 + q_m C_e^\beta} \quad (I-26)$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mmol.g⁻¹).

β : Paramètre de l'équation de Fritz et Schlunder.

K_{FS} : Constante d'équilibre d'adsorption ((L.mmol⁻¹)).

I.7.2.2.5 Modèle de Radke et Prausnitz

Cette théorie a pour but de prédire l'adsorption multi soluté en utilisant les données pour l'adsorption d'unique soluté. Pour réduire la complexité du programme informatique, les isothermes d'unique soluté utilisé sont classiquement les modèles de Langmuir ou Freundlich [43].

Le modèle de Radke et Prausnitz est donné sous les trois formes suivantes [17, 20, 42, 44] :

$$\text{Modèle R-P 1 : } \theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_{RP1} C_e}{(1 + K_{RP1} C_e)^\beta} \quad (I-27)$$

$$\text{Modèle R-P 2 : } \theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_{RP2} C_e}{1 + K_{RP2} C_e^\beta} \quad (I-28)$$

$$\text{Modèle R-P 3 : } \theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{K_{RP3} C_e}{1 + K_{RP3} C_e^{\beta-1}} \quad (I-29)$$

Avec :

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mmol.g⁻¹).

β : Paramètre de l'équation de Radke et Prausnitz 1, 2 et 3.

K_{RP1} : Constante d'équilibre d'adsorption de R-P1 ((L.mmol⁻¹)).

K_{RP2} : Constante d'équilibre d'adsorption de R-P2 ((L.mmol⁻¹)).

K_{RP3} : Constante d'équilibre d'adsorption de R-P3 ((L.mmol⁻¹)).

I.7.2.2.6 Modèle de Tôth (1962)

Le modèle de Tôth a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse, à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. En phase liquide, il est généralement utilisé comme une adaptation du modèle de Langmuir, proche du modèle empirique de Redlich-Peterson [45].

Le modèle proposé par Tóth est une équation empirique qui décrit bien de nombreux systèmes d'adsorption, cette équation est plus adaptée pour une adsorption en monocouche.

Elle est valide pour les faibles et fortes concentrations [17].

L'équation de Tóth est donnée comme suit [45] :

$$q_e = \frac{q_m C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^\beta\right)^{1/\beta}} \quad (\text{I-30})$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mmol.g⁻¹).

β : Paramètre de l'équation de Tóth, il est caractéristique de l'hétérogénéité.

K_T : Constante d'équilibre d'adsorption ((L.mmol⁻¹)).

Si $\beta = 1$, l'équation de Tóth est réduite à l'équation de Langmuir. Si elle s'écarte de l'unité, le système est dit hétérogène [46].

I.7.2.2.7 Modèle de Khan

Le modèle isotherme de Khan est un modèle général pour l'adsorption de bi-adsorbat à partir de solutions d'équation diluées pures [20].

Ce modèle isotherme est exprimé comme suit [46].

$$Q_e = \frac{Q_{max} b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}} \quad (\text{I-31})$$

Où a_K est l'exposant de modèle d'isotherme de Khan, b_K est la constante de modèle d'isotherme de Khan, et Q_{max} est la capacité maximum d'adsorption de Khan isotherme (mmol.g⁻¹). Des méthodes non linéaires ont été appliquées par plusieurs chercheurs pour obtenir les paramètres du modèle isotherme de Khan.

I.7.2.2.8 Modèle de Jossens et Myers

Ce modèle est basé sur une distribution de l'énergie des interactions adsorbat-adsorbant sur les sites d'adsorption. Il considère que la surface de l'adsorbant est hétérogène, vis-à-vis des interactions qu'elle engage avec le soluté [17,47].

Ce modèle isotherme est exprimé comme suit [48].

$$C_e = \frac{q_e}{H} \exp(Fq_e^p) \quad (\text{I-32})$$

H, F et p : sont les paramètres de Jossens. H et F ne dépendent que de la température.

Lorsque le taux de recouvrement est faible, $\exp(Fq_e^P)$ tends vers 1 et quand la concentration du soluté (C_e) est faible, la relation précédente se transforme sous la forme linéaire suivante :

$$q_e = H C_e.$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹)

P : Est lié à la constante de distribution de l'énergie des interactions sur les sites d'adsorption.

I.7.2.3 Modèles à quatre paramètres

I.7.2.3.1 Modèle de Weber et Van Vliet

Weber et Van Vliet postulent une relation empirique avec quatre paramètres qui fournissent une excellente description des modèles de données pour une large gamme de systèmes d'adsorption [17].

Le modèle de Weber et Van Vliet est représenté par l'équation empirique suivante [49,50] :

$$C_e = P_1 q_e^{(P_2 - q_e^{P_3} + P_4)} \quad (I-33)$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l⁻¹)

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g⁻¹)

P_1, P_2, P_3 et P_4 : Paramètres de l'équation de Weber et Van Vliet.

Les paramètres isothermes P_1, P_2, P_3 et P_4 peuvent être définis par des techniques d'ajustement de courbe non linéaires multiples qui sont basées sur la minimisation de la somme des carrés des résidus.

I.7.2.3.2 Modèle de Fritz et Schluender

C'est une équation à quatre paramètres de type Langmuir-Freundlich, développée empiriquement par Fritz et Schluender, représentée par la relation suivante [51,52] :

$$q_e = \frac{AC_e^\alpha}{1+BC_e^\beta} \quad \text{Avec } \alpha \text{ et } \beta \leq 1 \quad (I-34)$$

A, B, α et β : paramètres de l'équation de Fritz et Schluender

Lorsque le taux de recouvrement est élevé, l'équation peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{A}{B} C_e^{\alpha-\beta} \quad (I-35)$$

Dans ce cas A/B et $(\alpha-\beta)$ respectivement représente les paramètres K_F et $1/n$ de l'équation de Freundlich.

Si : α et β sont égaux à 1, l'équation de Fritz et Schlunder est réduite au modèle de Langmuir avec : $(A = b q_m)$ et $(B = b)$.

I.7.2.3.3 Modèle de Baudu

Baudu a remarqué que le calcul des coefficients b et q_m de Langmuir par la mesure des tangentes à différentes concentrations à l'équilibre montre qu'ils ne sont pas des constantes dans une large gamme de concentration [53]. Leurs variations peuvent s'écrire sous la forme [20] :

$$b = b_0 C_e^X \text{ et } q_m = q_{m0} C_e^Y$$

L'équation de Langmuir est transformée de la façon suivante [53,54] :

$$q_e = \frac{q_{m0} b_0 C_e^{(1+X+Y)}}{1 + b_0 C_e^{(1+X)}} \quad \text{Avec } (1+X+Y) \text{ et } (1+X) < 1 \quad (\text{I-36})$$

q_{m0} : Capacité maximale d'adsorption (mmol.g^{-1}).

b_0 : Constante d'adsorption à l'équilibre.

X et Y paramètres de l'équation.

I.7.2.4 Modèles à cinq paramètres

Fritz et Schlunder ont proposé une expression empirique à cinq paramètres pouvant couvrir un large domaine de résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption [20].

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e^{m_1}}{1 + K_2 C_e^{m_2}} \quad \text{Avec } m_1 \text{ et } m_2 \leq 1 \quad (\text{I-37})$$

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol.l^{-1}).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g^{-1}).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mmol.g^{-1}).

K_1, K_2, m_1 et m_2 : Paramètre de l'équation de Fritz et Schlunder.

Ce modèle se rapproche du modèle de Langmuir alors que la valeur des deux exposants m_1 et m_2 égale à 1 et, pour les concentrations plus élevées d'adsorbat, il se réduit au modèle de Freundlich.

I.8 Analyse d'erreur

La détermination du meilleur modèle isotherme n'est possible grâce à l'analyse du coefficient de corrélation (R^2). Bien qu'efficace, cet indicateur est limité à la résolution de modèles isotherme qui présentent des formes linéaires (Wong et al, 2004). Donc, dans cet

ouvrage, trois fonctions d'erreur différente ont été utilisées afin de découvrir le modèle isotherme plus approprié pour représenter les données expérimentales.

La somme des carrés erreurs (SSE) (équation (9)) est le plus couramment utilisé fonction erreur. Toutefois, il a l'inconvénient de fournir des paramètres isotherme qui présentent la meilleure adaptation à la partie finale de l'isotherme. C'est en raison de l'ampleur des erreurs, ce qui provoque une augmentation de carrés des erreurs comme les augmentations de concentration adsorbat. La somme des Erreurs absolues (SAE) (équation (10)) fournit également des ajustements mieux pour des concentrations plus élevées. Cela se produit car une augmentation de la plage de concentration provoque une augmentation de l'erreur. L'erreur relative moyenne (ARE) (équation (11)) fonction tente de minimiser la distribution de l'erreur fractionnaire à travers la gamme entière de concentration. Ces analyses d'erreur ont été appliqués par Mane et coll. (2007) et Wong et al, (2004) afin de vérifier quel modèle présenté meilleur ajustement isotherme pour chitosan et riz cosse cendres colorant adsorptions [46].

$$SSE = \sum (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2 \quad (I-38)$$

$$SAE = \sum |q_{e,cal} - q_{e,exp}| \quad (I-39)$$

$$ARED = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \right| \times 100 \quad (I-40)$$

Où $q_{e,cal}$ est la concentration théorique d'adsorbat sur l'adsorbant, qui a été calculée à partir de l'un des modèles isothermes.

$q_{e,exp}$ est la concentration en phase solide adsorbée mesurée expérimentalement de l'adsorbat adsorbé sur l'adsorbant.

En outre, un autre paramètre a été utilisé pour évaluer la validité des isothermes théoriques, il s'agit du coefficient de détermination R^2 . Il est bien clair que plus les valeurs des erreurs sont faibles c'est-à-dire ARED tends vers 0%, $SSE \leq 10^{-4}$ et R^2 tend vers 1, plus le modèle décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption [17].

PARTIE CALCUL

Chapitre II

Modèle à Deux Paramètres

Introduction

Les résultats expérimentaux d'adsorption du colorant Jaune basique 28 (BYE 28) sur trois photocatalyseurs à savoir ZnO, Fe₂O₃ et TiO₂ P25 peuvent être modélisés par différents modèles basés sur des principes thermodynamiques. Ainsi différents modèles ont été testés dans le but de trouver une relation mathématique entre Q_e et C_e , dont l'intérêt est d'obtenir des informations concernant l'adsorption.

Pour décrire les isothermes d'adsorption de ce colorant, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature [55], la variation de la quantité adsorbé de notre colorant Q_e (mmole.g⁻¹) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mmole.L⁻¹) dans les mêmes conditions opératoires (de la température, de pH et la même concentration des photocatalyseurs) sont illustrés sur la figure (II.1) :

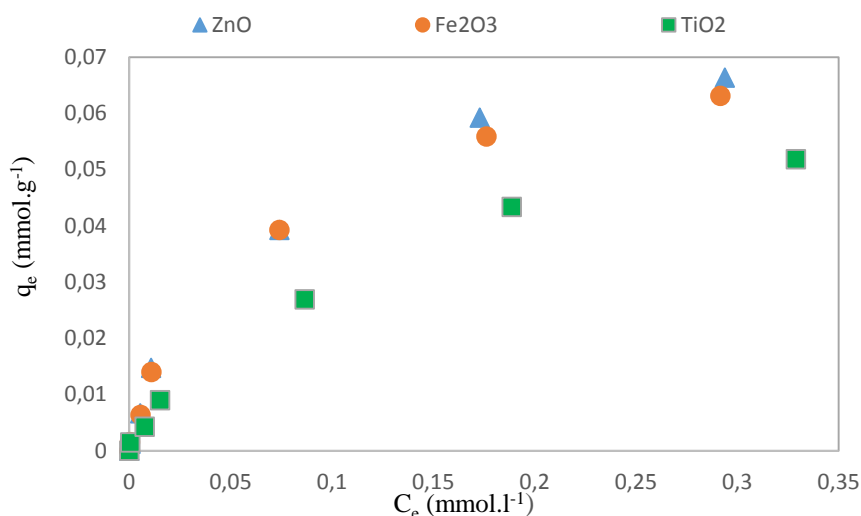


Figure II.1 : Equilibres d'adsorption isothermes du jaune basique 28 bye sur ZnO, TiO₂ et Fe₂O₃

Cette figure montre une bonne adsorption du colorant sur les trois photocatalyseurs. Néanmoins, la forme L des courbes des isothermes expérimentales montre que l'adsorption est favorisée.

Plusieurs fonctions d'erreurs sont utilisées dans la littérature pour évaluer la validité des modèles mathématiques (théoriques) d'adsorption avec les résultats expérimentaux. Dans ce contexte, on a sélectionné la somme des moindres carrés (SSE) comme fonctions d'erreur Pour l'évaluation de la modélisation des isothermes expérimentales par les différents modèles.

Divers modèles mathématiques à deux paramètres ont été testés pour modéliser les isothermes d'adsorption du Jaune basique 28 sur ZnO, Fe₂O₃ et TiO₂ P25, on peut citer les modèles de Langmuir, Freundlich, Temin, Kiselev, Elovich, Dubinin-Radushkevich, Fowler-Guggenheim, Hill et de Boer et Jovanovic.

Les résultats expérimentaux ont été évalués, premièrement, par des tracés simples des formes linéaires des équations à deux paramètres (mode linéaire) et par un programme informatique 'Excel' (mode non linéaire) avec lequel, il est possible de calculer les valeurs des paramètres d'adsorption de tous les modèles, deuxièmement, afin de vérifier la validité des modèles appliqués, il est indispensable de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre (q_e) en fonction des concentrations à l'équilibre (C_e) à partir des valeurs des paramètres obtenus par les formes linéaires puis quantifier les valeurs de l'erreur.

II.1 Équation de Langmuir

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du jaune basique 28 bye sur ZnO, Fe₂O₃ et le TiO₂ sont modélisés par l'équation de Langmuir de forme I, II et III (les formes IV et V sont identiques aux formes III et I respectivement).

II.1.1 Modèle de Langmuir I

En traçant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$, on obtient une droite de pente $1/(k_L q_{max})$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{max}$.

La modélisation des résultats expérimentaux par l'équation de Langmuir I est présentée sur la figure (II.2) et les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau (II.1)

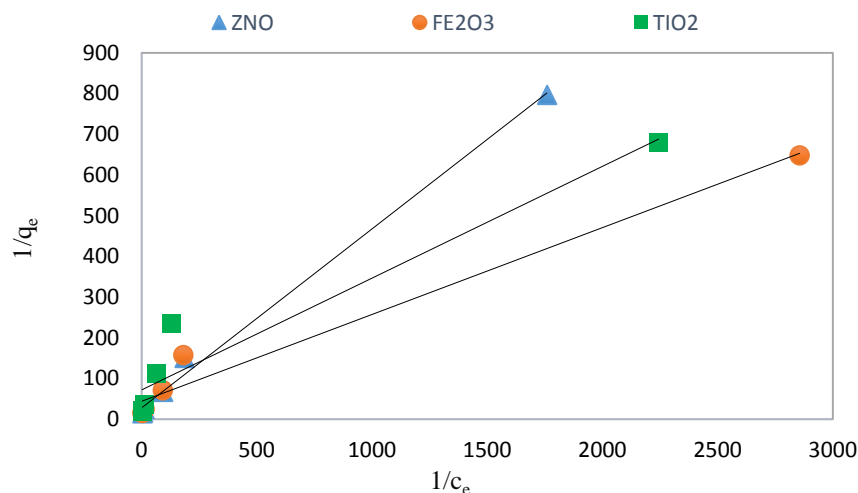


Figure II.2 : Forme Linéaire I de Langmuir

Tableau II.1 : Paramètres du modèle de Langmuir I.

	Adsorbants	Paramètres de Langmuir I			Erreur
		qm (mmol.g ⁻¹)	K _{LI} (L.mmol ⁻¹)	R ²	SSE
Régression Linéaire	ZnO	0,0360	63,1999	0.99	0,00182302
	Fe ₂ O ₃	0,0226	207,1764	0.97	0,0031676
	TiO ₂	0,0139	262,7249	0.93	0,00255313

Les résultats fournis par la première transformée linéaire du modèle de Langmuir montrent que la forme I de cette équation donne un ajustement satisfaisant des données expérimentales ($0,93 \leq R^2 \leq 0,99$).

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir avec sa forme linéaires I, la quantité adsorbée à l'équilibre est recalculé par l'équation de Langmuir en utilisant les paramètres obtenus par la forme linéaire de Langmuir de type I.

On observe bien que les résultats expérimentaux et calculés dans le cas de Langmuir I ne sont pas en bon accord figure (II.3).

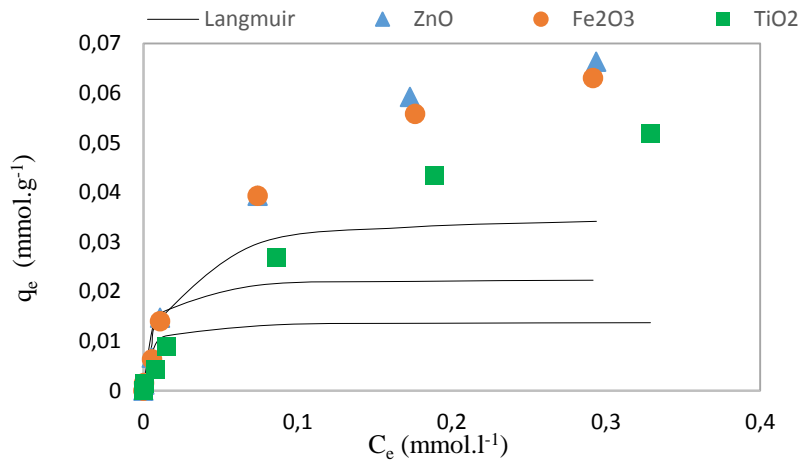


Figure II.3 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes par l'équation de Langmuir I

Malgré que, les coefficients de détermination soient satisfaisantes ($0,93 \leq R^2 \leq 0,99$), le modèle de Langmuir forme I n'est pas adapté à nos résultats expérimentaux, vu les valeurs élevées de l'erreur tableau (II.1). Il semble que cette forme linéaire I du modèle de Langmuir ne décrit pas adéquatement nos résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du jaune basique sur le TiO₂, Fe₂O₃ et ZnO.

