

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE Saad DAHLAB-BLIDA**



**FACULTE DES TECHNOLOGIES
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de
MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

**Option : procédés de traitement des effluents et protection de
l'environnement**

Par

LATRECHE Bahmed

THEME

**Étude de l'adsorption compétitive en mélange binaire et ternaire
des trois micropolluants organo-inorganiques sur charbon actif
granulé (CAG) : Application à l'adsorption dynamique en lit fixe.**

**Encadré par :
Mr. B. CHEKNANE**

novembre 2012

DEDICASES

Je dédie ce modeste travail :

A mes tendres parents : eux qui par leur présence et soutiens ont rendu chaque moment de ma vie un véritable bonheur .Pour l'éducation qu'ils m'ont inculqué ainsi que les vrai valeurs de la vie. Pour tous les sacrifices, et l'amour dont ils m'ont nourrie, leur confiance, et consolation quand j'avais le plus besoin

****A mes sœurs Siham et Imene et la petite Fella en eux souhaitant beaucoup de réussite.***

****A toute ma famille : mes grands pères et mères, oncles, tantes, cousins et cousines.***

A vous Ahmed Bouchlouche et Mohamed qui n'ont jamais cesser de me soutenir et de m'encourager.

Enfin, un petit coucou à toutes les personnes qui ne font pas parti du cadre du travail mais qui étaient toujours présents pour me soutenir.

Ainsi à tous ceux qui me sont chers chacun par son nom.

REMERCIEMENT

Ce travail à été réalisé au laboratoire 126 au niveau de Département de Chimie Industrielle De l'Université de Saad DAHLAB à BILDA.

Je remerciée d'abord notre Dieu le tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail.

Mes reconnaissances s'adresse à Mr.B. CHEKNANE maître de conférences(B) au même département mon promoteur de m'avoir suggéré ce travail, d'avoir suivi son élaboration avec un grand soin ; je tiens à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements

Mes reconnaissances et remerciements s'adressent à Mme. F.ZERMANE maître de conférences (B) au même département pour ses conseils, son aide, sa générosité et sa disponibilité tout au long de préparation de ce mémoire.

Je remercie tous mes collègues qui m'ont aidé de près au de loin à la réalisation de ce mémoire.

Merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de cette période et merci à tous ceux que j'ai malencontreusement oubliés.

ABSTRACT

The objective of this work of thesis consists firstly in the adsorption of single-component systems GM Green Malachite, RhB, and cadmium (Cd) as inorganic pollutant model onto granulated activated carbon (CAG). Studies of adsorption in binary mixtures of several pairs adsorbates (RhB/VM);(RhB/Cd);(VM/Cd) as in ternary mixtures (VM/RhB/Cd) were realized by examining the effects of the mass ratio adsorbat/co-adsorbate. The results of the kinetics of adsorption in the single system reveal that the molecules of VM are adsorbed better than the molecules of RhB and cadmium. By analyzing the results of isotherms of adsorption of the three micropolluants, the adsorbed quantities of RhB, VM and Cd in binary systems and ternary is lower than those obtained in simple systems monocomposés for the whole of the mass ratio. What shows the effect antagonistic of the competitive adsorption of the three micropolluants onto activated carbon. The application of CAG in dynamic adsorption in fixed bed confirm that the activated carbon has the same order of affinity presented towards the organic micropolluants in batch

Key words: Granulated activated carbon (CAG), VM, RHB, competitive adsorption, fixed bed.

ملخص

الهدف من هذه الاطروحة هو دراسة كخطوة أولى امتزاز نظم أحادية العنصر متكون من ملون القاعدة الأخضر (VM) و الرودامين القاعدي (RhB) و الكادميوم (Cd) كنموذج للملوثات الغير العضوية على ممتز الكربون المفاعل المحبب . أجريت دراسات الامتزاز التنافسي على عدة مخاليط متكونة من الأزواج التالية (RhB/Cd و RhB/VM, VM/Cd) و الخليط الثلاثي المتكون من (VM, RhB, Cd) مع دراسة النسب الكتلية للخليط (عنصر ممتز /عنصر ممتز). نتائج دراسة حركية الامتزاز في النظام الأحادي أثبتت ان الملون الأخضر له قدرة امتزاز أكبر بانسبة للعناصر الأخرى. وأثبتت نتائج الدراسة ان قدرات الامتزاز لدى النظام الثنائي و الثلاثي اقل منها لدى النظام الأحادي. استخدام الكربون المفاعل في نظام الامتزاز المستمر اثبت ان له نفس السلوك حيال امتزاز الملوثات العضوية في النظام الثابت.

الكلمات المفتاحية : الكربون المفاعل المحبب, الأخضر الملون, الرودامين ب, الامتزاز التنافسي, سرير ثابت

RESUME

L'objectif de ce travail consiste à étudier, dans un premier temps, l'adsorption en systèmes monocomposés simples du Vert Malachite (VM), du Rhodamine B (RhB), et du cadmium (Cd) comme polluant inorganique modèle sur charbon actif granulé (CAG). Des études d'adsorption en mélanges binaires de trois couples d'adsorbats (RhB/VM) ; (RhB/Cd) ; (VM/Cd) ainsi qu'en mélanges ternaires (VM/RhB/Cd) ont été réalisées en examinant les effets du rapport massique adsorbat/co-adsorbat. Les résultats de la cinétique d'adsorption en système seul révèlent que les molécules de VM sont mieux adsorbées que les molécules de RhB et du cadmium. En analysant les résultats d'isothermes d'adsorption des trois micropolluants, les quantités adsorbées de RhB, VM et Cd en systèmes binaires et ternaires sont inférieures que celles obtenues en systèmes monocomposés simples pour l'ensemble des rapports massiques. Ce qui montre l'effet antagonistique de l'adsorption compétitive des trois micropolluants ciblés sur les grains de charbon actif. L'application de CAG dans l'adsorption en mode continu (en réacteur à lit fixe ascendant) confirme bien l'ordre de son affinité présentée envers les deux micropolluants organiques en systèmes discontinus.

Mots clés : Charbon actif granulé (CAP), VM, RHB, adsorption compétitive, lit fixe.

SOMMAIRE

RESUME

REMERCIEMENT

INTRODUCTION.....	11
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	14
1.1. Adsorption.....	14
1.2. Généralités sur l'adsorption.....	14
1.2.1. Définition.....	14
1.2.2. Origine du phénomène.....	14
1.2.3. Type du phénomène d'adsorption.....	14
1.2.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	16
1.2.4.1. Transfert externe.....	17
1.2.4.2. Transfert intra-particulaire	18
1.2.4.3. Réaction de surface.....	19
1.3. Facteurs influençant le processus d'adsorption.....	19
1.3.1. Nature de l'adsorbat.....	20
1.3.1.1. La solubilité.....	20
1.3.1.2. La taille de la molécule.....	21
1.3.1.3. Polarité.....	21
1.3.2. Nature de l'adsorbant	21
1.3.2.1. Surface spécifique.....	21
1.3.2.2. Porosité.....	21
1.3.3. Caractéristiques du milieu.....	22
1.3.3.1. pH.....	22
1.3.3.2. Température.....	22
1.4. Equilibre et isotherme d'adsorption du soluté en système simple.....	23
1.4 .1. Classification des isothermes d'adsorption.....	24
1.4 .1. 1. Les isothermes de type C.....	25
1.4 .1. 2. isothermes de type L.....	25
1.4 .1. 3. isothermes de type H.....	25
1.4 .1. 4. isothermes de type S.....	25
1.4 .2. Modélisation des isothermes d'adsorption	26
1.4.2.1. Modèle de Langmuir.....	26

1.4.2.2. Modèle de Freundlich	27
1.5. Adsorption compétitive en mélanges binaires.....	27
1.6. Adsorption dynamique en système continu.....	30
1.6.1. Courbe de percée	30
1.6.2. Travaux effectués sur l'adsorption dynamique en système continu.....	31
1.7. Charbon actif.....	33
1.7.1. Origine et fabrication du charbon actif.....	33
1.7.1.1. Carbonisation	33
1.7.1.2. Activation.....	34
1.7.2. Différentes formes du charbon actif.....	34
1.7.2.1. Charbon Actif en Grain (CAG).....	34
1.7.2.2. Charbon Actif en Poudre (CAP).....	35
1.7.2.3. Charbon Actif Extrude	35
1.7.3. Utilisation des charbons actifs en adsorption.....	35
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODE	
2.1. Adsorbant utilisé.....	38
2.2. Méthodes et techniques de caractérisation.....	38
2.2.1. Détermination des propriétés chimiques.....	38
2.2.1.1. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB).....	38
2.2.1.2. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC}).....	39
2.2.1.3. Analyse IRTF.....	40
2.3. Application a l'adsorption.....	40
2.3.1. Choix des polluants.....	40
2.3.2. Caractéristiques des adsorbats étudiés.....	41
2.3.2.1. Rhodamine B (RhB).....	41
2.3.2.2. Vert de malachite (VM).....	41
2.3.2.3. Cadmium.....	42
2.3.3. Préparation des solutions	43
2.4. Méthodes de dosage.....	43
2.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	43
2.4.2. Spectroscopie d'adsorption atomique « SAA ».....	45
2.5. Protocoles expérimentaux d'adsorption	46
2.5.1. Equilibre d'adsorption en réacteur discontinu.....	46

2.5.1.1. Systèmes monocomposés simples	46
2.5.1.1.1. Cinétique d'adsorption.....	46
2.5.1.1.2. Isotherme d'adsorption.....	47
2.5.1.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires et ternaires.....	47
2.5.1.2.1. Isothermes d'adsorption.....	47
2.5.1.3. Calcul des quantités adsorbées.....	47
2.5.2. Protocole d'adsorption dynamique en lit fixe.....	48
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION	
3.1. Introduction	50
3.2. Caractérisation du charbon actif utilisé	50
3.2.1. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)	50
3.2.2. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC})	51
3.3. Etude en réacteur statique de l'adsorption	52
3.3.1. Adsorption en systèmes monocomposés simples	52
3.3.1.1. Cinétique d'adsorption.....	52
3.3.1.2. Isothermes d'adsorption.....	53
3.3.1.3. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système monocomposé simple.....	60
3.3.2. Adsorption dans les systèmes binaires.....	62
3.3.2.1. Isothermes d'adsorption.....	62
3.3.3. Adsorption au système ternaire.....	67
3.4. Adsorption dynamique en réacteur continu.....	68
3.4.1. Courbes de percé des colorants en système seul monocomposé	68
3.4.2. Courbes de percé des colorants en mélange binaire.....	69
Conclusion.....	71

CHPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre expose la nature et les propriétés des matériaux et des réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental concernant les capacités d'adsorption de charbon actif vis-à-vis des micropolluants organo-inorganiques.

2.1. Adsorbant utilisé

L'adsorbant utilisé est un charbon actif commercialisé par la société Sigma- Aldrich sous la forme de grains, dont la taille obtenue après le tamisage est comprise entre 400 et 700 μm .

2.2. Méthodes et techniques de caractérisation

Le charbon actif utilisé a été caractérisé chimiquement en effectuant une analyse élémentaire ainsi que par des observations au microscope à balayage électronique pour apprécier la morphologie extérieure des grains. De plus, la détermination du pH au point de charge nulle (pHpzc) qui est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA. L'utilisation de l'IR est également une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des CA car elle permet une estimation qualitative des groupements oxygénés.

2.2.1. Détermination des propriétés chimiques

2.2.1.1. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon.

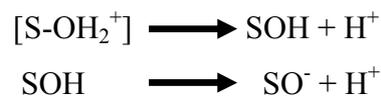
Fondé sur les travaux de Max Knoll et Manfred von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [49].

2.2.1.2. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC}) :

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981). Les titrages ont été réalisés à l'aide d'acide nitrique HNO_3 et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01M dans une solution d'électrolyte NaNO_3 0,01M. Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées, les mesures ont été effectuées avec une électrode de verre combinée ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3M).

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992). Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acido-basiques de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse (Kraepiel *et al.*, 1998) basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères :



Avec

$$K_{a1} = [\text{H}^+] \cdot [\text{SOH}]/[\text{S} - \text{OH}_2^+]$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+] \cdot [\text{SO}^-]/[\text{S} - \text{OH}]$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{S-OH}_2^+] + [\text{S-OH}] + [\text{S-O}^-]$$

Il est alors possible de déterminer le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle, pH_{zpc}

$$\text{pH}_{\text{zpc}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q :

$$Q = (C_a - C_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m$$

Q : charge de surface en mol.g^{-1}

C_a : quantité d'acide ajoutée en mol.L^{-1}

C_b : quantité de base ajoutée en mol.L^{-1}

m : prise d'essai en g.L⁻¹

Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Q = (Ca + [OH^-] - [H^+])/m$$

$$Q = (-Cb + [OH^-] - [H^+])/m$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH (Davranche *et al.* 2003) [53].

2.2.1.3. Analyse IRTF

L'analyse IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) est également une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des CA car elle permet une estimation qualitative des groupements oxygénés. Dans la majorité des travaux publiés cités par [25], on trouve généralement trois bandes à $\approx 1750 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ et une bande plus large centrée à 1250 cm^{-1} . La bande à 1750 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones. La bande à 1250 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O dans les acides carboxyliques, anhydrides, phénols, lactones et éthers. La bande à 1600 cm^{-1} est attribuée aux fonctions carbonyle/quinone, bien que certains auteurs l'associent aussi au à la vibration d'élongation C=C dans des systèmes polyaromatiques.

2.3. Application a l'adsorption

2.3.1. Choix des polluants

Dans le but d'examiner et d'étudier la capacité et l'affinité que possède le charbon actif granulé dans l'adsorption des micropolluants organo-inorganiques, d'une part, en régime statique (adsorption en système monocomposé simple et en système multicomposé) et d'autre part, en régime continu en lit fixe (adsorption dynamique). Nous avons choisi deux colorants commerciaux hydrosolubles largement utilisés dans les industries de textile et de la tannerie. Ces produits sont le Rhodamine B (RhB) et le vert malachite (VM). Pour le polluant inorganique, nous avons étudié le cadmium (Cd) qui est considéré l'un des polluants minéraux les plus préoccupant pour la santé et l'environnement en raison des contaminations qu'il cause dans les sols et de sa toxicité pour les végétaux, les animaux et l'homme.

2.3.2. Caractéristiques des adsorbats étudiés

2.3.2.1. Rhodamine B (RhB)

L'un des plus importants colorants xanthéniques largement utilisé dans les textiles. Il est nocif en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires. A été prouvé expérimentalement par plusieurs auteurs cités par [54] la haute toxicité du RhB envers les êtres humains et les animaux et également sa cancérogénicité et sa neurotoxicité.

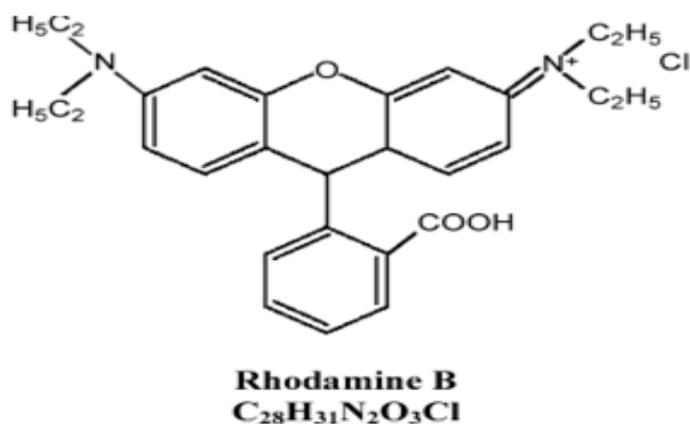


Figure.2.1. structure du Rhodamine B (RhB)

2.3.2.2. Vert de malachite (VM)

Le vert malachite est un produit chimique toxique essentiellement réputé pour ses qualités de colorant bleu-vert. Du point de vue application il a été utilisé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson [55]. La formule semi-développée de VM est la suivante :

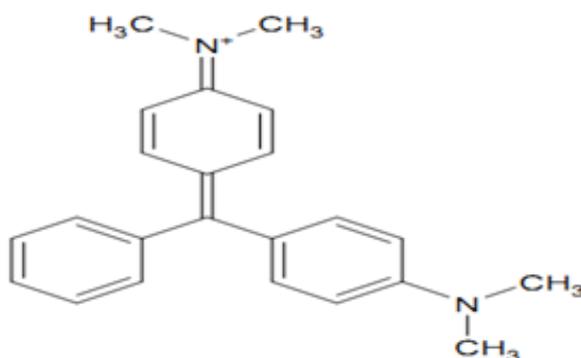


Figure.2.2. Structure du vert malachite utilisé.

2.3.2.3. Cadmium

Le cadmium est un élément relativement rare et n'existe pas naturellement à l'état natif. Il existe dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm où il est souvent associé au zinc et au plomb. Il est également obtenu comme sous-produit de raffinage du plomb et du cuivre.