II.1.2 Forme II du modèle de Langmuir

En traçant C_e/q_e en fonction de C_e on obtient une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/ K_L q_{\max}$

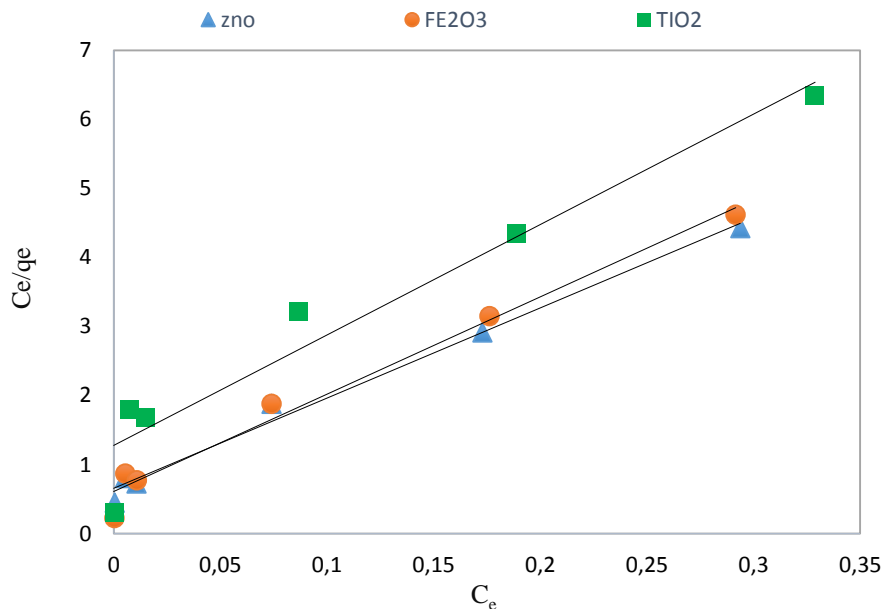


Figure II.4 : Forme linéaire II de l'équation de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du jaune basique 28 est présentée sur la figure (II.4) et les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau (II.2).

Tableau II.2 : Paramètres du modèle de Langmuir II.

	Adsorbants	Paramètres de Langmuir II			Erreur
		qm (mmol.g ⁻¹)	K _{LII} (L.mmol ⁻¹)	R ²	SSE
Régression Linéaire	ZnO	0,0765	19,9162	0,99	4,31683E-05
	Fe ₂ O ₃	0,0709	23,0607	0,98	3,67078E-05
	TiO ₂	0,0625	12,5066	0,94	3,75802E-05

Les résultats fournis par la transformée linéaire II du modèle de Langmuir montrent que les coefficients de déterminations, sont satisfaisantes ($0,94 \leq R^2 \leq 0,99$).

On a comparé les résultats expérimentaux avec celle calculé de l'isotherme de Langmuir en utilisant les paramètres obtenus par la forme linéaire de Langmuir de type II figures (II.4). On observe bien que les valeurs de l'erreur SSE sont tous faibles d'ordre 10^{-5} tableau (II.2).

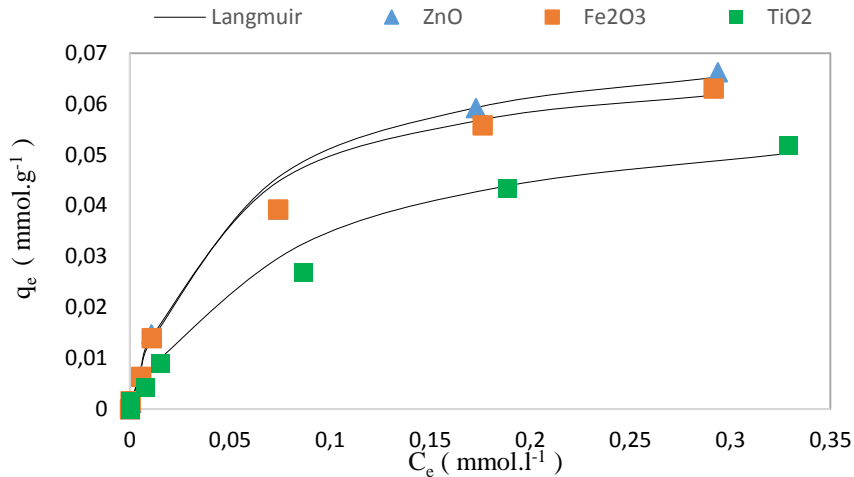


Figure II.5 : Modélisation des équilibres d'adsorptions par l'équation de Langmuir II

Les points expérimentaux et les points calculés dans le cas de Langmuir II sont en bon accord. Il semble que la forme II du modèle de Langmuir décrit adéquatement les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption ceci est montré sur la figure (II.5).

II.1.3 Forme linéaire III du modèle de Langmuir

En traçant q_e en fonction de q_e/C_e , on obtient une droite de pente $-1/K_L$ et d'ordonnée à l'origine q_m .

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du jaune basique 28 sur le TiO₂, Fe₂O₃ et ZnO est présentée sur la figure (II.6) et les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau (II.3)

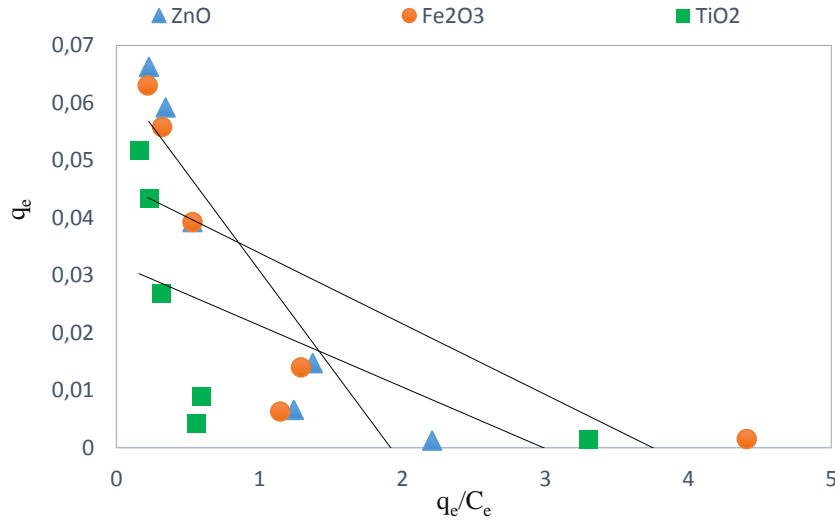


Figure II.6 : Forme linéaire III de l'équation de Langmuir

Tableau II.3 : Paramètres du modèle de Langmuir III.

	Adsorbants	Paramètres de Langmuir III			Erreur
		q_m (mmol.g ⁻¹)	K_{LIII} (L.mmol ⁻¹)	R^2	SSE
Régression Linéaire	ZnO	0,0644	29,7619	0,85	0,33132915
	Fe ₂ O ₃	0,0462	81,3008	0,54	0,00063448
	TiO ₂	0,0320	93,4579	0,37	0,000785119

Les coefficients de corrélation, rassemblés dans le tableau (II.3), sont mauvais ($R^2 \leq 0,85$). Il semble que la forme III du modèle de Langmuir ne décrit pas convenablement les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption expérimentales.

L'adaptation des résultats expérimentaux à ce modèle a été faite en utilisant la méthode de régression non linéaire par un programme informatique 'Solveur-Excel'. La procédure de calcul permet d'obtenir les valeurs des paramètres des isothermes avec une minimisation de l'erreur (SSE).

La modélisation des isothermes d'adsorption du Jaune basique 28 par l'équation de Langmuir est présentée sur la figure (II.7). Les paramètres du modèle sont consignés dans le tableau (II.5).

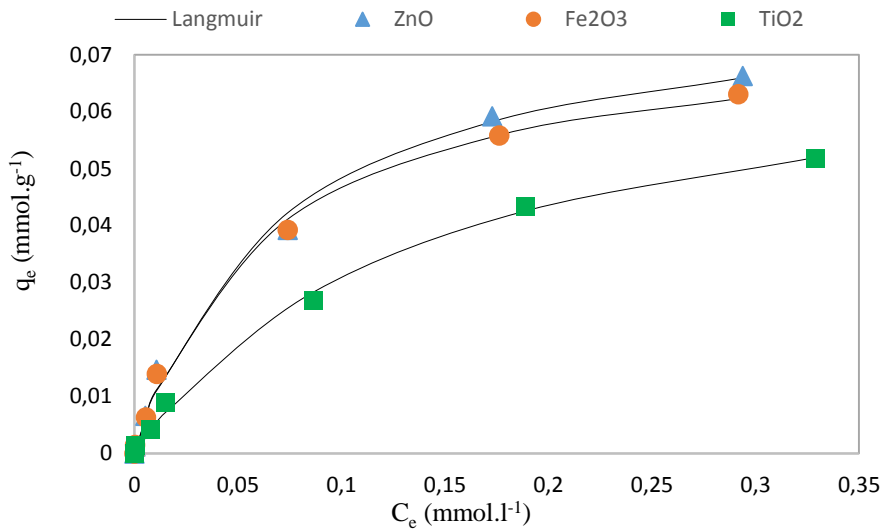


Figure II.7 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Langmuir (mode non linéaire)

Tableau II.4 : Paramètres du modèle de Langmuir.

Régression Non Linéaire	Adsorbants	Paramètres de Langmuir		Erreur
		q_m ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$)	SSE
	ZnO	0,0813	14,5892	2,4674E-05
	Fe ₂ O ₃	0,0755	16,1452	1,274E-05
	TiO ₂	0,0740	7,1787	7,3961E-06

L'application du modèle de Langmuir pour la description des isothermes d'adsorption est très bonne, vu les faibles valeurs de l'erreur obtenues ce qui indique que ce modèle est valable pour les données expérimentales des équilibres.

En outre, pour les équilibres d'adsorption isotherme décrit par l'équation du modèle de Langmuir, il convient bien d'utiliser la constante de facteur de séparation (R_L) (sans dimension)

définie comme suit :

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

D'où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbant en (mmol.l^{-1}) et K_L est la constante de Langmuir. Ce coefficient est utilisé pour évaluer la faisabilité de l'adsorption : il suppose que l'isotherme est irréversible lorsque ($R_L = 0$), favorable lorsque $0 < R_L < 1$, linéaire quand $R_L = 1$ ou défavorable pour $R_L > 1$ [56].

Dans notre cas, la valeur de R_L a été calculée pour une faible, moyenne et forte valeur de la concentration initiale (1, 50 et 150 ppm, respectivement) dans l'intervalle de concentrations étudiées.

Tableau II.5 : Valeurs de R_L

Adsorbants \ C_0 (ppm)	1	50	150
ZnO	0,967	0,372	0,165
Fe ₂ O ₃	0,964	0,349	0,152
TiO ₂	0,984	0,547	0,287

Pour les trois adsorbants étudiés, la valeur de R_L obtenue est dans l'intervalle 0,152-0,984 tableau (II.6), indiquant une adsorption favorable dans tous les cas.

II.2 Equation de Freundlich

Si la variation de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est linéaire, nous devons obtenir une droite de pente égale à $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$.

La modélisation des isothermes d'adsorption du Jaune basique 28 par la relation de Freundlich est présentée sur la figure (II.8). Les paramètres du modèle ainsi que les coefficients de détermination sont consignés dans le tableau (II.7).

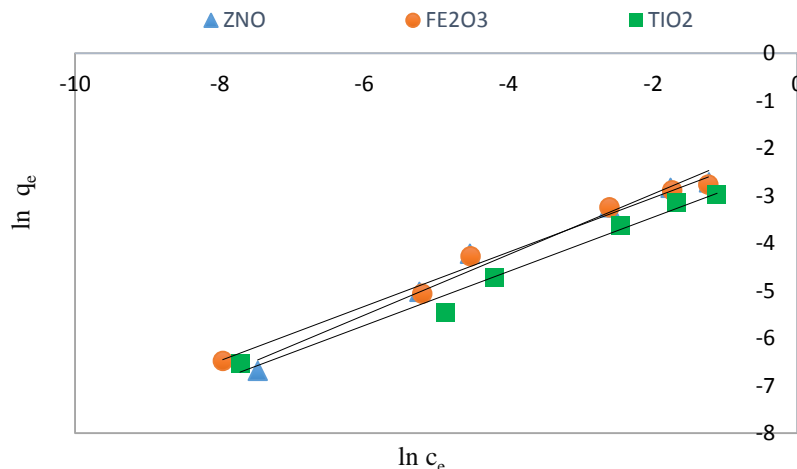


Figure II.8 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich

Tableau II.6 : Paramètres du modèle de Freundlich.

	Adsorbants	Paramètres de Freundlich			Erreur
		K_F ($\text{mmol}^{(1-n)} \text{L}^n \text{g}^{-1}$)	n	R^2	SSE
Régression linéaire	ZnO	0,1852	1,5659	0.98	0,000376948
	Fe ₂ O ₃	0,1496	1,7492	0.99	0,000157679
	TiO ₂	0,0994	1,7519	0.98	3,48257E-05
Régression Non linéaire	ZnO	0,1244	2,1398	-	6,4554E-05
	Fe ₂ O ₃	0,1168	2,1859	-	5,8261E-05
	TiO ₂	0,0995	1,8282	-	2,6011E-05

Les résultats enregistrés dans le tableau (II.7) montrent que les coefficients de détermination obtenus en appliquant l'équation de Freundlich ($0,98 \leq R^2 \leq 0,99$) sont satisfaisantes pour tous les composés et proches à ceux déterminés en utilisant la forme II de l'isotherme de Langmuir.

Le paramètre n lié à l'intensité de l'adsorption et indique que l'adsorption est favorable (l'intensité de l'adsorption est élevée). Les valeurs de n sont supérieures à 1 ($n \geq 1,56$), cela signifie que l'adsorption du Jaune basique est favorable indiquant une bonne adsorption avec la formation des liaisons fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La valeur de K_F indique une capacité d'adsorption élevée, comme il est remarqué pour ZnO et Fe₂O₃ qui ont une capacité d'adsorption élevée par rapport au TiO₂.

Afin de vérifier la validité du modèle de Freundlich, il est indispensable de recalculer les quantités adsorbées q_e en utilisant les paramètres obtenus par la forme linéaire de Freundlich ceci montre que même si les coefficients de détermination soient satisfaisantes pour tous les adsorbants les valeurs de l'erreur SSE sont élevées (supérieur à 10^{-4}) à l'exception de celle du TiO_2 ou la valeur de l'erreur est plus faible (inférieur à 10^{-4}) mis en évidence par une divergence entre les valeurs expérimentales et calculées qui sont plus prononcée pour les fortes concentrations.

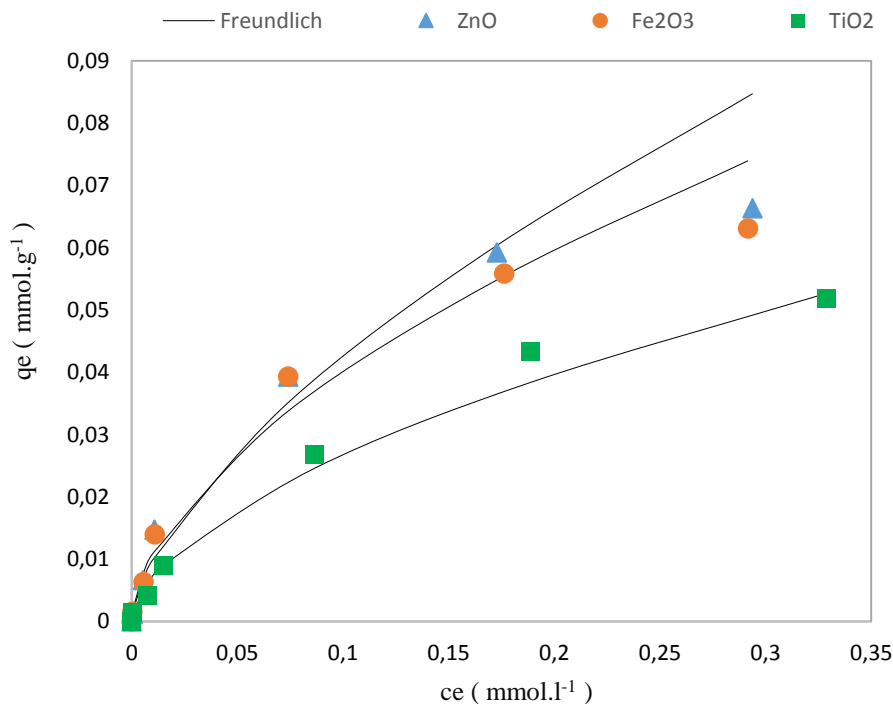


Figure II.9 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Freundlich (mode linéaire)

On voit que les résultats expérimentaux et les isothermes modélisées par l'équation de Freundlich représentés dans la figure (II.9) ne sont pas en bon accord dans le cas du ZnO et Fe_2O_3 . En revanche, l'équation de Freundlich s'adapte bien avec les données expérimentales du TiO_2 P25.

L'adaptation des résultats expérimentaux à ce modèle a été faite en utilisant la méthode de régression non linéaire par un programme informatique 'Solveur-Excel'. La procédure de calcul

permet d'obtenir les valeurs des paramètres des isothermes avec une minimisation de l'erreur (SSE).

La modélisation des isothermes d'adsorption du Jaune basique 28 par l'équation de Freundlich est présentée sur la figure (II.10). Les paramètres du modèle sont consignés dans le tableau (II.7).