Le cadmium est utilisé dans une multitude d'industries dont la principale est celle du recouvrement des métaux pour empêcher la corrosion, la fabrication des accumulateurs électriques, des pigments, des stabilisants pour les matières plastiques et des alliages. Le cadmium présente un risque pour le consommateur même à des faibles doses. La concentration admissible du cadmium dans l'eau potable de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ [56].

Son comportement est proche de celui du Zn, ou d'autres éléments comme Mg, Ni, Co, Fe et parfois même Ca. Sa principale forme dans la nature est CdS [57]. En solution aqueuse, il est stable sous forme de cation Cd^{2+} hydraté. Il peut également former des hydroxydes et des complexes ioniques avec les chlorures, les carbonates, les nitrates et les sulfates. Il réagit également fortement avec les composés organiques. Le potentiel rédox et le pH sont des facteurs importants de la mobilité de l'ion Cd^{2+} . Le diagramme de spéciation présenté dans la Figure 2.3 suivante montre les différentes formes de cadmium en fonction du pH.

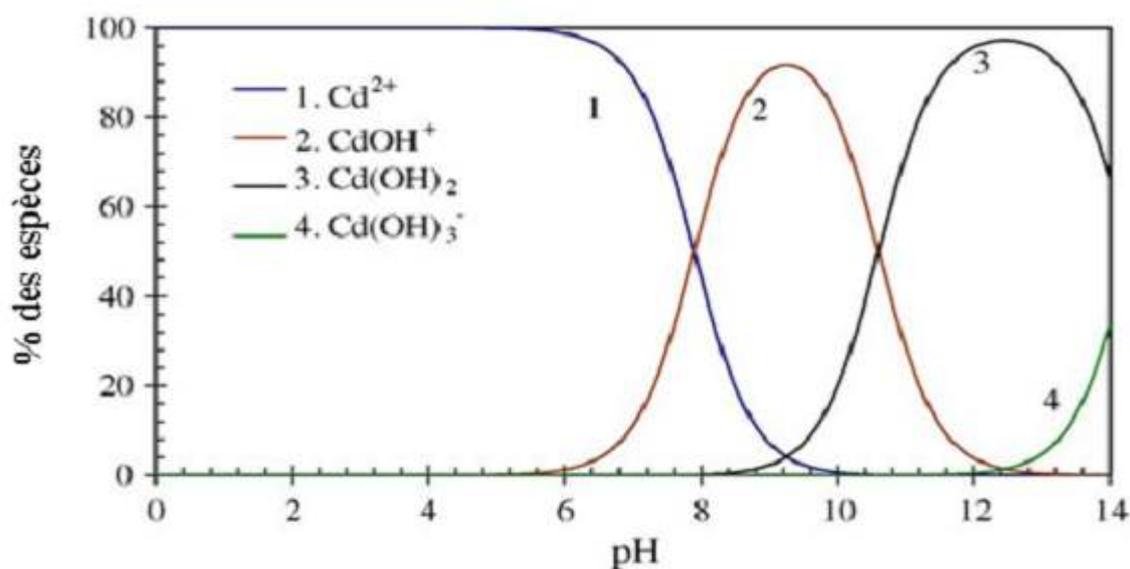


Figure. 2.3. Diagramme de spéciation du cadmium [56].

Le Tableau.2.1 : présente les différentes propriétés physico-chimiques des adsorbats utilisés :

Adsorbats	Masse molaire (g.mole ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	pKa	S (g.L ⁻¹)	Co (mg.L ⁻¹)
Rhodamine B (RhB)	479	553	6.41		100
Vert malachite (VM)	420	620	10	110	100
Cadmium (Cd)	112	228	–		100

2.3.3. Préparation des solutions

Les trois solutions utilisées sont préparées à des concentrations initiales de 100 mg/l, dans des flacons sombres à bouchons, à partir des solutions mères de 1g.L⁻¹ préalablement préparées.

2.4. Méthodes de dosage

2.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière [58]. Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial.

On définit l'absorbance A d'une solution comme :

$$A = \log I_0 / I \quad \text{Eq.2.1}$$

Selon la loi de Beer –Lambert et pour une longueur d'onde donnée :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda * l * C \quad \text{Eq.2.2}$$

Où

ϵ_{λ} : coefficient d'extinction du chromophore ($\epsilon = f(\lambda)$) ;

l : longueur de l'échantillon en cm ;

C : concentration molaire de la solution.

Pour déterminer les concentrations de chaque soluté dans le mélange et afin d'éliminer les éventuelles interférences entre les différents micropolluants dans le cas des mélanges binaires et ternaires, nous avons appliqué des équations de correction.

Pour un couple d'adsorbats (RhB/VM), nous avons les deux équations suivantes :

$$C_{RhB} = \frac{\epsilon_{GM2}d_{\lambda1} - \epsilon_{GM1}d_{\lambda2}}{\epsilon_{RhB1}\epsilon_{GM2} - \epsilon_{RhB2}\epsilon_{GM1}} \quad \text{Eq.2.3}$$

$$C_{GM} = \frac{\epsilon_{RhB1}d_{\lambda2} - \epsilon_{RhB2}d_{\lambda1}}{\epsilon_{RhB1}\epsilon_{GM2} - \epsilon_{RhB2}\epsilon_{GM1}} \quad \text{Eq.2.4}$$

Où

(ϵ_{RhB1} , ϵ_{GM1}) et (ϵ_{RhB2} , ϵ_{GM2}) représentent respectivement les constantes d'absorptivité de RhB ($\lambda_{max} = 553$ nm) et du VM ($\lambda_{max} = 620$ nm).

Les différentes valeurs des constantes d'absorptivité sont regroupées dans le Tableau 2.2 suivant :

Tableau 2.2: Constantes d'absorptivité (ϵ) des deux colorants utilisés.

colorant	$\lambda_{max}=553$	$\lambda_{max}=620$
Rhodamine B (RhB)	0,190	0,0007
Vert malachite	0,0304	0,141

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700 en utilisant des cuves en quartz ($c=1$ cm).

Le dispositif expérimental utilisé apparaît dans la figure 2.4 suivante :



Figure.2.4 : Schéma représentatif d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700.

2.4.2. Spectroscopie d'adsorption atomique « SAA »

Les concentrations résiduelles du micropolluant métallique étudié (Cd) sont mesurées par absorption atomique du type PYE UNICAM SP9. Les mesures de ces concentrations en Cd ont été réalisées à une longueur d'onde du maximum d'absorption (λ_{\max}) : 228 nm. L'adsorption atomique est menée d'un ordinateur qui fait les calculs lui-même et qui trace la courbe d'étalonnage et la garde dans sa mémoire. Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique, PYE UNICAM SP9 est montré dans la figure suivante :



Figure.2.5: Schéma représentatif de l'absorption atomique, PYE UNICAM SP9.

2.5. Protocoles expérimentaux d'adsorption

2.5.1. Equilibre d'adsorption en réacteur discontinu

2.5.1.1. Systèmes monocomposés simples

2.5.1.1.1. Cinétique d'adsorption

Le but de cette étude consiste à déterminer le temps de pseudo-équilibre de l'adsorption des micropolluants (RhB, VM et Cd) sur CAG. Les essais d'adsorption ont été réalisés à une température ambiante, à l'aide d'un secoueur de type EDMUND BUHLER GMBH sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 mL (Figure 2.6).



Figure 2.6 : Schéma du secoueur utilisé.

Pour chaque soluté, nous avons traité des volumes de solution identiques (100 ml) et de concentrations en micropolluant égales à 100 mg.l^{-1} avec des masses de 0,1 g d'adsorbant.

A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, des prélèvements sont effectués et filtrés sur des membranes. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées (pour RhB, VM) et par absorption atomique pour le cadmium.

Le contrôle du pH est effectué, pour chaque prélèvement, grâce à un pH-mètre de type "HANNA instruments pH 211" préalablement étalonné avant chaque mesure.

2.5.1.1.2. Isotherme d'adsorption

Les expériences sont réalisées en réacteur fermé dans une série de petits flacons de capacité 250 mL. L'opération consiste à mélanger des masses d'adsorbant allant de 10 à 100 mg avec les mêmes volumes d'adsorbat (100 mL). Les expériences ont été effectuées à une concentration initiale fixe (100mg.l^{-1}) et à un pH constant ($\text{pH}=5$). Le pH est ajusté par l'ajout de quelques gouttes d'acide nitrique (0,01N) ou de l'hydroxyde de sodium (0,01N).

L'étude a été effectuée à température ambiante pendant un temps de contact moyen de 8 heures. Celui-ci étant jugé suffisant pour atteindre l'équilibre adsorbant-adsorbat. Au-delà de ce temps de contact, tous les échantillons ont été filtrés sur des membranes (porosité $0,45\ \mu\text{m}$) puis analysés par UV-Visible à la longueur d'onde maximale appropriée (pour RhB, VM) et par absorption atomique pour le cadmium. Les résultats utilisés, pour chaque prélèvement représentent la moyenne arithmétique de trois à Cinq mesures.

Les concentrations résiduelles de chaque adsorbat étudié à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage préalablement établies à différents pH. Le suivi des pH finaux de ces différentes suspensions a été réalisé par un pH mètre (modèle HANNA instruments pH211).

2.5.1.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires et ternaires

2.5.1.2.1. Isothermes d'adsorption

Pour l'établissement des isothermes d'adsorption en mélanges binaires et ternaires, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui utilisé dans les systèmes monocomposés simples. Ainsi donc pour les différents mélanges binaires, nous avons choisi d'étudier les trois couples d'adsorbats suivants : (VM, RhB) ; (VM, Cd) ; (RhB, Cd). Avec les différents rapports ($r=1, 1/2, 2$), en fixant la concentration de l'un des éléments du couple, et en étudiant l'effet de l'ajout de l'autre. En ce qui concerne le mélange ternaire (VM, RhB, Cd), nous avons étudié quatre rapports r (VM/RhB/Cd) = (1, 1,1), (1, 2,1), (1, 1,2), (2, 1,1), toute en suivant le mode opératoire relatif à l'adsorption en mélange binaire.

2.5.1.3. Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées qui s'expriment en mg de soluté par gramme de solide adsorbant sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq.2.5}$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g-1);

C₀ : la concentration initiale de la solution (mg.L-1);

C_e: la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg.L-1);

V: le volume de l'adsorbant (L);

m : la masse de l'adsorbant (g);

L'isotherme d'adsorption du soluté est obtenue en traçant la courbe Q = f(Cr)

2.5.2. Protocole d'adsorption dynamique en lit fixe

Les expériences de l'adsorption dynamique en lit fixe sont effectuées dans une colonne en plexiglas (longueurs : 5 cm, diamètre interne : 1 cm) remplies avec des grains CAG. L'alimentation en solution colorée est réalisée par une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de 503 ml/h.

Des prises d'échantillon sont effectuées à la sortie de la colonne pour effectuer des mesures de l'absorbance aux longueurs d'ondes appropriées.

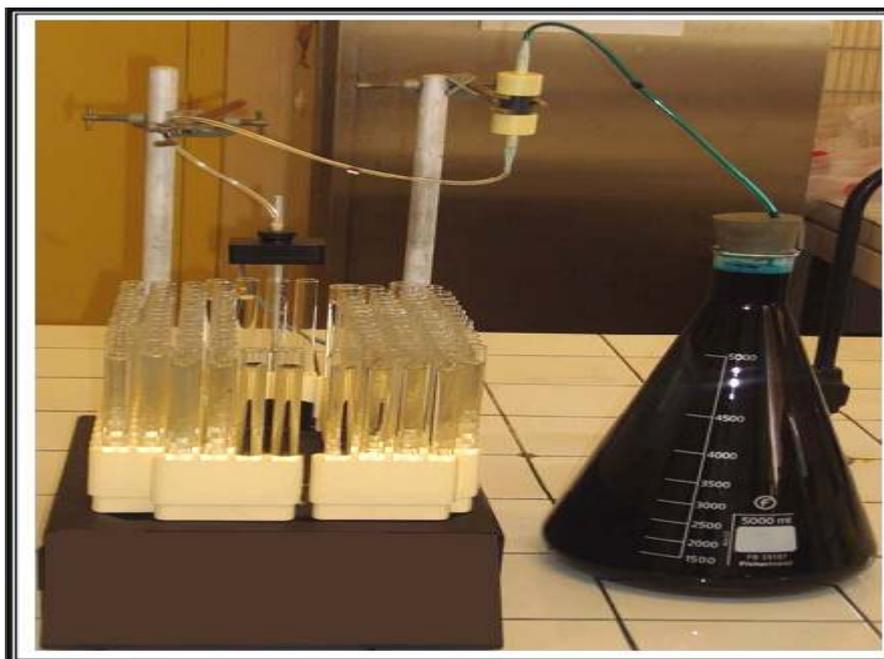


Figure .2.7: Schéma du procédé utilisé dans l'adsorption dynamique en lit fixe.

CONCLUSION

Cette présente étude avait pour objectif d'aborder une étude sur l'adsorption compétitive en mélanges binaires et ternaires en utilisant le charbon actif granulé (CAG) pour l'élimination de certains micropolluants susceptibles d'être présents dans les eaux d'effluents industriels. L'objectif primordial étant d'examiner et d'étudier ses capacités d'adsorption ainsi son affinité afin de l'utiliser dans l'adsorption dynamique en lit fixe.

L'étude du comportement de charbon actif dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples et en mélanges (adsorption compétitive) nous a permis de dégager les renseignements suivants :

- ✓ les résultats des cinétiques d'adsorption en systèmes monocomposés simples montrent de façon générale, qu'un temps de 6 heures est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre.
- ✓ Les isothermes d'adsorption relatives à chaque micropolluant aux pH acides montrent clairement que le VM reste le plus adsorbé sur la matrice adsorbante suivie par le RhB et le Cd. La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est plus représentatif pour l'ensemble des adsorbats utilisés.
- ✓ Les isothermes d'adsorption des trois adsorbats obtenues dans les systèmes binaires montrent globalement que la présence d'un co-soluté dans le mélange semble modifier l'état d'équilibre du système monocomposé simple. En raison des phénomènes d'adsorption compétitive, il a été montré que la capacité d'adsorption diminue quelque soit le rapport massique employé (RhB/VM, RhB/Cd, VM/Cd).
- ✓ Pour l'adsorption en mélange ternaire nous avons constaté que les capacités d'adsorption des trois micropolluants RhB, VM et Cd, sont diminuées par rapport aux celles obtenues dans les systèmes monocomposés simple. Ce qui montre l'effet antagonistique de l'adsorption compétitive entre les trois micropolluants ciblés sur les grains CAG.

Afin de tester l'efficacité de l'adsorbant CAG en adsorption dynamique sur lit fixe, notre choix s'est fixé sur les deux colorants cationiques VM et RhB. Les résultats des courbes de percée en système seul et multicomposé nous ont permis de tirer les constatations suivantes :

Conclusion

- ✓ le temps de percée obtenu pour le RhB ainsi que l'équilibre d'adsorption apparaissent plus rapidement que celui obtenu par le VM. Cela confirme l'adsorption de VM plus préférentielle constatée en système discontinu.
- ✓ l'allure générale des courbes de percée du VM en mélange à différents rapports massiques est influencée par la concentration initiale en RhB. En effet pour des concentrations élevées de RhB, le temps de percée ainsi que l'équilibre d'adsorption apparaissent plus rapidement.

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : différences principales entre l'adsorption physique et chimique [7].....	16
Le Tableau.2.1 : présente les différentes propriétés physico-chimiques des adsorbats utilisés.....	43
Tableau 2.2: Constantes d'absorptivité (ϵ) des deux colorants utilisés.....	44
Tableau 3.1 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des micropolluants : RhB, VM et le Cd sur le CAG.....	61

Listes des figures

Figure 1.1 : schéma descriptif de l'adsorption physique [8].....	15
Figure.1.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [14].....	17
Figure.1.3 : Molécules étudiées par Garcia-Araya et al.....	20
Figure.1.4 : Les quatre types d'isothermes (D'après Giles et al. [29], extrait de Limousin et al. [32]).....	26
Figure.1.5. Courbe de perçage pour un lit fixe (breakthrough curve) [8].....	31
Figure.1.6. Courbe de percée du charbon actif (NORIT 830) sur le diuron (20 mg/L).....	32
Figure.1.7. Courbes de perçage sur charbon d'un mélange benzène – toluène [47].....	32
Figure.2.1. structure du Rhodamine B (RhB).....	41
Figure.2.2. Structure du vert malachite utilisé.....	41
Figure. 2.3. Diagramme de spéciation du cadmium [56].....	42
Figure.2.4 : Schéma représentatif d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700.....	45
Figure.2.5: Schéma représentatif de l'absorption atomique, PYE UNICAM SP9.....	45
Figure.2.6 : Schéma du secoueur utilisé.....	46
Figure.2.7: Schéma du procédé utilisé dans l'adsorption dynamique en lit fixe...	48
Figure 3.1 : Images MEB montrant la morphologie de CAG à différent mode de résolution.....	50
Figure.3.2 : courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour le charbon actif granulé (CAG).....	51
Figure.3.3 : cinétiques d'adsorption des trois micropolluants (RhB, VM, Cd) sur le charbon actif granulé (CAG).....	52
Figure 3.4 : isothermes d'adsorption des trois micropolluants en système simple	54
Figure 3.5 : effet du pH sur l'adsorption de RhB.....	55
Figure.3.6 : la structure chimique de RhB (forme cationique).....	56
Figure 3.7 : la structure chimique de RhB (forme zwitterionique).....	56
Figure 3.8 : la structure tridimensionnelle de la forme zwitterionique de la molécule du RhB.....	57
Figure 3.9 : schéma représentatif de l'opération de la dimérisation (agrégation)..	57