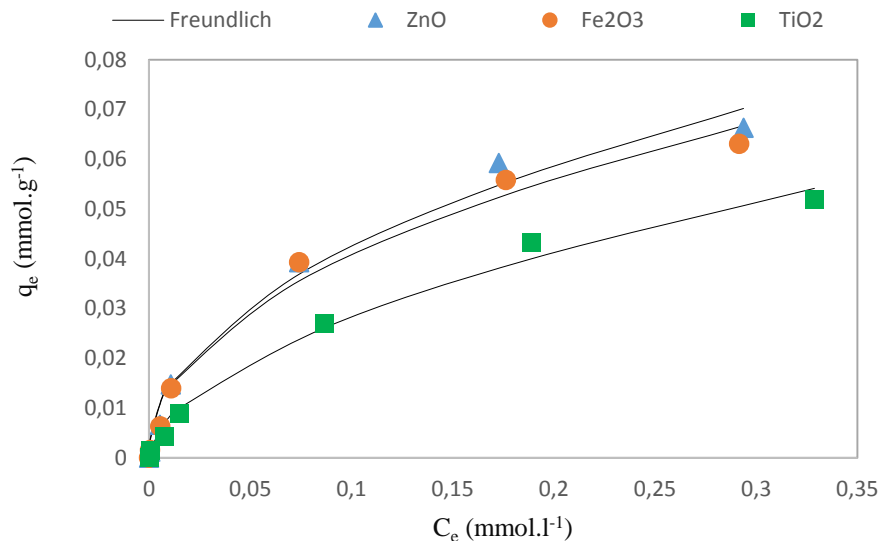


Figure II.10 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich (mode non linéaire)

C'est claire qu'il y'a un bon accord entre les valeurs expérimentales et prévues, vu les faibles valeurs d'erreurs ($< \text{à } 10^{-4}$) ce qui suggère que la modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich (mode non linéaire) est valable pour les isothermes d'adsorption expérimentales.

II.3 Modèle de Temkin

Si l'adsorption obéit à l'équation de Temkin, en portant θ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $(RT/\Delta Q)$ est d'ordonnée à l'origine $((RT/\Delta Q).\ln K_0)$.

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Temkin sont présentés sur la figure (II.11). La capacité maximale d'adsorption utilisée pour calculer le taux de recouvrement est celle obtenue à partir de la forme II du modèle de Langmuir II après

vérification de la validité de cette valeur par rapport aux résultats expérimentaux. Les paramètres du modèle de Temkin et les coefficients de détermination sont consignés dans le tableau (II.8).

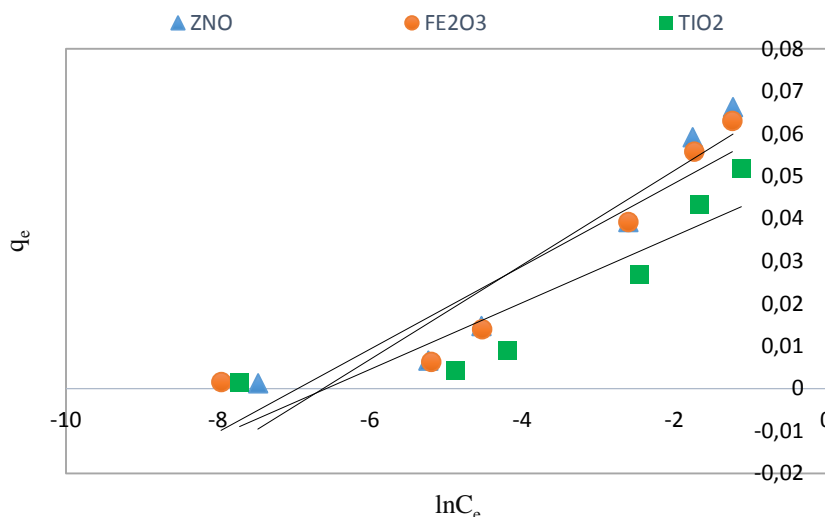


Figure II.11 : Forme linéaire de l'isotherme de Temkin

Tableau II.7 : Paramètres du modèle de Temkin.

	Adsorbants	Paramètres de Temkin			Erreur
		K_T (L.mol ⁻¹)	ΔQ (KJ.mol ⁻¹)	R^2	SSE
Régression linéaire	ZnO	751,1622	17,0763	0.91	0,000359868
	Fe ₂ O ₃	1010,6686	17,9338	0.88	0,00042733
	TiO ₂	746,4918	19,8573	0.82	0,00042024
Régression Non linéaire	ZnO	746,6527	39,2068	-	0,000359855
	Fe ₂ O ₃	1043,2481	29,9039	-	0,000427084
	TiO ₂	717,1564	19,3205	-	0,000419958

Les résultats fournis par le modèle de Temkin montrent que les coefficients de détermination obtenus ne sont pas bons ($R^2 \leq 0.91$), ce qui confirme que la linéarisation n'est pas de bonne qualité.

Afin de vérifier la validité du modèle de Temkin il est nécessaire de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre q_e en utilisant les paramètres obtenus par linéarisation figure (II.11).

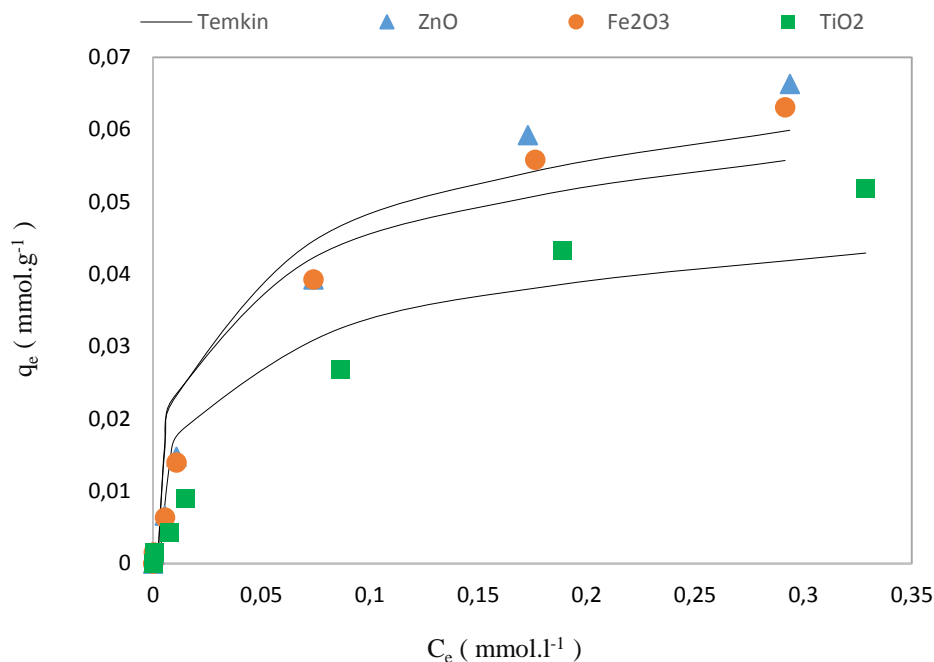


Figure II.12 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Temkin (mode linéaire)

D'après les valeurs du tableau (II.8), on voit bien que les valeurs de l'erreur ne sont pas bonnes ($3,5.10^{-4} \leq SSE \leq 4,2.10^{-4}$) mis en évidence par une divergence entre les valeurs expérimentales et calculées, figure (II.12).

Afin de valider le modèle de Temkin, on a recalculé les quantités adsorbées à l'équilibre q_e en utilisant les paramètres obtenus par régression non linéaire par un programme informatique 'Solveur', basée sur la minimisation de l'erreur SSE, tableau (II.9).

Les résultats expérimentaux et les isothermes modélisées par l'équation de Temkin sont représentés dans la figure (II.13) qui montre l'inadaptation du modèle de Temkin avec nos résultats expérimentaux.

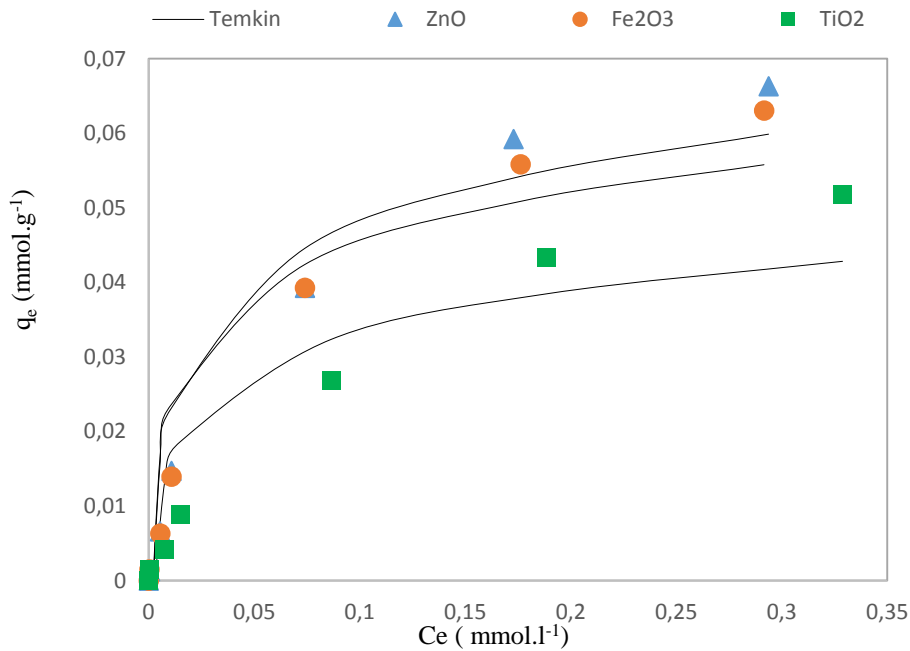


Figure II.13 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Temkin (mode non linéaire)

II.4 Modèle d'Elovich

La capacité maximale d'adsorption d'Elovich ainsi que la constante d'équilibre peuvent être calculé à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine en traçant $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de q_e .

La figure (II .14) représente les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation d'Elovich. Les paramètres du modèle d'Elovich ainsi que les coefficients de détermination sont regroupés dans le tableau (II.9).

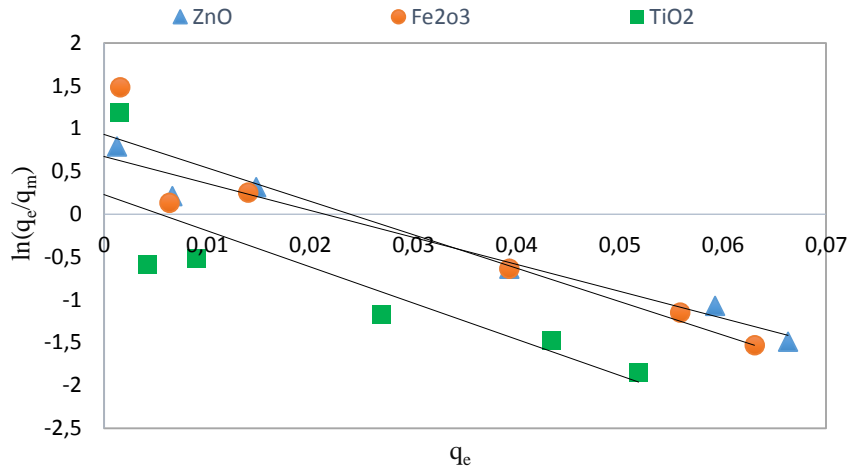


Figure II.14 : Forme linéaire de l'isotherme d'Elovich

Tableau 1.8 : Paramètres du modèle d'Elovich.

	Adsorbants	Paramètres d'Elovich			Erreur
		q_m (mmol.g ⁻¹)	K_E (l.mmol ⁻¹)	R^2	SSE
Régression linéaire	ZnO	0,0317	61,7663	0,97	0,09269096
	Fe ₂ O ₃	0,0256	99,0665	0,88	0,00035569
	TiO ₂	0,0237	53,0200	0,70	0,00265628
Régression Non linéaire	ZnO	0,0255	0,0081	-	0,00073321
	Fe ₂ O ₃	0,0238	0,0076	-	0,00023221
	TiO ₂	0,0300	0,0334	-	0,0004

Les résultats fournis par le modèle d'Elovich, regroupés dans le tableau (II.9) montrent que les coefficients de détermination obtenus sont assez bons ($0,70 \leq R^2 \leq 0,97$), et afin de vérifier la validité du modèle d'Elovich, il est utile de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre q_e en utilisant les paramètres obtenus par linéarisation figure (II.14).

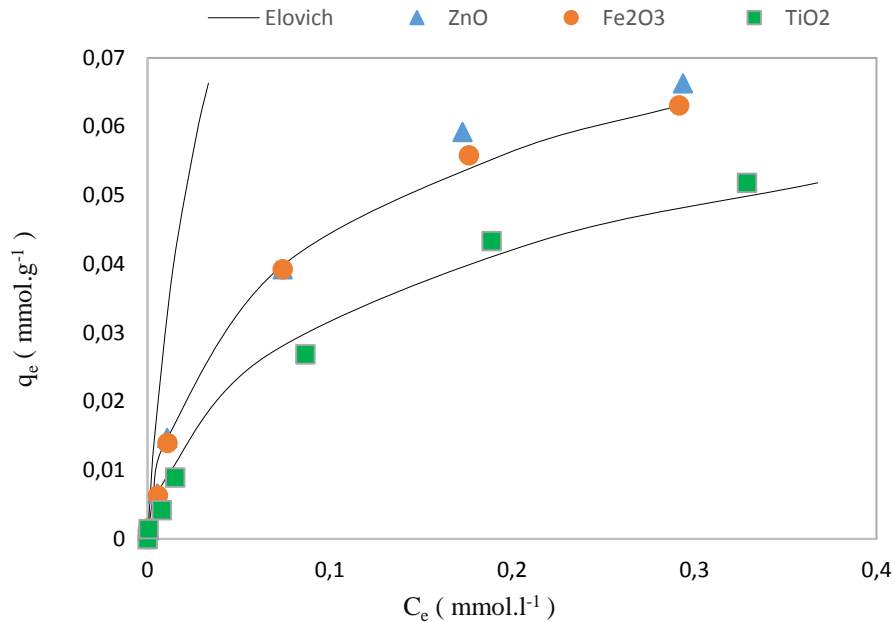


Figure II.15 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation d'Elovich (mode linéaire)

D'après les valeurs du tableau (II.9), on voit bien que l'erreur est élevée dans le cas de ZnO et légèrement élevée pour le TiO₂, alors qu'elle est très faible dans le cas de Fe₂O₃ ($9,2.10^{-2} \leq SSE \leq 3,5.10^{-4}$) mis en évidence par une bonne correspondance et un grand écart entre les résultats expérimentaux et calculés pour le Fe₂O₃, TiO₂ et ZnO, respectivement, malgré l'obtention d'un bon coefficient de détermination (0.97) dans le cas de ZnO, figure (II.15).

Ce modèle est adapté à nos résultats expérimentaux, à l'exception, bien sûr, de l'oxyde de zinc, ces conclusions sont confirmées en recalculant les concentrations à l'équilibre en utilisant les valeurs des paramètres obtenus par une régression non linéaire basée sur une minimisation de l'erreur tableau (II.9) et en les comparant à celles obtenues expérimentalement figures (II.16).

Cette équation représente assez bien nos résultats expérimentaux. En mode de régression non linéaire la modélisation des résultats expérimentaux est meilleur que celle obtenue par le mode de régression linéaire, vu les valeurs de l'erreur du mode linéaire un peu élevées par rapport à ceux du mode non linéaire.

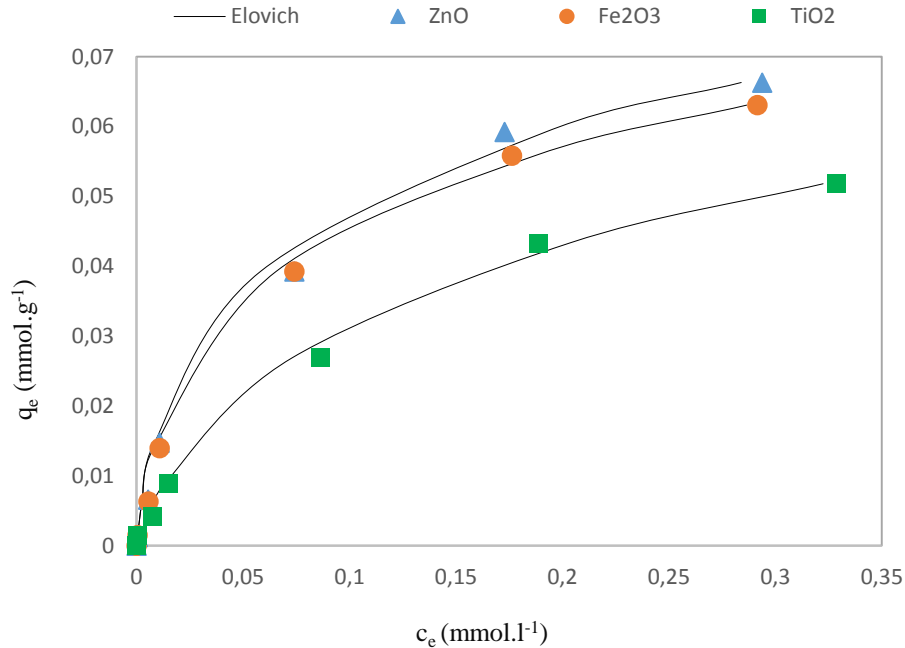


Figure II.16 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation d'Elovich (mode non linéaire)

II.5 Modèle de Fowler-Guggenheim

Le tracé a été effectué en introduisant la valeur de q_m définie précédemment (Langmuir II), dans l'expression de θ , il est important de noter que l'isotherme de Fowler-Guggenheim est applicable pour les taux de recouvrement supérieur à 0,6 ($\theta > 0,6$).

En portant $\ln \left[\frac{c_e(1-\theta)}{\theta} \right]$ en fonction de θ , on obtient une droite de pente $\frac{2w}{RT}$ et d'ordonnée à l'origine $-\ln K_{FG}$.