Figure 3.10 : effet du pH sur l'adsorption de VM.....	58
Figure 3.11 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/VM) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du RhB sur le support CAG à différent rapport r.....	63
Figure 3.12 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/VM) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différent rapport r.....	63
Figure 3.13: Isothermes d'adsorption en mélange (RhB/Cd) montrant l'influence de Chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur CAG.....	65
Figure 3.14: Isothermes d'adsorption en mélange (VM/Cd) montrant l'influence de Chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur CAG.....	66
Figure 3.15: Isothermes d'adsorption en mélange ternaire (RhB/VM/Cd) montrant l'influence de Chaque soluté sur l'adsorption des autres sur CAG.....	67
Figure 3.16 : Les courbes de percée des colorants VM et RhB en systèmes monocomposés simples.....	69
Figure 3.17 : les courbes de percée en mélange binaire (RhB/VM) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différent rapport r.....	70

INTRODUCTION

Les innovations successives qu'a connues le monde depuis la fin du dix-neuvième siècle ont permis de rehausser le niveau de vie de l'homme. Cependant même si cette technologie a permis de faciliter nos tâches quotidiennes par l'invention de nouvelles molécules chimiques et des machines en augmentant les rendements de production (agriculture, industrie...), elle a en contre partie généré des problèmes dont les conséquences sont néfastes pour notre santé voire à long terme pour notre survie. Les changements climatiques, la disparition de certaines espèces végétales ou animales en sont les premiers signes. Ils sont le résultat d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre dans notre écosystème.

Au cours de ces dernières années, la prise de conscience du danger que représente la pollution de notre espace de vie est une réalité et une nécessité qui doit se manifester par une lutte sous toutes ses formes par l'ensemble des acteurs sociaux et industriels. La pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Elle est issue d'une diffusion des contaminants organiques et inorganiques lesquels peuvent nuire à la santé et le devenir de l'être vivant. La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et que le développement économique engendre des problèmes de pollution puisque les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants.

Parmi les industries qui utilisent de l'eau en quantité importante, on trouve l'industrie du tannage et du textile, où elle est utilisée essentiellement dans la teinture et la finition. Les rejets de l'industrie du textile sont connus par leur coloration intense, la présence des colorants est un problème inévitable, dû au taux d'épuisement des bains de teinture qui ne sont jamais à 100%. Un certain pourcentage reste toujours dans l'effluent. Et puisque la moindre quantité présente dans l'effluent est automatiquement perçue par l'œil humain, une décoloration totale de ces effluents avant de les rejeter dans le milieu naturel est nécessaire.

L'objectif primordial des industriels, est de trouver un procédé de traitement qui soit techniquement et économiquement adapté aux moyens de l'entreprise. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants, l'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques les plus répondues. Pour toutes ces raisons évoquées, de nombreux laboratoires pluridisciplinaires se sont orientés à la synthèse et préparation de matériaux adsorbants à base de matériaux naturels tels que : les charbons actifs préparés à partir des

Introduction

cosses de riz (Y,Guo et al.[1]), matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes destinées essentiellement aux traitements des eaux par adsorption de micropolluants organiques hydrosolubles tels que des phénols (Bouras et al.[2]), des colorants (Zermane et al.[3]), zéolithes, tufs, pouzzolane etc....

Grâce à leurs propriétés physico-chimiques et surfaces spécifiques qu'ils développent, les charbons actifs présentent un fort pouvoir adsorbant, et demeurent, malgré leurs prix élevé la technique de choix dans ce domaine [4].

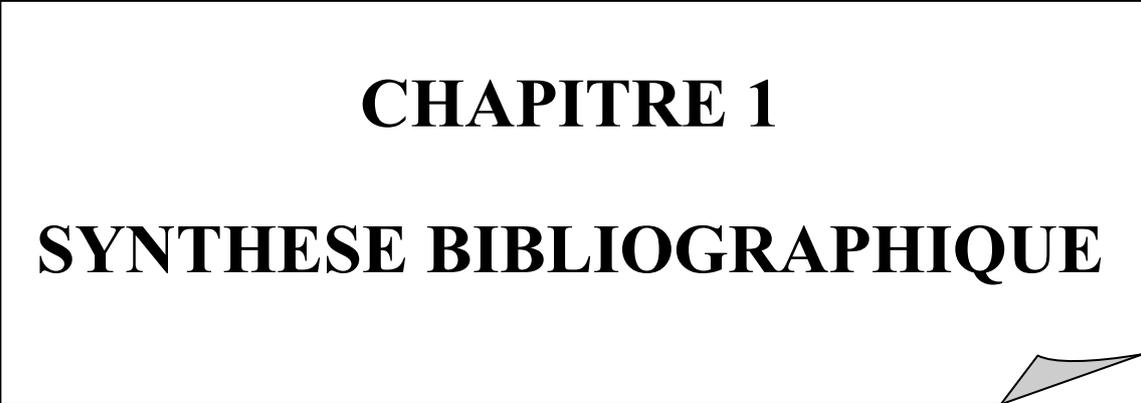
Dans le domaine de l'adsorption dynamique, en réacteur continu sur lit fixe, le charbon actif granulé (CAG) demeure le seul support solide poreux à être utilisé aujourd'hui. La conception d'un tel procédé exige le choix approprié de certains paramètres caractérisant le lit fixe à savoir : le type de l'adsorbant, le temps de séjour et la hauteur du lit. Bien que le CAG se caractérise par un grand pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique.

De façon générale, le plan de ce mémoire s'articulera de la manière suivante :

- Le premier chapitre consacré à une synthèse bibliographique comprenant :
 - Une partie qui présente les bases théoriques de l'adsorption en système monocomposé simple et/ou en mélange binaire et ternaire, ainsi qu'une synthèse bibliographique actualisée sur les différents travaux publiés relatifs à l'adsorption compétitive.
 - Une deuxième partie relative à l'adsorption dynamique en système continu.
 - Une dernière partie où sont rassemblées des généralités sur les charbons.
- La seconde partie (chapitre 2) sera consacrée à la présentation du matériel et les méthodes utilisées dans cette étude. De plus, les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des différentes matrices préparées, de quantification des solutés et les protocoles expérimentaux utilisés seront, elles aussi, présentées.
- La troisième partie (chapitre 3) est consacrée à la présentation des différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

On terminera par une conclusion générale.

CHAPITRE 1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE



CHAPITRE 2
MATERIEL ET METHODE



CHAPITRE 3
RESULTATS ET DISCUSSION

CONCLUSION

INTRODUCTION

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Introduction

Le charbon actif granulé commercialisé sera utilisé dans l'adsorption vis-à-vis de certains polluants inorganiques et organiques. L'objectif primordial étant d'examiner et d'étudier ses capacités d'adsorption en système seul et multicomposé, ainsi son affinité afin de l'utiliser dans l'adsorption dynamique en lit fixe.

3.2. Caractérisation du charbon actif utilisé3.2.1. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie de charbon actif utilisé. Les images de microscopie électronique à balayage obtenues par diffusion des électrons secondaires à une échelle d'environ 10 μm et à différent mode de résolution sont présentées dans la figure 3.1 ci-après.

La caractérisation au MEB a été utilisée notamment pour examiner la morphologie de support étudié. A ce titre, le support CAG semble avoir une morphologie régulière et ordonnée, et il présente une distribution assez homogène du point de vue de sa granulométrie.