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Fowler Guggenheim sont présentés sur la figure (II.17). Les constantes du modèle ainsi que les coefficients de détermination sont regroupés dans le tableau (II.10)

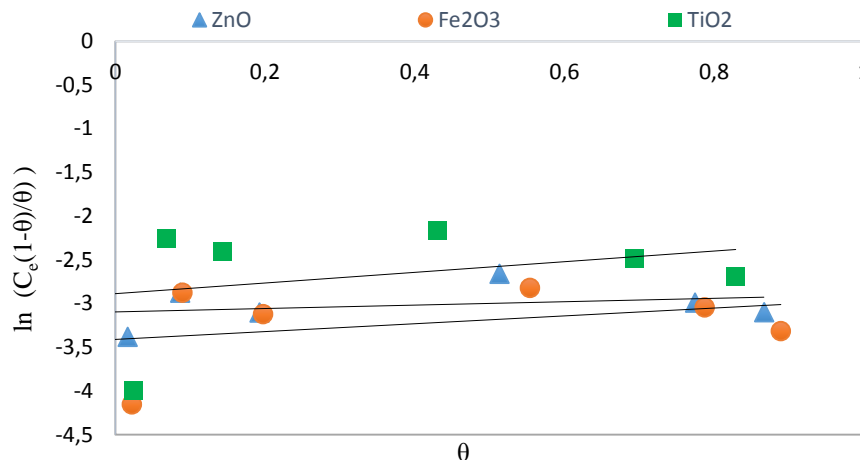


Figure II.17 : Forme linéaire de l'isotherme de Fowler-Guggenheim

Tableau II.9 : Paramètres du modèle de Fowler-Guggenheim

	Adsorbants	Paramètres de Fowler-Guggenheim			Erreur
		K_{FG}	W	R^2	SSE
Régression linéaire	ZnO	22,0718	236,9798	0,08	0,00342845
	Fe ₂ O ₃	30,2229	552,6224	0,11	0,0110582
	TiO ₂	17,9125	17,9125	0,09	0,01491723
Régression Non linéaire	ZnO	14,5158	1,0611	-	0,00018251
	Fe ₂ O ₃	14,8351	230,5795	-	2,5959E-05
	TiO ₂	7,6304	15,0709	-	0,00014225

Les résultats présentés dans le tableau (II.10) montrent que les données d'adsorption ne peuvent pas être décrites convenablement par le modèle de Fowler-Guggenheim du fait que les coefficients de détermination ne sont pas acceptables ($R^2 \leq 0,11$) ce qui justifie la mauvaise qualité de la linéarisation.

Afin de vérifier la validité du modèle, il est utile de recalculer les concentrations à l'équilibre en utilisant les paramètres obtenus par linéarisation figure (II.18).

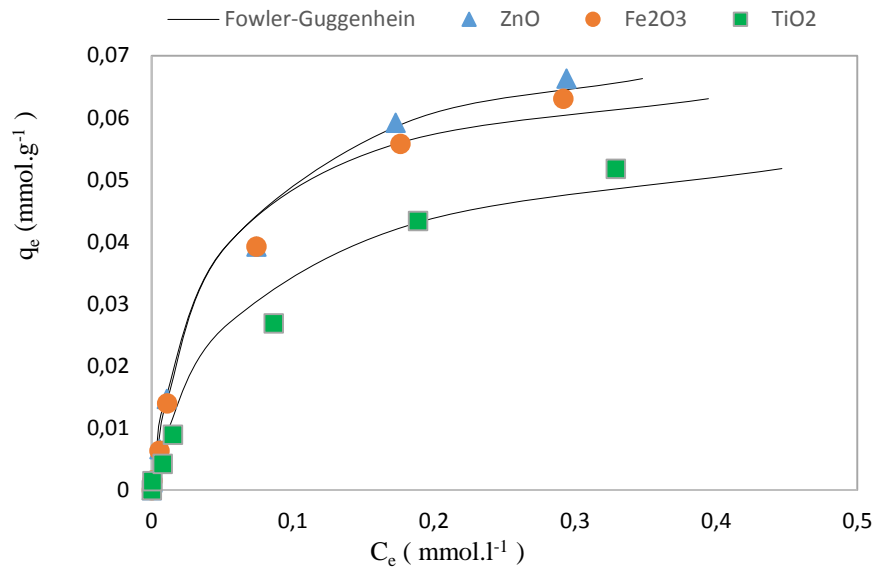


Figure II.18 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Fowler guggenheim (mode linéaire)

D'après les valeurs du tableau (II.10), on voit bien que les valeurs de l'erreur sont élevées ($0,003 \leq SSE \leq 0,01$) mis en évidence par une divergence entre les résultats expérimentaux et calculés figure (II.18).

Les résultats expérimentaux représentés par le modèle de Fowler Guggenheim avec sa forme non linéaire sont présentés sur la figure (1.19).

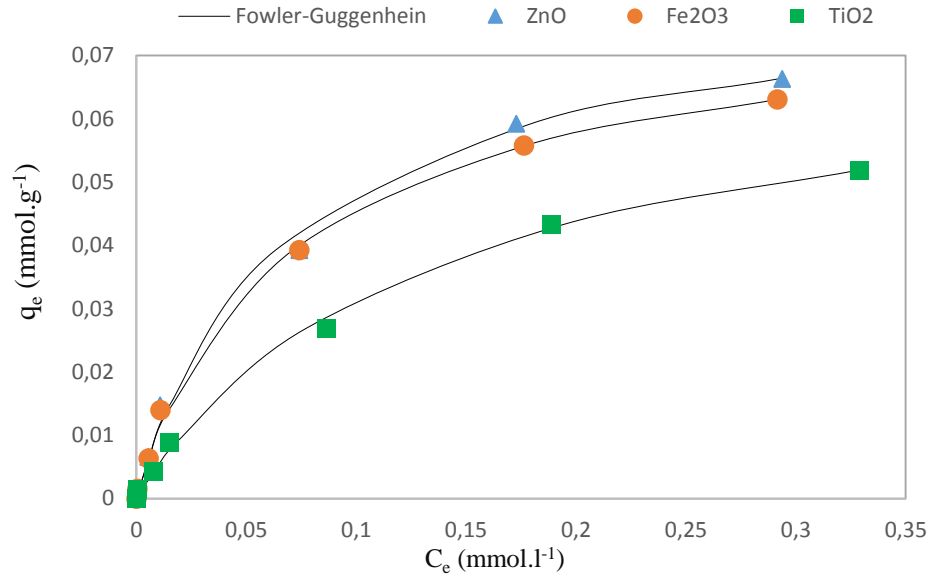


Figure II.19 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Fowler-Guggenheim (mode non linéaire)

Les résultats recalculés par le modèle de Fowler-Guggenheim à partir des paramètres obtenus par une régression non linéaire, tableau (II.10), montrent que les valeurs de l'erreur sont très faibles et celle de Fe₂O₃ a montré la valeur la plus faible mis en évidence par une bonne correspondance entre les points expérimentaux et calculés, ce qui indique que ce modèle, en mode de régression non linéaire, est bien adapter à nos résultats expérimentaux.

En mode de régression non linéaire, l'énergie d'interaction est positive pour tous les adsorbants, tableau (II.10), cela indique que les molécules du colorant Jaune basique 28 se repoussent à la surface des trois solides.

II.6 Modèle de Kiselev

En portant $\frac{1}{(1-\theta)C_e}$ en fonction de $\left(\frac{1}{\theta}\right)$, on obtient une droite de pente K_1 et d'ordonnée

à l'origine $K_1 K_n$

Les résultats de la modélisation des données expérimentales par l'isotherme de Kiselev sont présentés sur la figure (II-20), et les paramètres du modèle sont consignés dans le tableau (II-11). Il est important de noter que l'isotherme de Kiselev est applicable pour des valeurs de $\theta \geq 0,057$ [56].

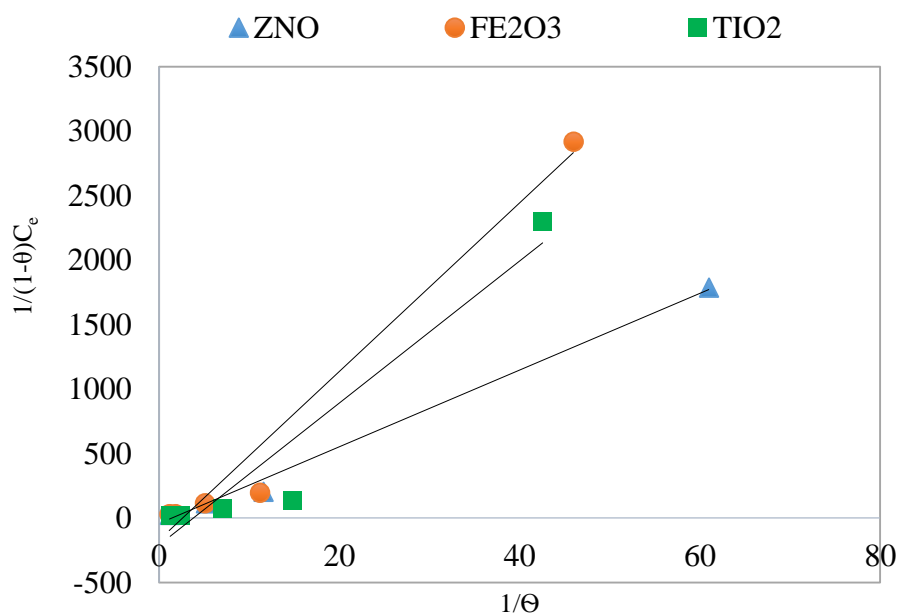


Figure II.20 : Forme linéaire de l'isotherme de Kiselev

Tableau II.10 : Paramètres du modèle de Kiselev.

	Adsorbants	Paramètres de Kiselev			Erreur
		K_1 (L.mol ⁻¹)	K_n (KJ.mol ⁻¹)	R^2	SSE
Régression Linéaire	ZnO	29,765	-1,4367	0,99	2,8429043
	Fe ₂ O ₃	65,387	-2,6115	0,97	0,21415315
	TiO ₂	55,047	-3,7624	0,93	0,19495979
Régression Non linéaire	ZnO	12,7490	0,2309	-	0,0001613
	Fe ₂ O ₃	11,4226	0,6044	-	8,9614E-05
	TiO ₂	6,4995	0,6287	-	0,00010165

Les résultats présentés dans le tableau (II.11) montrent que les coefficients de détermination sont bonnes ($0,93 \leq R^2 \leq 0,99$), la constante d'équilibre de formation de complexe entre les molécules adsorbées (k_n) est négative, ce qui est surprenant parce qu'elle est une constante

d'équilibre (une constante d'association) et elle devrait être toujours positive. Le fait qu'elle soit négative indique qu'il n'y a pas de formation de complexe entre les molécules adsorbées.

Afin de vérifier la validité du modèle, il est nécessaire de recalculer les concentrations à l'équilibre en utilisant les paramètres obtenus par linéarisation (figure II.20).

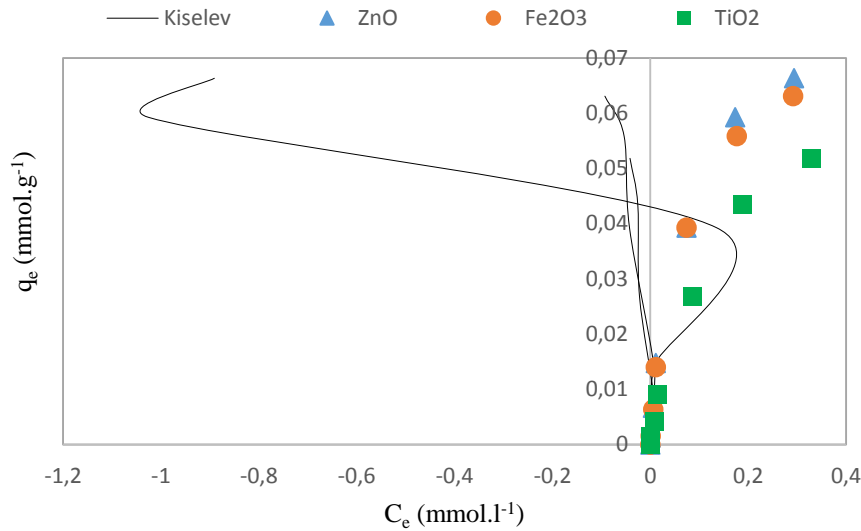


Figure II.21: Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Kiselev (mode linéaire)

Les valeurs de l'erreur sont très élevées ($0,1 \leq \text{SSE} \leq 2,8$) il ressort de cette observation que l'équation de Kiselev ne peut être appliquée pour décrire les isothermes d'adsorption du jaune basique 28 sur le TiO₂, Fe₂O₃ et ZnO par une régression linéaire figure (II.21).

Les résultats expérimentaux représentés par le modèle de Kiselev avec sa forme non linéaire sont présentés sur la figure (1.22).

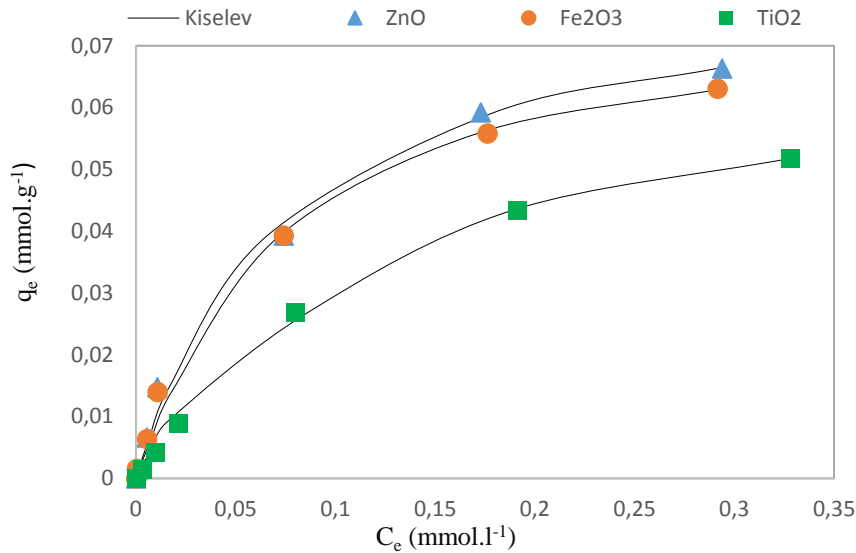


Figure II.22 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Kiselev (mode non linéaire)

En mode de régression non linéaire l'équation de Kiselev représente bien les résultats expérimentaux par rapport au mode de régression linéaire. Ces conclusions sont confirmées en recalculant les concentrations à l'équilibre en utilisant les paramètres obtenus par régression non linéaire, tableau (II.11) et en les comparant à celles obtenues expérimentalement figures (II.22).

La constante d'équilibre de formation des complexes entre l'adsorbant et l'adsorbant K_n , est positive, elle indique qu'il y'a de formation de complexes entre adsorbats-adsorbants.

II.7 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

En portant $\ln q_e$ en fonction de ε^2 on obtient des droites de pente $-\beta$ est l'ordonné à l'origine $\ln q_m^{DR}$. Les résultats expérimentaux des équilibres d'adsorption sont représentés dans la figure (II.23). Les paramètres du modèle ainsi que les coefficients de détermination sont regroupés dans le Tableau (II.12).

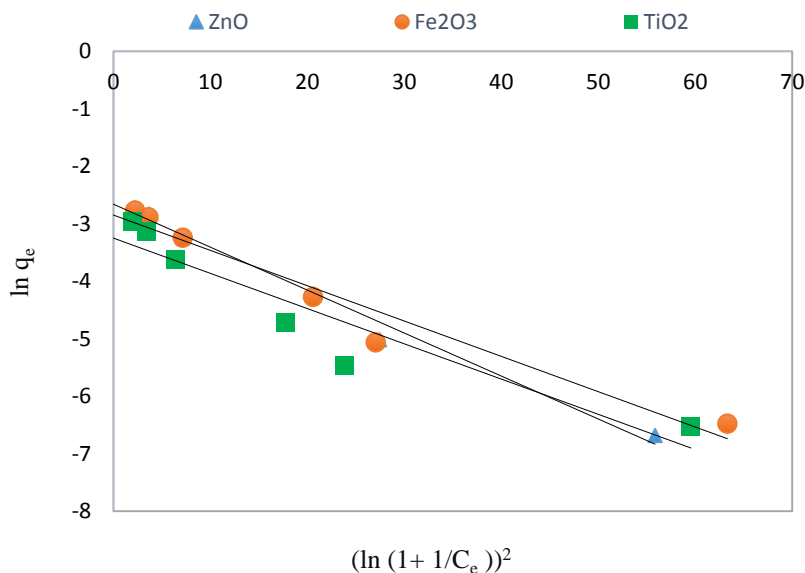


Figure II.23 : Forme linéaire de l'isotherme de Dubinin Rudshkevich

Tableau II.11 : Paramètres du modèle Dubinin-Radushkevich (D-R)

	Adsorbants	Paramètres de Dubinin-Radushkevich				Erreur
		q_m (mmol/g)	β (kJ/mol)	E (J/mol)	R^2	SSE
Régression linéaire	ZnO	0,0700	1,2169E-08	6409,8960	0,99	9,21134E-05
	Fe ₂ O ₃	0,0581	1,0019E-08	7064,3747	0,95	0,000270495
	TiO ₂	0,0388	1,0003E-08	7070,1251	0,89	0,000482089
Régression Non linéaire	ZnO	0,079	1,4E-08	5976,1430	-	1,81787E-05
	Fe ₂ O ₃	0,071	1,3E-08	6201,7367	-	2,486E-05
	TiO ₂	0,02	1E-08	7071,06781	-	0,05936333

Les résultats obtenus, fournis par l'équation de Dubinin et Radushkevich indique que les coefficients de détermination obtenus sont bons et afin de vérifier la validité de ce modèle, il est intéressant de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre en utilisant les paramètres obtenus par linéarisation figure (II.23).

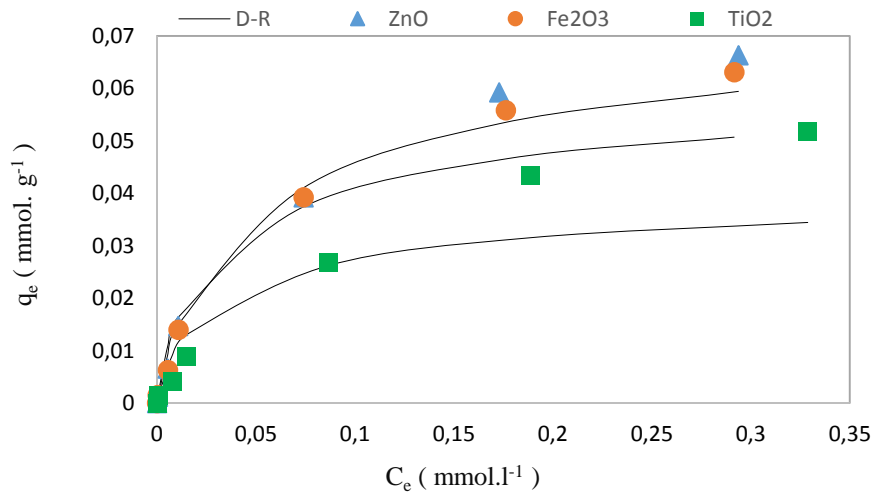


Figure II.24 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Dubinin Rudshkevich (mode linéaire)

D'après les valeurs du tableau (II-12), on voit bien que les valeurs de l'erreur sont élevées à l'exception de celle du ZnO mis en évidence par un écart entre les valeurs expérimentales et calculées figure (II.24), donc, l'équation de Dubinin et Radushkevich en mode linéaire ne représente pas bien les résultats expérimentaux.

Ces conclusions sont confirmées en recalculant les concentrations à l'équilibre en utilisant les paramètres obtenus par minimisation de l'erreur tableau (II.12) et en les comparants à celles obtenues expérimentalement figures (II.25).

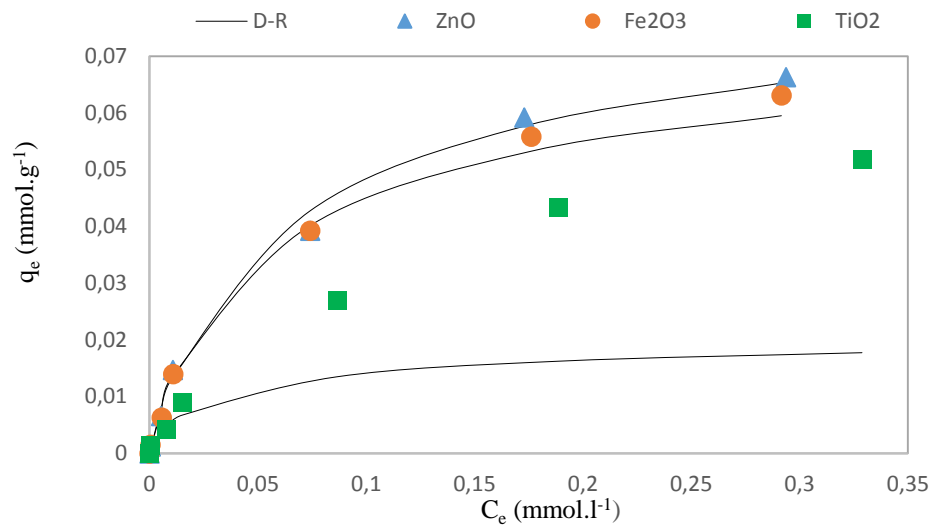


Figure II.25 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de dubinin-Rudshkevich (mode non linéaire)

En mode de régression non linéaire, les faibles valeurs de l'erreur affichées dans le tableau (II.12) indiquent que ce modèle représente bien les isothermes expérimentales, contrairement au cas du TiO₂ où la valeur de l'erreur est très grande (0.059) et cela mis en évidence entre les points expérimentaux et calculés par une bonne correspondance dans le cas de ZnO et de Fe₂O₃ et par un grand écart dans le cas de TiO₂.

Dans notre étude $E < 8$ KJ/mol donc il s'agit bien d'une physisorption tableau (II.12).

II.8 Modèle de Hill et de Boer

En portant $\ln\left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta}\right] - \frac{\theta}{1-\theta}$ en fonction de θ , on obtient une droite de pente $\frac{K_2}{RT}$ et d'ordonnée à l'origine $-\ln K_1$.

Les résultats de la modélisation des données expérimentales par l'isotherme de Hill et de Boer sont présentés sur la figure (II.26), et les paramètres du modèle sont consignés dans le tableau (II.13).

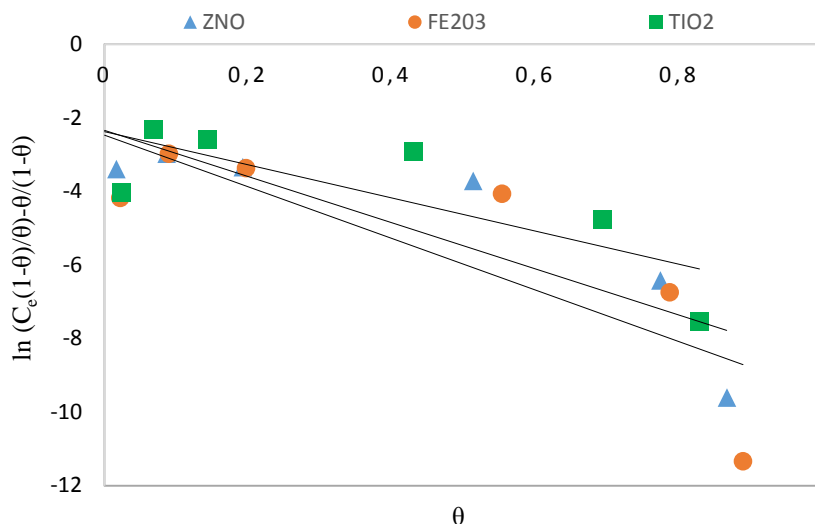


Figure II.26 : Forme linéaire de l'isotherme de Hill et Boer

Tableau II.12 : Paramètres du modèle Hill et de boer.

	Adsorbants	Paramètres de Hill et Boer			Erreur
		K ₁ (l.mmol ⁻¹)	K ₂ (KJ.mol ⁻¹)	R ²	SSE
Régression Linéaire	ZnO	5,2132	18078,5951	0,79	1,44982144
	Fe ₂ O ₃	5,6689	20008,376	0,73	8,89548025
	TiO ₂	5,4865	13818,1623	0,66	0,60646945
Régression Non linéaire	ZnO	7,2122	5167,1142	-	0,00018358
	Fe ₂ O ₃	9,7124	1988,9531	-	3,8062E-05
	TiO ₂	4,3602	4298,4405	-	0,00011734

Les résultats présentés dans le tableau (II-13) montrent que les coefficients de détermination ne sont pas bons ($R^2 \leq 0,78$).

Dans l'intention d'éprouver la conformité du modèle, il est avantageux de recalculer les concentrations à l'équilibre en utilisant les paramètres obtenus par linéarisation figure (II.26). D'après les valeurs du tableau (II.13), on distingue que les valeurs de l'erreur sont très élevées ($0,606 \leq SSE \leq 8,895$), l'inadaptation du modèle avec nos résultats expérimentaux est confirmés par l'écart entre les résultats expérimentaux et calculés figure (II-27)

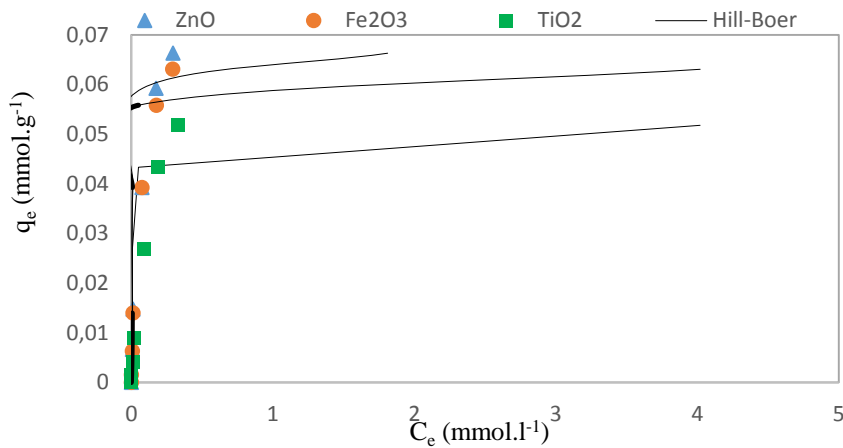
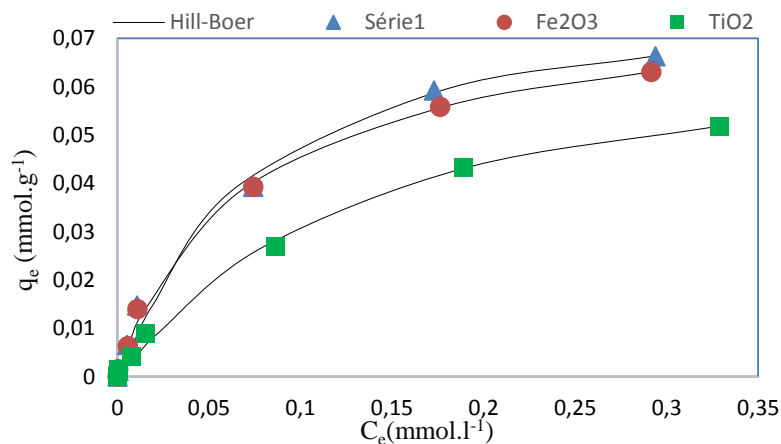


Figure II.27 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Hill-Boer (mode linéaire)

Dans le but de certifier le modèle de Hill-Boer, on a recalculé les concentrations à l'équilibre en exploitant les paramètres obtenus par minimisation d'erreur SSE tableau (II.13).

Les résultats expérimentaux et les isothermes modélisées par l'équation de Hill-Boer sont représentés dans la figure (II.28).



II.28: Modélisation des isotherme d'adsorption par l'équation de Hill et Boer (mode non linéaire)

II.9 Modèle de Jovanovic

En portant $\ln q_e$ en fonction de C_e , on obtient une droite de pente $-K_J$ et d'ordonnée à l'origine $\ln q_{max}$.

Les résultats de la modélisation des données expérimentales par l'isotherme de Jovanovic sont présentés sur la figure (II.29), et les paramètres du modèle sont consignés dans le tableau (II.14).

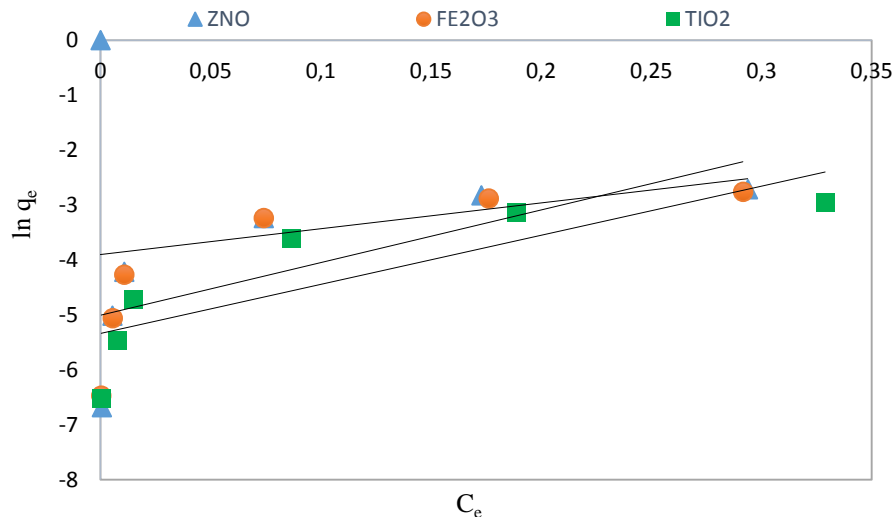


Figure II.29 : Forme linéaire de l'isotherme de Jovanovic

Tableau II.13 : Paramètres du modèle Jovanovic.

	Adsorbants	Paramètres de Jovanovic			Erreur
		q _{max} (mmol/g)	K _J (KJ.mol ⁻¹)	R ²	SSE
Régression Linéaire	ZnO	0,0065	-9,8864	0,58	0,0080506
	Fe ₂ O ₃	0,0067	-9,5851	0,60	0,007266
	TiO ₂	0,0048	-8,9321	0,68	0,0044663
Régression Non linéaire	ZnO	0,0731	-9,6864	-	7,5846E-05
	Fe ₂ O ₃	0,0688	-9,9851	-	7,2714E-05
	TiO ₂	0,0581	-6,992	-	1,40636E-05

Les résultats présentés dans le tableau (II-14) montrent que les coefficients de détermination sont mauvais ($0,58 \leq R^2 \leq 0,68$).

Les valeurs expérimentales de q_e et C_e sont d'abord traitées avec l'équation linéarisée afin de déterminer les paramètres du modèle et les isothermes sont reconstituées à l'aide des valeurs déterminées.

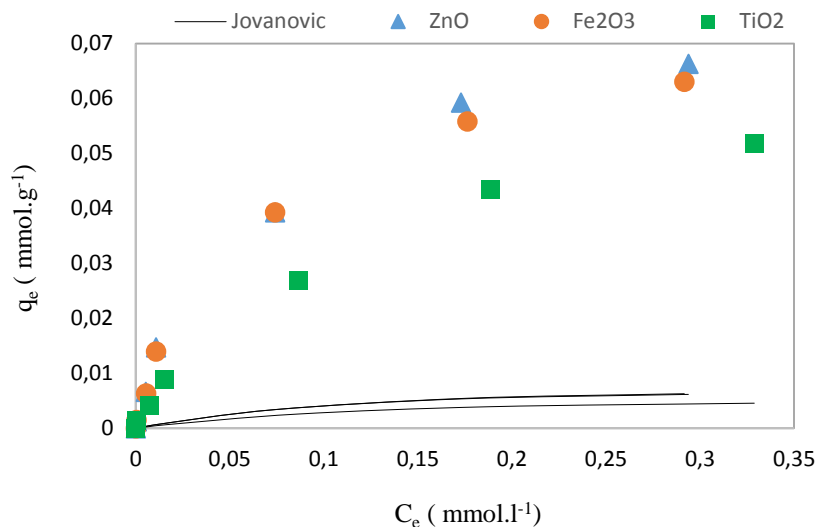


Figure II.30 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Jovanovic (mode linéaires)

Les valeurs de l'erreur sont élevées ($0,04 \leq SSE \leq 0,08$) il ressort de cette observation que l'équation de Jovanovic ne convient pas pour décrire d'adsorption du jaune basique 28 sur le TiO_2 , Fe_2O_3 et ZnO en mode linéaire. Les courbes isothermes montrent la divergence des résultats expérimentaux et calculés, figure (II.30).

En mode de régression non linéaire les valeurs de l'erreur sont très faibles ($1,4 \cdot 10^{-5} \leq SSE \leq 7,5 \cdot 10^{-5}$), ce qui suggère que ce modèle convient pour décrire l'adsorption du jaune basique sur le TiO_2 , Fe_2O_3 et ZnO figure (II.31).

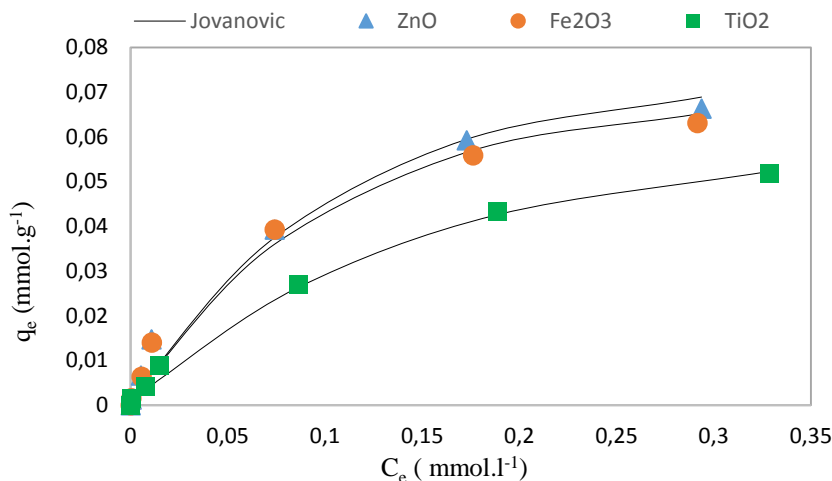


Figure II.31 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Jovanovic (mode non linéaire)

Conclusion

En conclusion, toutes les valeurs de l'erreur SSE fourni par application de la méthode de régression non linéaire sont toujours plus faibles que celles obtenues par la méthode de régression linéaire, montrant que la modélisation en mode de régression non linéaire est meilleure que la régression en mode linéaire.

Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par les modèles à deux paramètres (mode non linéaire), on peut noter que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Langmuir > Freundlich > Jovanovic > Dubinin-Radushkevich > Fowler-Guggenheim > Hill et Boer > Kiselev > Temkin > Elovich.

Chapitre III

Modèles à Trois Paramètres

Introduction

La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich. Les modèles à trois paramètres ont été développés pour améliorer la simulation des isothermes d'adsorption par rapport aux modèles à deux paramètres.

Pour déterminer les valeurs des paramètres des modèles, il est essentiel d'exploiter un programme informatique, on a employé le logiciel Solveur 'Excel' pour l'évaluation de la modélisation des isothermes expérimentales par les différents modèles on a choisi la somme des moindres carrés (SSE) comme fonctions d'erreur.

III.1 Modèle de Redlich et Peterson

Les résultats expérimentaux modélisés par l'équation de Redlich et Peterson sont interprétés dans la figure (III.1).