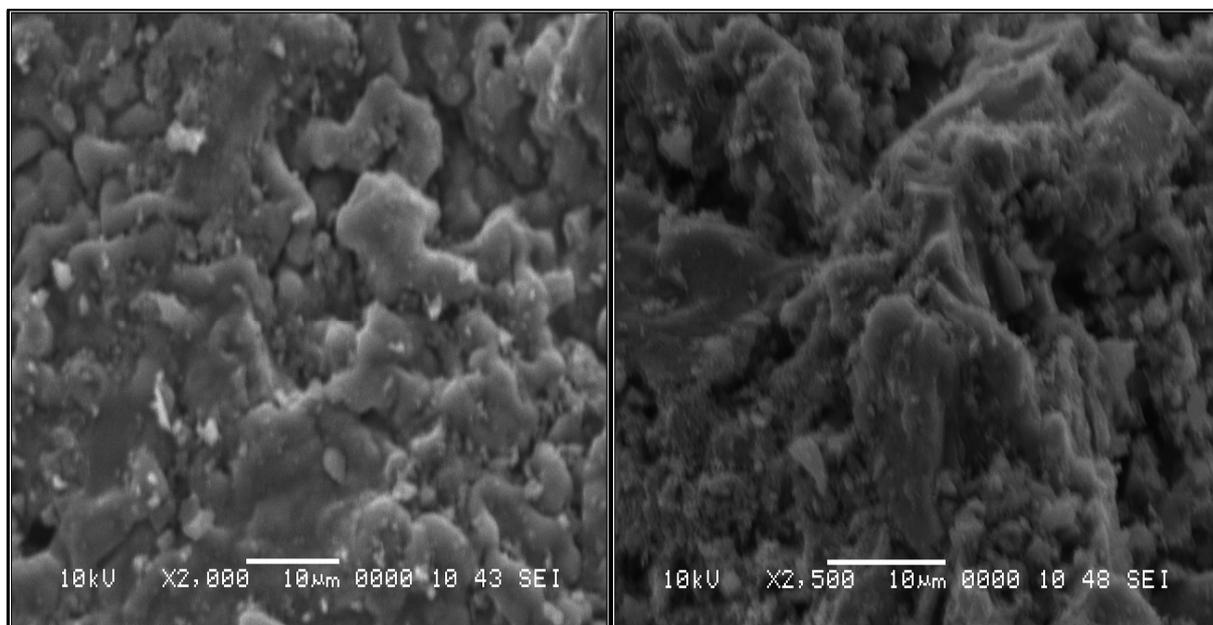


Figure 3.1 : Images MEB montrant la morphologie de CAG à différent mode de résolution

3.2.2. Propriétés acido-basiques de surface :

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans lequel le solide existe avec un potentiel électrique neutre. La connaissance du pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique du support solide utilisé.

La figure.3.3 montre l'évolution de la charge de surface en fonction du pH de la suspension. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe $Q=f(\text{pH})$ et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité Q (mg.g^{-1}) est nulle ($Q=0$).

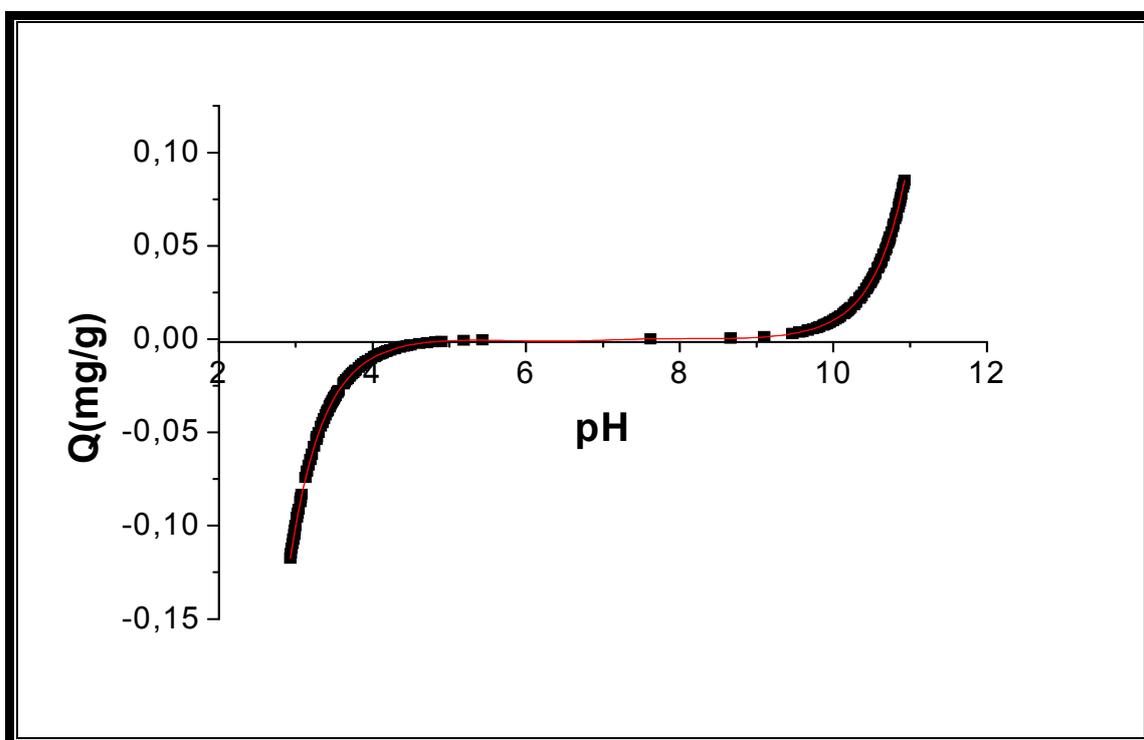


Figure.3.2 : courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour le charbon actif granulé (CAG).

L'examen de cette courbe montre de façon claire que la quantité de charge calculée augmente dans le même sens que le pH jusqu'à atteindre une valeur de 0,085 mg/g correspondant au pH de 11.

Cette courbe peut être divisée en 3 zones distinctes que nous présentons comme suit :

- ✓ La première zone à l'intérieur de laquelle les quantités de charge varient entre $-6,30 \times 10^{-5}$ et $-0,11$ mg/g correspond aux pH acides. Elle se situe dans les plages de pH comprises entre 3 et 6 ($3 < \text{pH} < 6$).

- ✓ La seconde zone est située dans l'intervalle ($6 < \text{pH} < 8$).
- ✓ La troisième zone est localisée dans la plage ($8 < \text{pH} < 11$).

L'effet de pH sur la variation de charge permet notamment de déterminer la valeur de pH_{pzc} , qui renseigne sur l'existence d'une surface non chargée. La valeur de ce paramètre obtenue schématiquement a été estimée à 7.

3.3. Etude en réacteur statique de l'adsorption

3.3.1. Adsorption en systèmes monocomposés simples

Dans un premier temps, des tests d'adsorption, en réacteur discontinu et en systèmes monocomposés simples seront effectués. Les résultats attendus devraient permettre de mettre en évidence le comportement de charbon actif granulé (CAG) envers chacun des trois micropolluants inorganiques et organiques ciblés (RhB, VM, Cd).

Au préalable, des études cinétiques ont été effectuées pour atteindre le pseudo-équilibre d'adsorption et déterminer le temps de contact.

3.3.1.1. Cinétique d'adsorption

Dans cette étude cinétique, nous avons suivi les résultats de la cinétique d'adsorption des trois substrats (RhB, VM et Cd) à une concentration initiale de 100 mg.l^{-1} et au pH du milieu. Les résultats correspondants sont représentés dans la Figure 3.4 suivante :

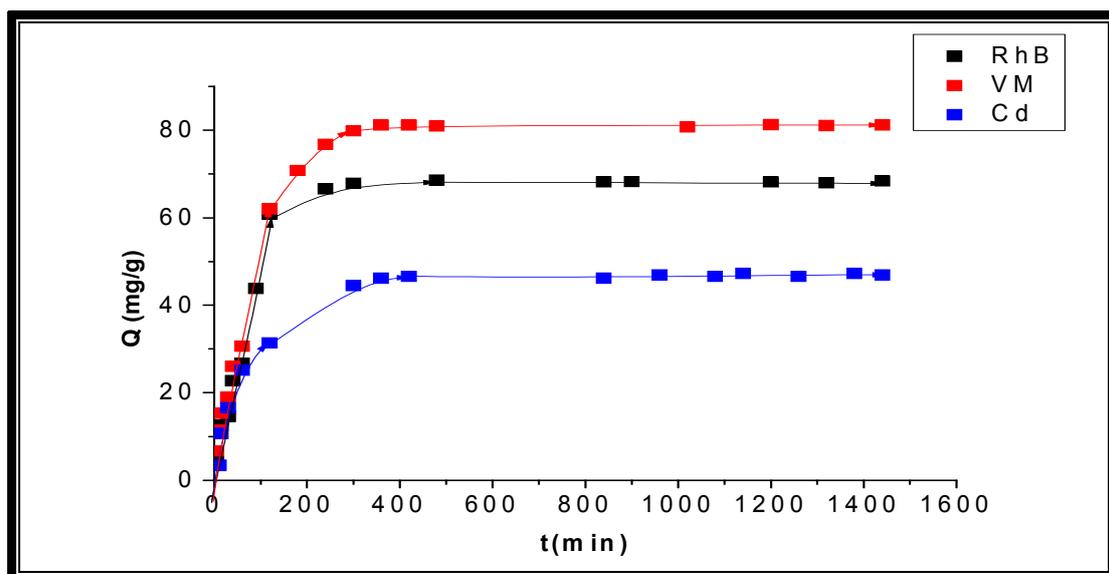


Figure.3.3: cinétiques d'adsorption des trois micropolluants (RhB, VM, Cd) sur le charbon actif granulé (CAG)

La Figure 3.4 représente l'évolution de la quantité adsorbée du soluté en fonction du temps. De façon générale, l'allure de ces courbes permet de mettre en évidence les deux zones suivantes :

- ❖ La première zone caractérisée par une forte adsorption de l'adsorbat dès les premières minutes de contact adsorbat/CAG obtenue à une concentration initiale de 100 mg.l⁻¹. La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants au delà d'un certain temps.
- ❖ La deuxième zone se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté (RhB, VM ou Cd) est maximale avec des taux d'élimination qui dépassent : 68% pour le RhB, 80% pour le VM, 47% pour le Cd. Et les cinétiques d'adsorption deviennent très lentes.

A ce stade, nous pouvons considérer que le système est dans une phase de pseudo équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

En définitive et pour toutes les cinétiques réalisées, les temps d'équilibre sont presque identiques et varient entre 300 et 350 mn. En se basant sur ces résultats, il apparaît nettement que l'affinité de l'adsorbant CAG vis –à-vis de ces trois éléments étudiés évolue dans le sens séquentiel suivant : VM > RhB > Cd²⁺, avec une nette préférence pour le VM.

Pour tous les essais d'adsorption suivants, nous avons opté pour un temps de contact de 6 h qui est jugé suffisant pour atteindre le temps de pseudo-équilibre.

3.3.1.2. Isothermes d'adsorption

Afin de tracer les isothermes d'adsorption, l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre Q_e (mg.g⁻¹) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg.L⁻¹) des trois adsorbats a été étudiée. Les résultats correspondants sont traduits sous forme de courbes $Q_e = f(C_e)$ (figure 3.5).

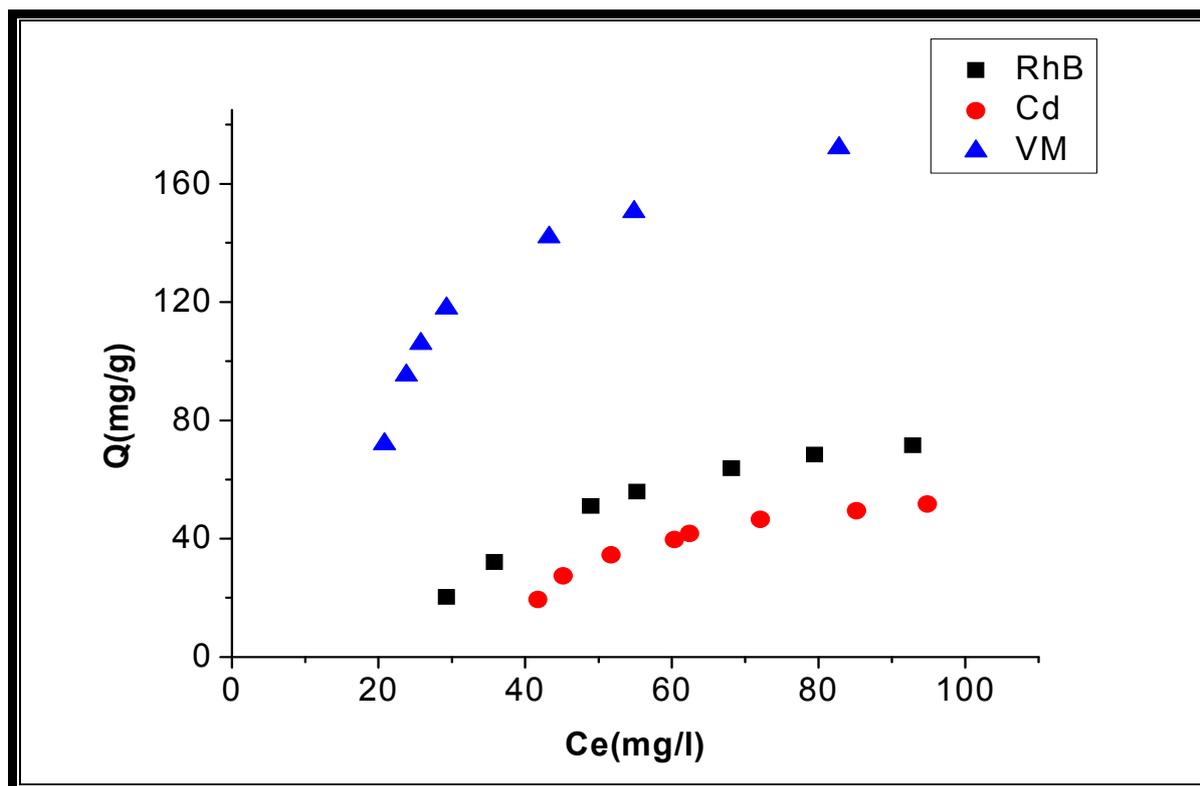


Figure 3.4 : isothermes d'adsorption des trois micropolluants en système simple

L'examen de ces résultats obtenus montre, de façon générale, que les isothermes d'adsorption selon la classification de Giles sont de types: Langmuir (types I) dans le cas des trois micropolluants [29]. Ces isothermes peuvent se diviser en deux étapes :

- La première étape caractérise une adsorption faible où les molécules d'adsorbant sont retenues probablement par les forces physiques de type électrostatiques.
- La deuxième étape, est caractérisée par une grande variation de l'adsorption ce qui montre que la matrice devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions, à la fois, entre adsorbant-adsorbant et entre les molécules de l'adsorbant elles-mêmes.

D'après les courbes présentées dans la Figure 3.4 nous pouvons constater que les trois micropolluants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis de notre solide adsorbant utilisé. Ces courbes montrent aussi que le VM s'adsorbe le mieux sur le support CAG par rapport au RhB et Cd ce qui explique la grande affinité VM-CAG.

Dans ce qui suit, nous allons discuter les résultats obtenus en proposant des interprétations relatives aux isothermes d'adsorption des trois solutés sur le CAG.

❖ Pour le Rhodamine B (RhB)

Le RhB est un acide aminé aromatique qui possède des caractéristiques amphotères à cause de la présence à la fois des groupements amines ($-NHR_2$) et d'autres groupements carboxyliques ($-COOH$) [59]. La nature de charge de RhB dépend fortement du pH de la solution.

L'effet du pH sur les capacités d'adsorption de RhB sur le support CAG est présenté sur la figure 3.6 suivante :

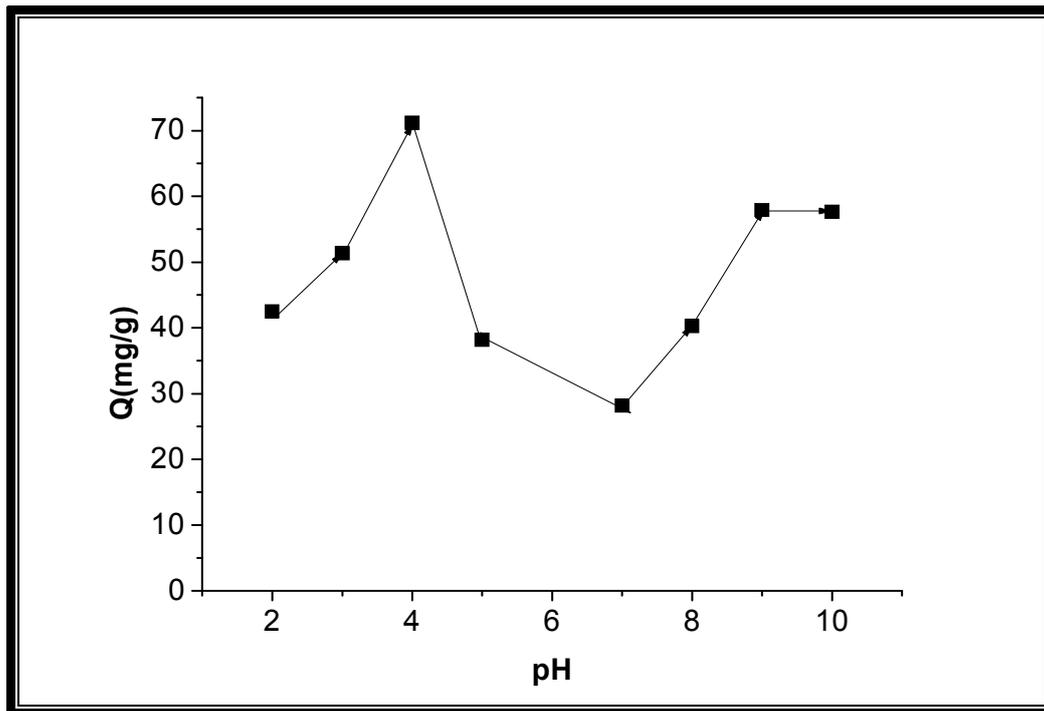


Figure 3.5 : Effet du pH sur l'adsorption de RhB

D'après cette courbe on peut observer que l'effet du pH sur les quantités adsorbées présente deux pics :

- ✓ Le premier pic a été observé à une valeur de pH 4 correspond à un taux de rétention de 71%.
- ✓ Un deuxième pic a été remarqué à une valeur de pH 9 correspond à un taux d'élimination de 51%.