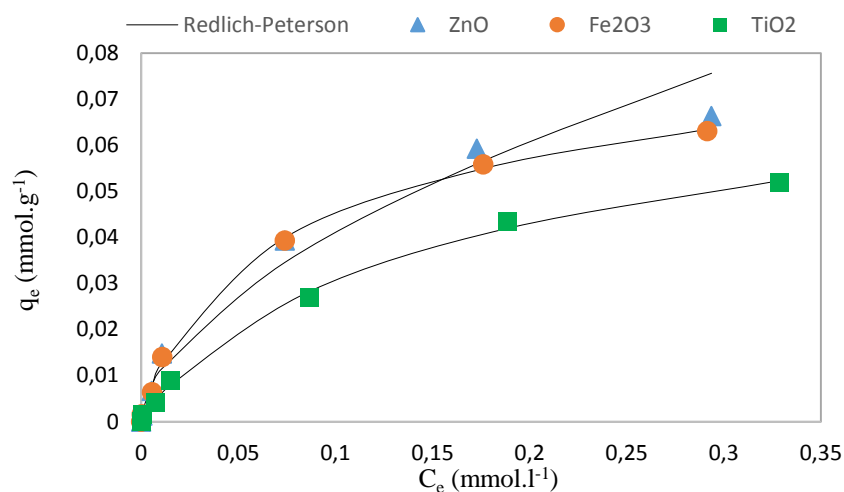


Figure III.1 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Redlich et Peterson

Les valeurs des paramètres du modèle de Redlich et Peterson sont rassemblées dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : Paramètres du modèle Redlich et Peterson

Adsorbants	Paramètres de Redlich et Peterson			Erreur
	K _{RP} (L.mmol ⁻¹)	a _{RP}	β	SSE
ZnO	398,8592	2629,1981	0,4326	0,000132141
Fe ₂ O ₃	1,6666	18,8713	0,8459	5,12941E-06
TiO ₂	0,6472	7,9152	0,8525	6,37806E-06

Les valeurs de l'erreur sont très faibles dans le cas de Fe₂O₃ et TiO₂ ($1,3 \cdot 10^{-4} \leq SSE \leq 6,3 \cdot 10^{-6}$) cela indique un bon accord avec les résultats expérimentaux ce modèle décrit bien les isothermes d'adsorption du Fe₂O₃ et du TiO₂ par rapport à ZnO.

III.2 Modèle de Langmuir-Freundlich

Les résultats expérimentaux et calculés par ce modèle sont représentés dans la figure (III.2).

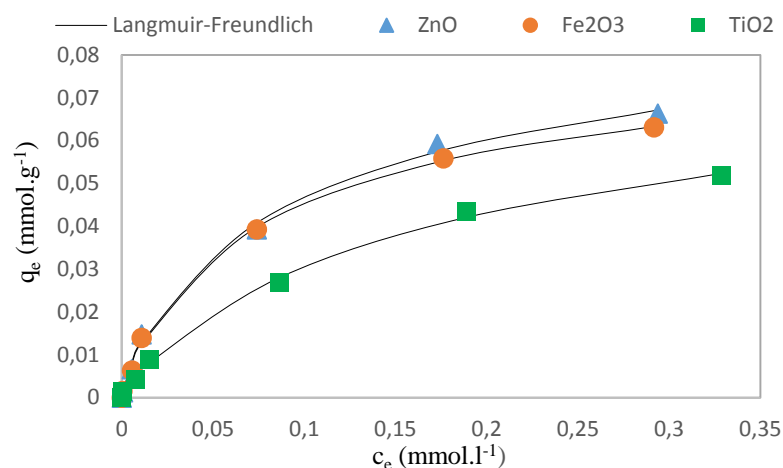


Figure III.2 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Langmuir-Freundlich

Les valeurs des paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich sont regroupées dans le tableau (III.2). Les capacités d'adsorption maximales obtenues par le modèle de Langmuir-Freundlich sont un peu plus élevées à celles obtenues par le modèle de Langmuir.

Les valeurs de l'erreur sont très faibles pour tous les adsorbants ($1,12 \cdot 10^{-5} \leq SSE < 5,2 \cdot 10^{-6}$) ce modèle est capable de simuler les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption ceci est montré par la superposition des résultats expérimentaux (points) et les points théoriques calculés figure (III.2). Cette équation s'applique mieux que les modèles à deux paramètres de Langmuir et Freundlich

Tableau III.2 : Paramètres du modèle Langmuir-Freundlich.

Adsorbants	Paramètres de Langmuir-Freundlich			Erreur
	q _m (mmol.g ⁻¹)	K _{LF}	β	SSE
ZnO	0,0993	5,5224	0,7951	1,1228E-05
Fe ₂ O ₃	0,0879	7,1203	0,8274	4,7808E-06
TiO ₂	0,0862	4,0921	0,8739	5,247E-06

III.3 Modèle de Sips

Les isothermes d'adsorption expérimentales et calculées sont représentées sur la figure (III.3).

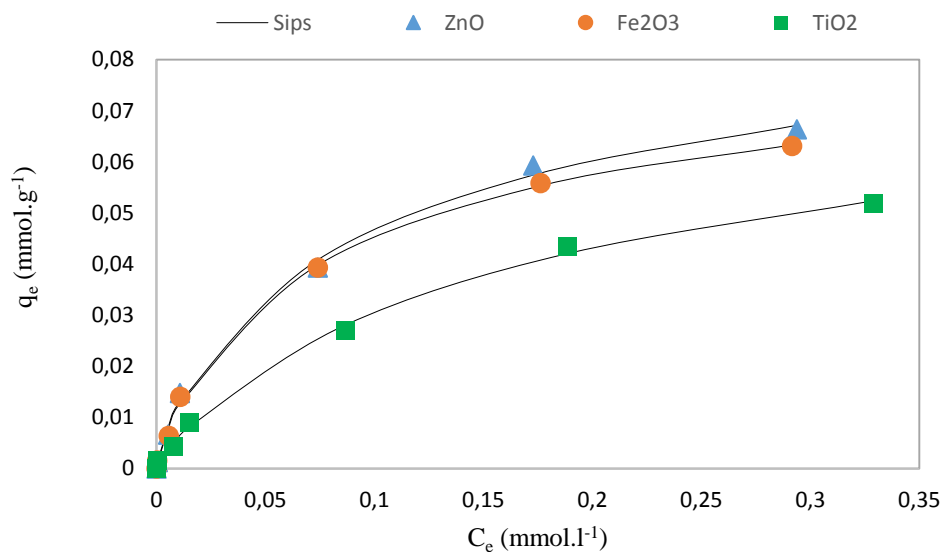


Figure III.3 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Sips

Les paramètres du modèle de Sips sont regroupés dans le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Paramètres du modèle de Sips.

adsorbants	Paramètres de Sips			Erreur
	q_m (mmol.g ⁻¹)	K_S (L.mmol ⁻¹)	β	SSE
ZnO	0,0992	8,6153	0,7956	1,1227E-05
Fe ₂ O ₃	0,0879	10,7250	0,8274	4,7808E-06
TiO ₂	0,0862	5,0110	0,8738	5,247E-06

Les capacités d'adsorptions maximales q_m et les valeurs du paramètre de l'hétérogénéité β obtenues par ce modèle sont similaires à celles obtenues par le modèle de Langmuir-Freundlich). Par ailleurs, la constante K_S de Sips est un peu supérieurs de celle de Langmuir-Freundlich.

Les valeurs très faibles de l'erreur tableau (III.3) sont du même ordre de grandeur pour les deux modèles (Langmuir- Freundlich et Sips), Les résultats expérimentaux sont bien adaptés au modèle de Sips figure (III.3).

III.4. Modèle de Fritz et Schluender

Les résultats expérimentaux et calculés par l'équation de Fritz et Schluender sont représentés dans la figure (III.4).

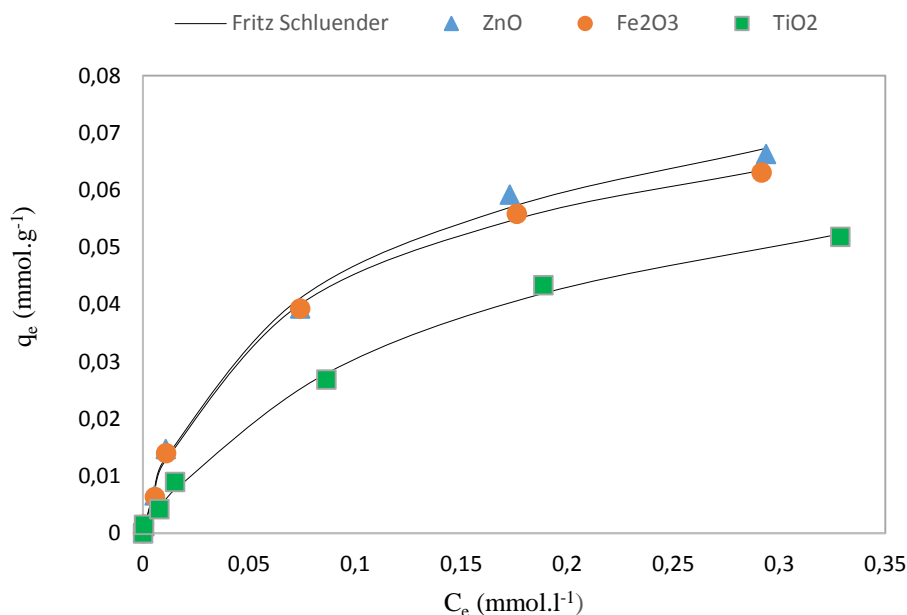


Figure III.4 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Fritz et Schluender

Les valeurs des paramètres du modèle de Fritz et Schluender sont regroupées dans le tableau (III.4). Les valeurs de l'erreur sont très faibles ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZnO}$), indiquant un bon accord avec les résultats expérimentaux figure (III.4).

Tableau III.4 : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender.

Adsorbants	Paramètres de Fritz et Schluender			Erreur
	q_m (mmol.g ⁻¹)	K_{FS} (L.mmol ⁻¹)	β	SSE
ZnO	18,6809	0,0974	0,8078	1,2924E-05
Fe ₂ O ₃	18,9340	0,0881	0,8469	5,1268E-06
TiO ₂	7,3610	0,0815	0,8784	6,6123E-06

Les capacités d'adsorption maximales sont du même ordre de grandeur dans le cas de Fe₂O₃ et ZnO, elles sont supérieures à celle du TiO₂, tableau (III.4), elles diffèrent de celles obtenues par les trois modèles précédents, elles sont dans la gamme de 7,36-18,93 mmol.g⁻¹. Pour

les valeurs de la constante d'hétérogénéité β , on voit bien qu'elles sont très proches pour tous les modèles appliqués précédemment.

III.5 Modèle de Radke et Prausnitz

Les résultats expérimentaux et ceux calculés sont représentés dans les figures (III.5), (III.6) et (III.7).

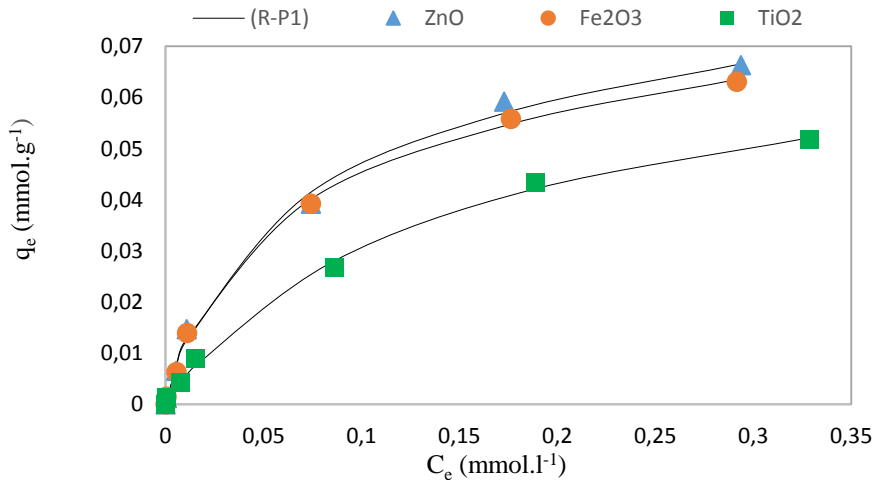


Figure III.5 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Radke et Prausnitz (R-P1)

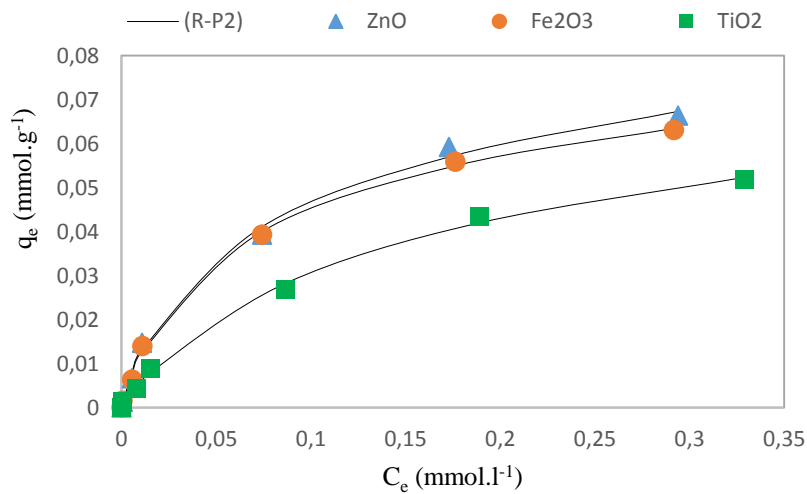


Figure III.6 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Radke et Prausnitz (R-P2)

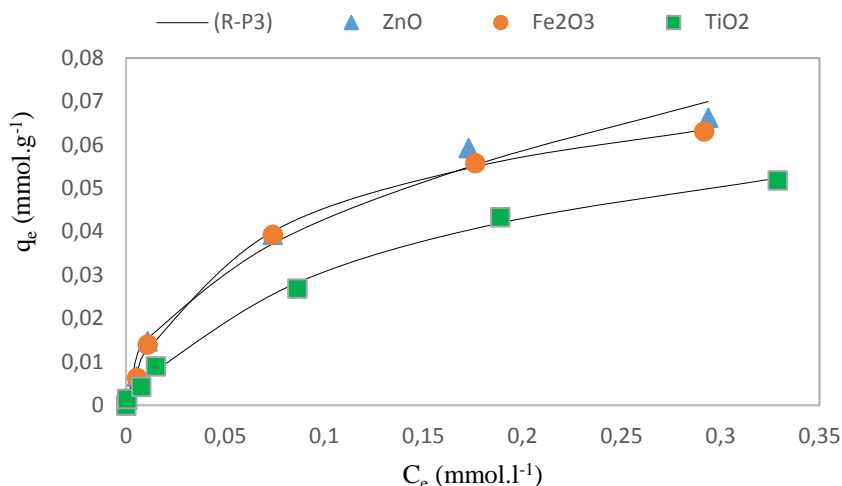


Figure III.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Radke et Prausnitz (R-P3)

Les valeurs des paramètres du modèle de Radke et Prausnitz sont regroupées dans le tableau (III.5).

Tableau III.5 : Paramètres du modèle de Radke et Prausnitz (R-P 1, R-P 2 et R-P 3).

Radke et Prausnitz	Adsorbants	Paramètres de Radke et Prausnitz			Erreur
		q _m (mmol.g ⁻¹)	K _{RP1} (L.mmol ⁻¹)	β	SSE
R-P1	ZnO	0,0469	31,3525	0,8051	1,54272E-05
	Fe ₂ O ₃	0,0663	8,6753	0,9209	6,7003E-06
	TiO ₂	0,0663	8,6753	0,9209	6,7003E-06
R-P2	ZnO	0,0974	18,6816	0,8078	1,2924E-05
	Fe ₂ O ₃	0,0881	18,9345	0,8467	5,1268E-06
	TiO ₂	0,0818	7,9168	0,8524	6,3781E-06
R-P3	ZnO	0,3503	0,3503	0,4584	5,8861E-05
	Fe ₂ O ₃	1,6691	0,0528	0,1531	5,1268E-06
	TiO ₂	0,6482	0,1262	0,1480	6,3781E-06

D'après les valeurs de l'erreur obtenues tableau (III.5), le modèle de Radke et Prausnitz avec ses trois équations décrit bien les isothermes expérimentales. Cela est vérifié par la superposition des résultats expérimentaux et calculés (figures III.5, III.6 et III.7).

III.6 Modèle de Tôth

Les isothermes expérimentales et calculées par le modèle de Tôth sont représentées sur la figure (III.8).

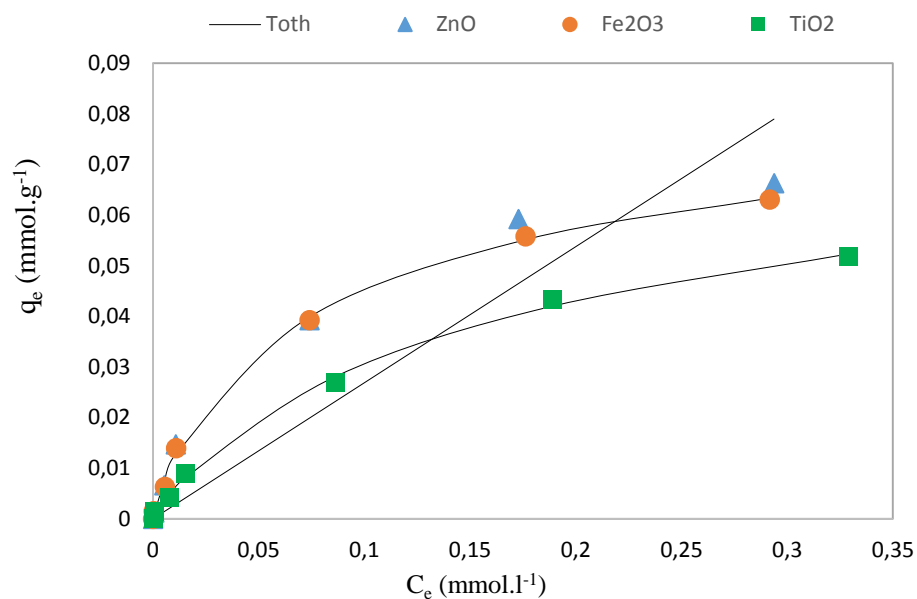


Figure III.8 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Tôth

Les valeurs des paramètres du modèle de Tôth sont regroupées dans le tableau (III.6). Ces paramètres sont du même ordre de grandeur que les paramètres obtenus par les modèles à trois paramètres utilisés précédemment à l'exclusion de celles du ZnO.

D'après les valeurs de l'erreur, ce modèle représente bien les résultats expérimentaux du Fe₂O₃ et TiO₂, figure (III.8).

Tableau III.6 : Paramètres du modèle Tôth.

Adsorbants	Paramètres de Tôth			Erreur
	q_m (mmol.g ⁻¹)	K_T (L.mmol ⁻¹)	β	SSE
ZnO	0,2749	0,8734	6,1408	0,00086693
Fe ₂ O ₃	0,0976	6,8804	0,6492	4,8422E-06
TiO ₂	0,0963	4,0718	0,7068	5,9162E-06

III.7 Modèle de Jossens et Meyer

Les isothermes expérimentales et modélisées par l'équation de Jossens sont représentées sur la figure (III.9).

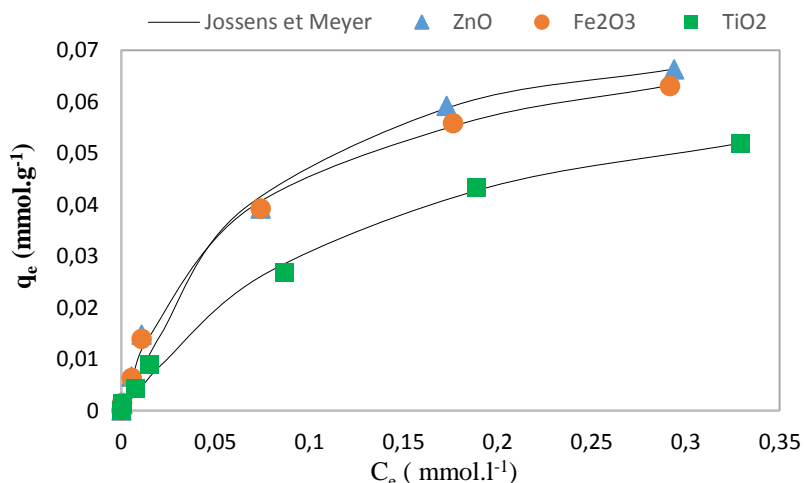


Figure III.9 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Jossens et Meyer

Les valeurs des paramètres du modèle de Jossens sont regroupées dans le tableau (III.7). On voit bien que les valeurs de l'erreur ne sont faibles pour tous les composés étudiés cela indique une bonne adaptation avec les résultats expérimentaux uniquement dans le cas de Fe₂O₃ qui a montré la valeur de l'erreur la plus réduite figure (III.9). Les valeurs du paramètre F sont fluctueuses pour les trois adsorbants, les valeurs de ce paramètre sont dans la gamme (406,4 - 28502,2), l'oxyde du zinc a la valeur la plus grande (28502,2) et l'oxyde de fer a la valeur la plus faible (406,4). Les valeurs du paramètre P sont proches pour tous les composés.

Tableau III.7 : Paramètres du modèle de Jossens et Meyer

Adsorbants	Paramètres de Jossens			Erreur
	H	F	P	SSE
ZnO	0,7060	28502,262	3,7334	0,00021579
Fe ₂ O ₃	1,0647	406,4172	2,0068	8,1927E-05
TiO ₂	0,4241	1102,6617	2,3725	0,00016834

III.8. Modèle de Khan

Les résultats expérimentaux modélisés par l'équation de Khan sont représentés dans la figure (III.10).

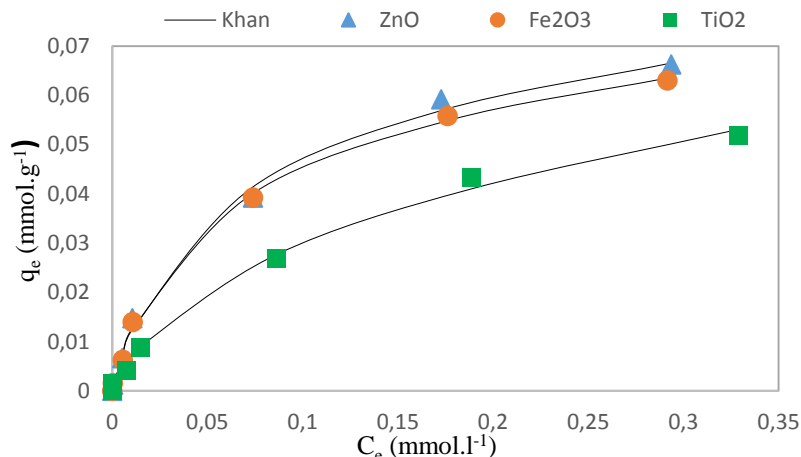


Figure III.10 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Khan

Les valeurs des paramètres du modèle de Khan sont regroupées dans le tableau (III.8). Les valeurs de l'erreur sont très faibles ($1,01.10^{-5} \leq SSE \leq 5,38.10^{-6}$) ce modèle est capable de simuler les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption ceci est montré par la superposition des résultats expérimentaux et calculés figure (III.10).

Tableau III.8 : Paramètres du modèle de Khan

Adsorbants	Paramètres de Khan			Erreur
	q_m	a_k	b_k	SSE
ZnO	0,0469	0,8051	31,3525	1,5427E-05
Fe ₂ O ₃	0,0419	0,7950	36,6938	5,3876E-06
TiO ₂	0,0175	0,5817	47,0499	1,0094E-05

Conclusion

En conclusion, tous les modèles à trois paramètres testés s'appliquent bien aux résultats expérimentaux, en première approche. Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles, on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Langmuir-Freundlich \approx Sips $>$ Fritz et Schluender \approx Radke et Prausnitz (2) \approx Radke et Prausnitz(1) $>$ Radke et Prausnitz(3) $>$ Khan $>$ Tôth \approx Redlich et Peterson $>$ Jossens et Myers.

Chapitre IV

Modèle à quatre et cinq Paramètres

IV.1 Modèles à quatre paramètres

Les isothermes d'adsorption du colorant Jaune Basique 28 à la surface du ZnO, Fe₂O₃ et TiO₂ sont modélisées par des modèles à 4 paramètres.

IV.1.1 Modèle de Weber et Van Vliet

La figure (IV.1) présente les isothermes expérimentales et calculées.

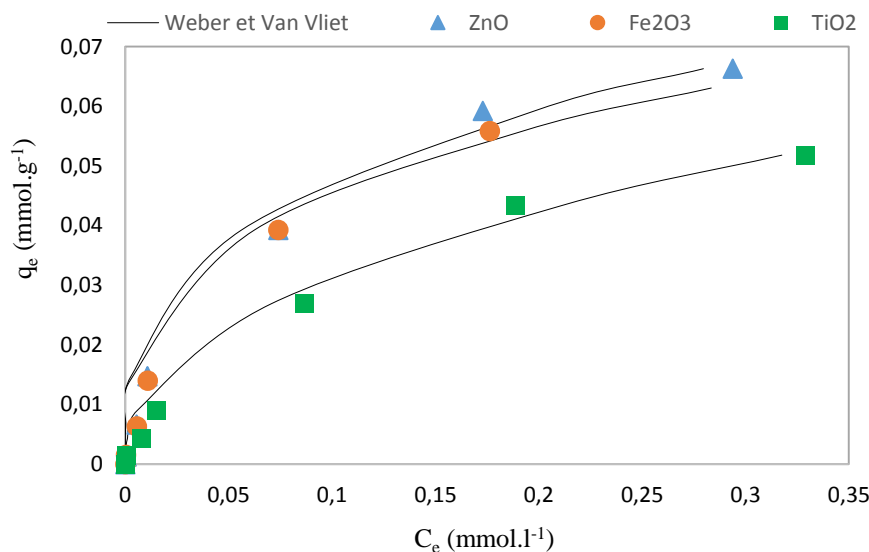


Figure IV.1 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Weber et Van Vliet

Suivant les valeurs de l'erreur calculées, l'accord est satisfaisant la meilleure modélisation est celle de l'isotherme de l'oxyde de fer qui a présenté l'erreur la plus faible, alors que l'erreur calculée des autres adsorbants sont élevées ce qui justifie le mauvais accord entre leurs résultats expérimentaux et calculés figure (IV.1).

Tableau IV.1 : Paramètres du modèle de Weber et Van Vliet.

Adsorbants	Paramètres de Weber et Van Vliet				Erreur
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	SSE
ZnO	1129,0501	0,1383	736,6566	2,9218	0,00123676
Fe ₂ O ₃	1907,4879	1,1457	600	2,0439	0,00055451
TiO ₂	280,5371	0,9942	500	1,2975	0,0010138

IV.1.2 Modèle de Fritz et Schluender

La figure (IV.2) représente les isothermes d'adsorptions expérimentales et calculées

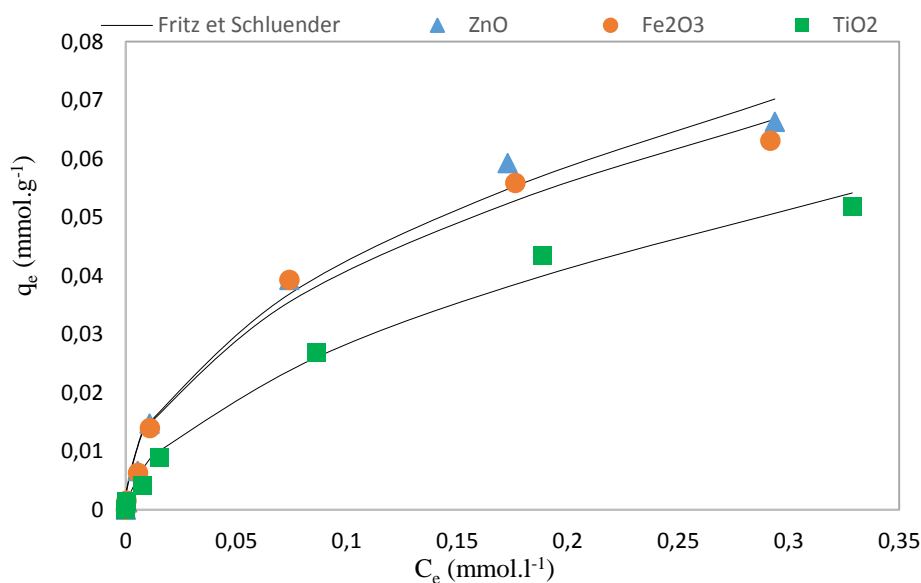


Figure IV.2 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Fritz et Schluender

Les valeurs des paramètres du modèle de Fritz et Schluender sont regroupées dans le tableau (IV.2).

Tableau IV.2 : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender.

Adsorbants	Paramètres de Fritz et Schluender				Erreur
	A	B	α	β	SSE
ZnO	0,1473	0,2609	0,4576	0,0005	5,8261E-05
Fe ₂ O ₃	0,1194	0,1995	0,5470	0,0002	2,6011E-05
TiO ₂	0,1379	0,1078	0,4673	9,9965E-05	6,4554E-05

Ce modèle est en bon accord avec les isothermes d'adsorption expérimentales en considération des valeurs de l'erreur très faibles observées, tableau (IV.2), confirmé par une bonne correspondance entre les points expérimentaux et calculés figure (IV.3).

IV.1.3 Modèle de Baudu

La figure (IV.3) représente les isothermes d'adsorptions expérimentales et calculées.

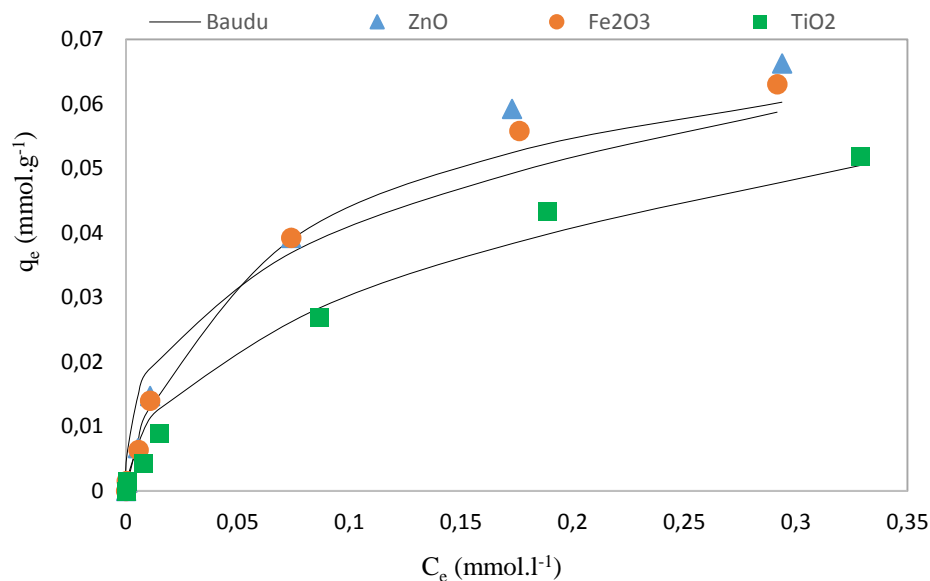


Figure IV.3 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Baudu

Les valeurs des paramètres du modèle de Baudu sont regroupées dans le tableau (IV.3). La capacité maximale d'adsorption dans le cas des trois adsorbants est très proche. On remarque que les valeurs du paramètre X sont négatives. Ce modèle est en bon accord avec les isothermes d'adsorption expérimentales selon les faibles valeurs de l'erreur évaluées, à l'exception de celle du Fe₂O₃ qui a montré la valeur de l'erreur la plus élevée.

Tableau IV.3 : Paramètres du modèle de Baudu.

Adsorbants	Paramètres de Baudu				Erreur
	q_{m0}	b_0	X	Y	SSE
ZnO	0,0813	14,5885	-0,169	0,1031	8,7043E-05
Fe ₂ O ₃	0,0899	71,4987	-0,64	0,3288	0,00017694
TiO ₂	0,0822	52,7387	-0,49	0,4090	5,4917E-05

IV.2 Modèles à cinq paramètres

La figure (1V.4) représente les isothermes d'adsorptions expérimentales et calculées.

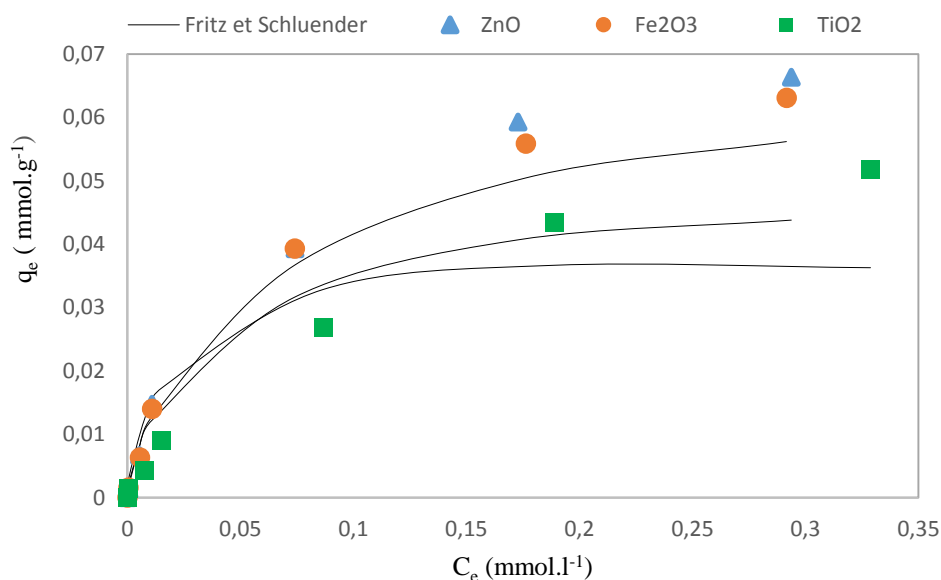


Figure IV.4 : Modélisation des équilibres d'adsorption par l'équation de Fritz et schluender

Les valeurs des paramètres du modèle de Fritz et Schluender sont regroupées dans le tableau (1V.4). Ce modèle ne s'adapte pas bien avec les isothermes d'adsorption expérimentales si on considère les valeurs faibles de l'erreur entre les valeurs expérimentales et calculées à l'exception de celle de Fe₂O₃ qui a montré la valeur la plus faible.

Tableau IV.4 : Paramètres du modèle de Fritz et Schluender

Adsorbants	Paramètres de Fritz et Schluender					Erreur
	q _m	K ₁	K ₂	m ₁	m ₂	SSE
ZnO	0,6846	0,2934	3,9487	0,6089	0,989	0,00091957
Fe ₂ O ₃	0,7612	0,3262	3,3862	0,6486	0,9999	8,9183E-05
TiO ₂	0,5303	0,3315	5,0315	0,5349	0,9901	0,00046031

Conclusion

En conclusion, tous les modèles testés de quatre paramètres et celui de cinq paramètres sont proches aux modèles à deux paramètres. Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles, on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Fritz et Schluender à 4 paramètres > Baudu > Weber et Van Vliet > Fritz et Schluender à 5 paramètres.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du Colorant jaune basique 28 (BYE 28) sur les trois adsorbants, l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de fer (Fe₂O₃) et le dioxyde de titane (TiO₂ P25) ont été adaptés par plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption décrits dans la littérature: les modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Kiselev, Fowler-Guggenheim, de Hill et de Boer et Jovanovic) et les modèles à trois paramètres (Redlich Peterson, Sips, Langmuir-Freundlich, Fritz et Schluender, Radke et Prausnitz (I, II et III), Khan, Tôth et Jossens et Myers) ainsi que les modèles à quatre paramètres (Weber et Van Vliet, Fritz et Schluender, Baudu) et enfin par un modèle à cinq paramètres de Fritz et Schluender.

Chaque modèle permet d'accéder à des informations importantes relatives aux mécanismes d'adsorption :

- Les modèles de Langmuir et Freundlich nous ont permis de conclure que l'adsorption est favorable, grâce aux valeurs calculées de R_L (compris entre 0 et 1) et n ($>$ à 1).
- L'équation de Temkin conduit à la détermination de la variation de l'énergie d'adsorption. Ce modèle ne s'adapte pas avec les données expérimentales en mode de régression linéaire.
- L'équation de Kiselev permet de déterminer une constante de complexation entre molécules d'adsorbat, On ne peut pas juger de la validité de ce modèle qui semble peu adapté aux composés de ce type.
- L'énergie d'interaction W entre molécules adsorbées peut être déterminée à l'aide de l'équation de Fowler-Guggenheim et une énergie d'association avec celle de Hill et de Boer. Ces deux modèles ne s'adaptent pas avec les données expérimentales de tous les composés étudiés.
- D'après les valeurs de l'erreur calculée, la modélisation par régression non linéaire décrit bien les isothermes d'adsorption expérimentales par rapport à la régression linéaire. Et ceci est vérifié pour les trois adsorbants et avec tous les modèles mathématiques d'adsorption utilisés dans cette étude.
- D'après les valeurs de l'erreur adoptée, les modèles à trois paramètres décrivent mieux nos résultats expérimentaux relativement aux modèles à deux, quatre et cinq paramètres.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J. Fraissard. Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications, Science and Business Media, Netherlands, 491 (1997) 619-626, 1st Edition, Springer.
- [2] Vassilis J. Inglezakis, Stavros. G. Pouloupoulos. Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications, Amsterdam, Boston, (2006), 1st Edition, Elsevier.
- [3] Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn, Guillaume Maurin, Kenneth Sing. Adsorption by Powders and Porous Solids, Methodology and Applications Academic, (2013), 2nd Edition.
- [4] Cary T. Chiou. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems, (2003), John Wiley & Sons.
- [5] Bougdah Nabil. Etude de l'Adsorption de Micropolluants Organiques sur la Bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55, Skikda, 2007.
- [6] *Meridja Dahia*. Adsorption and Waste Water Treatment, *Algerian Journal of Natural Products*, Université de Béjaia, 2018.
- [7] Messemeche Faiza. Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, Mémoire de Master. Université de Biskra, 2014.
- [8] Bacha Leila, Aichiou Lydia. Etude Cinétique et Thermodynamique de Procédé d'Adsorption du NET sur l'Argile et Modélisation pour une Surface de Réponse, Mémoire de Master, (2017), Université de Bejaïa.
- [9] Errais Emna. Réactivité de Surface d'Argiles Naturelles : Etude de l'Adsorption de Colorants Anioniques, Thèse de Doctorat, (2011), CNRS.
- [10] Nora Sedira. Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds sur un Charbon Actif Issu de Noyaux de Dattes, Mémoire de Magister, Université de Soukahrass, 2013.
- [11] Serge Moreau. L'adsorption et l'Environnement, Expert groupe Air Liquide - Adsorption et Adsorbants, (2003).
- [12] Wauquier Jean-Pierre. Raffinage du Pétrole, Tome 2, Procédés de Séparation, (1998), Editions TECHNIP.

- [13] Mohammed Abdelbassat SLASLI. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [14] Moulay-Rachid Babaa. Contribution à l'Etude de l'Adsorption Physique de Gaz sur les Nanotubes de Carbone Mono et Multi Parois, Thèse de Doctorat, (2004), Université Henri Poincaré Nancy 1.
- [15] Douglas M. Ruthven. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, (1984), Wiley-Interscience.
- [16] Roop Chand. Bansal, Meenakshi Goyal. Activated Carbon Adsorption, 10630-10630, . August (2006).
- [17] Bekkouche Salim. Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons, Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2012).
- [18] Patrica Pascaud. Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2012).
- [19] Michel Destriau, Gérard Dorthe, Roger-I Ben-Aïm. Cinétique et dynamique chimiques, Technip, 978-2710803799 (1981).
- [20] Nimibofa Ayawei, Augustus Newton Ebelegi, and Donbebe Wankasi. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, Journal of Chemistry Volume (2017), Article ID 3039817, 11 pages.
- [21] Hardiljeet K. Boparai *, Meera Joseph, Denis M. O'Carroll. Materials Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles, Volume 186, Issue 1, 15 February (2011), Page458-465.
- [22] Ayawei N, Ekubo A. T, Wankasi D, Dikio E. D. Adsorption of Congo Red by Ni/Al-CO₃: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies, Orient J Chem (2015);31(3).
- [23] Vijayaraghavan K1, Padmesh TV, Palanivelu K, Velan M. Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, J Hazard Mater. (2006) May 20;133(1-3):304-8. Epub 2005 Nov 16, Anna University, Chennai, India.
- [24] M. R. Samarghandi, M. Hadi*, S. Moayedi, F. Barjasteh Askari. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon, Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., (2009), Vol. 6, No. 4, pp. 285-294.

- [25] Rania Farouq and N. S. Yousef Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent , International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 6, No. 5, October (2015).
- [26]. O. Ferrandon, H. Bouabane and M. Mazet. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, Revue des sciences de l'eau, Volume 8, Number 2, (1995).
- [27] Stéphane Baup. Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en presence de matiere organique naturelle : Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption, Thèse de doctorat, Université de poitiers, (2000).
- [28] Ahmet G'unay a, Ertan Arslankaya b, Ismail Tosun c,* .Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 362–371.
- [29] K.Y. Foo, B.H. Hameed*. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chemical Engineering Journal Volume 156, Issue 1, 1 January (2010).
- [30]. Amine KHELIPAA. Ahdelkrim HASNAOUIb, Zoubir DERRICHEc, Abdelkader BENGUEDDACHb. Adsorption de co2 par des zeolithes x echangees par des cations bivalents, Elsevier, Paris Adsorption de CO, par des zbolithes X ehangees, Ann. Chim. Sci. Mat, (2001), 26 (2), pp. 55-66.
- [31]. Mohamed Zarrouki. Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines De Saint-Etienne, (1990).
- [32] : Hossein Shahbeig1*, Nafiseh Bagheri2, Sohrab Ali Ghorbanian1, Ahmad Hallajisani1, Sara Poorkarimi2. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon, ISSN 1 746-7233, England, UK World Journal of Modelling and Simulation Vol. 9 (2013) No. 4, pp. 243-254.
- [33] Mustapha Djebbar. Purification et adsorption de polluants, Thèse pour obtenir le grade de doctorat, universite d'oran, (2014).
- [34] Meriem Belhachemi, Fatima Addoun. Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons, Applied Water Science, December (2011), Volume 1, Issue 3–4, pp 111–117| Cite as.
- [35] Feng-Chin Wua, Bing-Lan Liub, Keng-Tung Wuc, Ru-Ling Tsengd*. A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes, Journal of Hazardous Materials (Oct. 13, 2008).

- [36] Gautham P. Jeppua, T. Prabhakar Clementa. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, Department of Civil Engineering, Auburn University, Auburn, AL 36849, USA, *J Contam Hydrol.* (2012) Mar 15;129-130:46-53. doi: 10.1016/j.jconhyd.2011.12.001. Epub 2012 Jan 2.
- [37] M. Douglas LeVan, and Theodore Vermeulen *J. Binary Langmuir and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions, *Phys. Chem.*, 1981, 85 (22), pp 3247–3250 Article Publication Date: October (1981).*
- [38] S. Nethaji • A. Sivasamy • A. B. Mandal. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2013) 10:231–242 DOI 10.1007/s13762-012-0112-0.
- [39] İsmail Tosun. Ammonium Removal from Aqueous Solutions by Clinoptilolite: Determination of Isotherm and Thermodynamic Parameters and Comparison of Kinetics by the Double Exponential Model and Conventional Kinetic Models, *Int J Environ Res Public Health.* (2012) Mar; 9(3): 970–98.
- [40] MOHAMMAD A. BEHNAJADY SHAHRZAD YAVARI NASSER MODIRSHAHLA. Investigation on adsorption capacity of tio₂-p25 nanoparticles in the removal of a mono-azo dye from aqueous solution: a comprehensive isotherm analysis, Article, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 20 (1) 97–107 (2014).
- [41] Zvezdelina Iyubenova Yaneva, and Nedyalka Valkanova Georgieva 1, 2 Bogdana Koumanova Koumanova, 21 and Nedyalka Valkanova Georgieva2. Linear and Nonlinear Regression Methods for Equilibrium Modelling of *p*-Nitrophenol Biosorption by *Rhizopus oryzae* Comparison of Error Analysis Criteria, Research Article, Hindawi Publishing Corporation *Journal of Chemistry* Volume (2013), Article ID 517631.
- [42] Subramanyam, B.1* and Ashutosh, D.2. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol Onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models, *Int. J. Environ. Res.*, 6(1):265-276, Winter (2012) ISSN: 1735-6865.
- [43] Caroline Andriantsiferana¹ ; Carine Julcour-Lebigue² ; Carmen Creanga-Manole, Ph.D.³ ; Henri Delmas⁴ ; and Anne-Marie Wilhelm⁵. Competitive Adsorption of *p*-Hydroxybenzoic Acid and Phenol on Activated Carbon: Experimental Study and Modeling, *Journal of Environmental Engineering*/Volume 139 Issue 3 - March (2013).
- [44] Matthew Ayorinde, Adebayo Fernando, Machado Machado. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption, *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, pp 33-69, Chapter First Online 02 June (2015).
- [45] D. Do Duong. Adsorption Science and Technology: Proceedings of the Second Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology: Brisbane, Australia, 14-18 May (2000).

- [46] Otheman AMRHAR1, Hakima NASSALI, and Mohammed S. ELYOUBI. Application of nonlinear regression analysis to select the optimum absorption isotherm for Methylene Blue adsorption onto Natural Illitic Clay, *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, Vol 84, (2015), p. 116 – 130.
- [47] Geoffroy Lesage. Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [48] Scheper, Thomas (Ed.), *New Trends and Developments in Biochemical Engineering*© (2004), Series Volume86.
- [49] K. Vijayaraghavan, Biosorption of lanthanide (praseodymium) using *Ulva lactuca*: Mechanistic study and application of two, three, four and five parameter isotherm models, *Journal of Environment and Biotechnology Research*, Vol. 1, No: 1, Pages 10-17, (2015).
- [50] Hamdaoui O¹, Naffrechoux E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. J Hazard Mater. (2007) Aug 17;147(1-2):401-11.
- [51] Khaled, Cheikh NEBAGHE. Adsorption de Cu(II) par le sable de Martil : Études des paramètres influençant la réaction d'adsorption et modélisation. Présentée Pour l'obtention du doctorat, Université Abdelmalek Essaadi, Tanger, (2016).
- [52] Nityanand Singh Maurya¹ and Atul Kumar Mittal². Applicability of Equilibrium Isotherm Models for the Biosorptive Uptakes in Comparison to Activated Carbon-Based Adsorption, *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING © ASCE / DECEMBER* (2006).
- [53] M. S. Podder, C. B. Majumder. Studies on removal of As(III) and As(V) onto GAC/MnFe₂O₄ composite: isotherm studies and error analysis, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Roorkee – 247667, India.
- [54] Silviya Lavrova-Popova¹, Zvezdelina Yaneva², Binary Adsorption Of Copper And Sulfates On Barium-Modified Clinoptilolite, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 53, 4, (2018), 647-656.
- [55] ALLAS Kaouther, MAROUK Soumeiya, RIBAH Zineb. Modélisation de la dégradation photocatalytique du Phenol, Nitrophénol, Safranine O et Jaune basique 28 par les modèles de Langmuir-Hinshelwood et Serpone et al. Mémoire de Master, Université Constantine 3, (2017).
- [56] ZAMOUCHE, M. Utilisation d'un nouveau sorbant à faible coût, les pommes de cèdre, pour l'enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses. Mémoire Présenté en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2010).

Résumé

Ce travail a pour objet d'évaluer, d'étudier et de modéliser l'adsorption du Colorant jaune basique 28 sur trois adsorbants l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de fer (Fe₂O₃), et le dioxyde de titane (TiO₂).

La première partie est donc consacrée à une étude bibliographique portant des données essentielles sur l'adsorption, les différents types d'adsorbants, une distinction entre la physisorption et la chimisorption, les différents paramètres influençant l'adsorption ainsi que les différents modèles d'adsorption appliqués pour l'exploitation les résultats expérimentaux

Dans La deuxième partie Les résultats expérimentaux ont été adaptés par plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption décrits dans la littérature: 2, 3, 4 et 5 paramètres. Chaque modèle permet d'accéder à des informations importantes relatives aux mécanismes d'adsorption : Les modèles de Langmuir et Freundlich nous ont permis de conclure que l'adsorption est favorable, grâce aux valeurs calculées de R_L (compris entre 0 et 1) et n ($>$ à 1). L'équation de Temkin conduit à la détermination de la variation de l'énergie d'adsorption. L'équation de Kiselev permet de déterminer une constante de complexation entre molécules d'adsorbat. L'énergie d'interaction W entre molécules adsorbées peut être déterminée à l'aide de l'équation de Fowler-Guggenheim et une énergie d'association avec celle de Hill et de Boer.

Une étude comparative entre la régression linéaire (qui est fréquemment utilisé pour déterminer l'isotherme le mieux adapté) et non linéaire (qui est utilisé pour éviter les erreurs affectant R^2 au cours de linéarité) pour cela une fonction d'erreur: SSE (la somme des moindres carrés) a été utilisée pour la prédiction d'optimisation isotherme. Bien que le coefficient de détermination (R^2) a été utilisé pour le meilleur ajustement linéaire

Des tracés linéaires et non linéaires des modèles se traduiront par des estimations de paramètres différents, qui ont mis en évidence que la régression non linéaire plus exacte que la régression

Mots clés: Adsorption, Modèles d'adsorption, physisorption, Fe₂O₃, Jaune Basique Bye 28, Régression linéaire, Fonction d'erreur.

Abstract

This work has for object, to study and modelize the adsorption of yellow basic Bye 28 on three adsorbents zinc oxide (ZnO), iron oxide (Fe₂O₃) and titanium dioxide (TiO₂).

The first part is therefore dedicated to a bibliographic study carrying essential data on adsorption, the different sort of adsorbents, a distinction between physisorption and chemisorption, the different parameters influencing the adsorption as well as the different adsorption models applied to the exploitation of the experimental results.

The second part is devoted to experimental results that have been adapted by several models of isothermal adsorption described in the literature: 2, 3, 4 and 5 parameters. Each model provides access to important information on the absorption mechanisms; the calculated values R_L (between 0 and 1) and $(n>1)$ of Langmuir and Freundlich models allowed us to conclude that the adsorption is favorable. The Temkin equation leads to the determination of the variation of the energy of adsorption. The equation of Kiselev makes it possible to determine a constant of complexation between molecules of adsorbate. The interaction energy W between adsorbed molecules can be determined using the Fowler-Guggenheim equation and an association energy with that of Hill and Boer. A comparative study between linear regression (which is frequently used to determine the most suitable isotherm) and nonlinear (which is used to avoid errors affecting R^2 during linearity) for this an SSE error function (the sum of the least carree) has been used for the isothermal optimization pre-release although the coefficient of determination (R^2) was used for the best linear appropriate. Linear and nonlinear plots of models will result in different parameters estimates which showed that the nonlinear regression is more accurate than the linear regression.

Key words: Adsorption, Adsorption models, physisorption, Fe₂O₃, yellow basic Bye 28, linear regression, error function

الملخص

الغرض من هذا العمل هو تقييم ودراسة ونمذجة امتزاز الملون الأصفر الأساسي 28 على ثلاثة ممتزات أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد الحديد (Fe₂O₃) وثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂).

الجزء الأول مخصص لدراسة بيليوغرافية تحمل بيانات أساسية عن الامتزاز، أنواع مختلفة من الممتزات، تمييز بين الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي، مختلف الوسائط المؤثرة على الامتزاز بالإضافة إلى النماذج الرياضية الإدمصاصية المختلفة المطبقة لاستغلال النتائج التجريبية.

في الجزء الثاني تم تعديل النتائج التجريبية بواسطة عدة نماذج لثابته الحرارة الإدمصاصية الموصوفة في الأدبيات: 2، 3، 4 و 5 وسائط، كل نموذج يسمح بالوصول إلى المعلومات الهامة حول آليات الإدمصاص: وقد سمحت لنا نماذج Freundlich و Langmuir بأن نستنتج أن الإمتزاز ملانم، وذلك بفضل القيم المحسوبة لـ R_L (بين 0 و 1) و n (> 1). معادلة Temkin تؤدي إلى تحديد متغير الطاقة الإدمصاصية. تسمح معادلة Kiselev بتحديد ثابت التعقيد بين جزيئات adsorbat، ويمكن تحديد طاقة التفاعل W بين الجزيئات الممتزة باستخدام معادلة Fowler-Guggenheim وطاقة الارتباط بواسطة معادلة Hill-Boer.

دراسة مقارنة بين الانحدار الخطي (والذي يستخدم بشكل متكرر لتحديد ثابت الحرارة الأفضل تكيفاً) وغير خطية (والتي تستخدم لتجنب الأخطاء التي تؤثر على R² أثناء الخطية) من أجل هذا وظيفة الخطأ: SSE (مجموع الأقل مربعاً) تم استخدامها لتوقع تحسين ثابت الحرارة. على الرغم من استخدام معامل التحديد (R²) لأفضل تناسب خطي

التقديرات المختلفة للوسائط ترجمت إلى منحنيات خطية وغير خطية للنماذج الرياضية، والتي أظهرت أن الانحدار الغير الخطي أكثر دقة من الانحدار الخطي.

الكلمات المفتاحية :

الامتزاز، النماذج الرياضية الإدمصاصية، الامتزاز الفيزيائي، Fe₂O₃، الأصفر الأساسي 28، الانحدار الخطي، وظيفة الخطأ.