D'après plusieurs auteurs (Y. Guo et al. [60], Li Li et al. [59], J. Anandkumar, B. Mandal [61]) le RhB peut se trouver sous deux formes dans une solution aqueuse selon l'évolution du pH.

➤ A des valeurs de pH inférieures à 4 : le RhB se comporte comme un cation qui possède une forme monomérique avec une petite taille d'environ 0,7 nm (figure.3.7). ce qui permet l'accès facile des molécules de RhB dans la structure des pores de charbon.

L'augmentation des quantités adsorbées obtenus dans l'intervalle de pH (2-4) peut être aussi expliqué par la diminution de nombre des sites chargés positivement, et en parallèle l'augmentation de nombre des sites chargés négativement favorisant la rétention des ions cationiques de RhB.

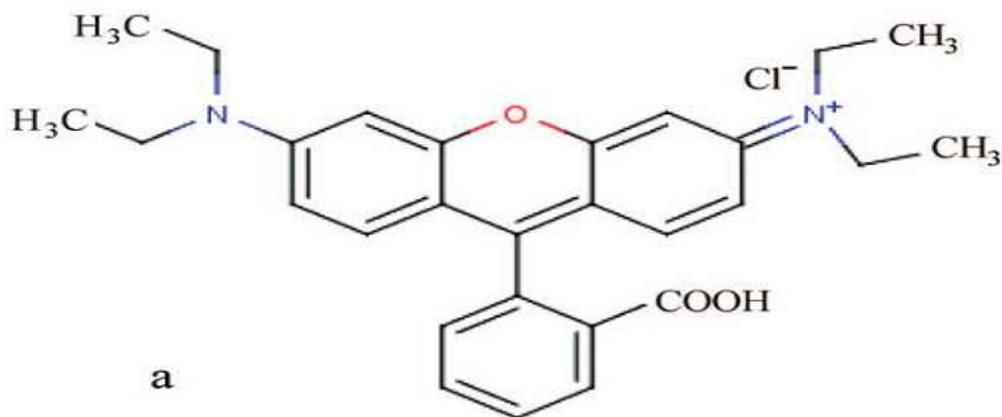


Figure.3.6 : la structure chimique de RhB (forme cationique).

❖ A des valeurs de pH supérieures à 4 : la molécule de Rhodamine B prend la forme zwitterionique (figure 3.8).cette dernière entraîne une augmentation de la dimérisation (opération d'addition de deux molécules monomériques de RhB pour constituer un dimère), ce qui rend la molécule de RhB trop grande avec une taille d'environ de 1.8 nm (figure 3.9) et elle devient incapable de pénétrer dans la structure des pores.

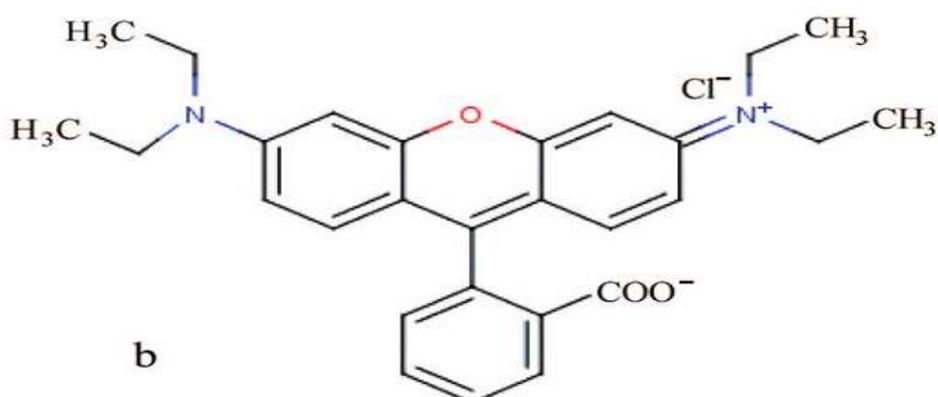


Figure 3.7 : la structure chimique de RhB (forme zwitterionique).

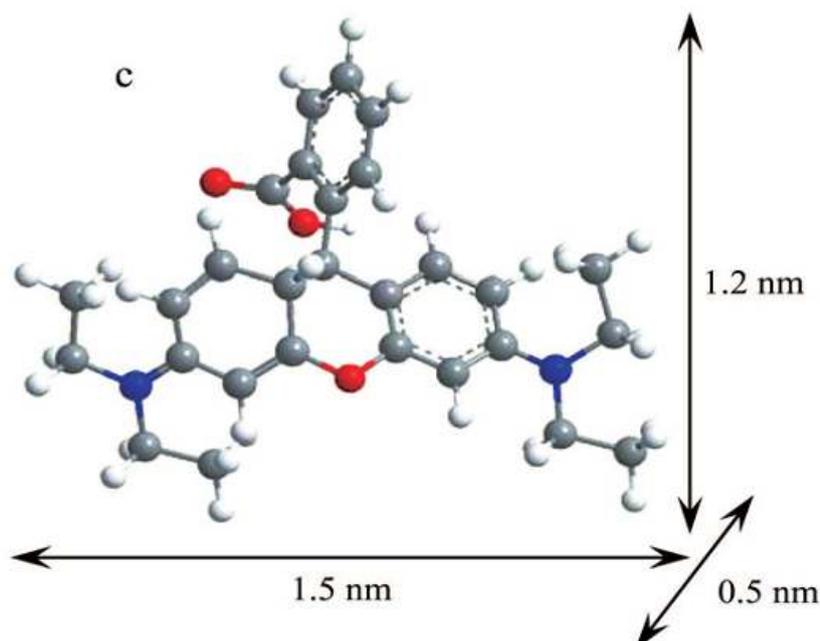


Figure 3.8 : la structure tridimensionnelle de la forme zwitterionique de la molécule du RhB.

Il est à signaler à ce passage que plusieurs études ont été portées sur l'opération de la dimérisation nommée aussi l'agrégation des molécules monomériques de RhB (figure 3.10). Parmi ces études on peut citer l'étude effectuée par Ghanad zadeh et al. [62].

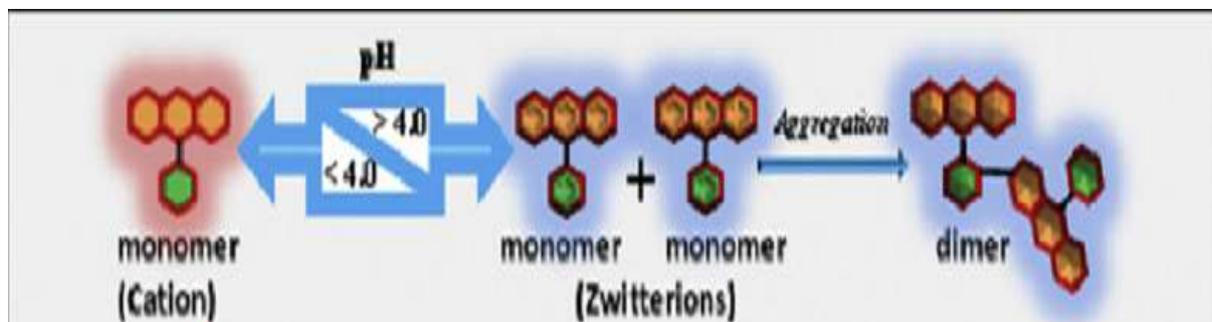


Figure 3.9 : schéma représentatif de l'opération de la dimérisation (agrégation).

Dans notre cas, la forme Zwitterionique (RhB^{\pm}) est la plus prédominante à une valeur de $pH = 5$, et à cette valeur du pH l'adsorbant est chargé positivement ($pH_{pzc}=7$) donc nous assistons, à la fois, à des interactions répulsives qui s'ajoutent aux autres interactions hydrophobes entre le charbon actif hydrophobe et les molécules du colorant qui sont, elles-mêmes, hydrophobes. Ceci, justifie les faibles quantités adsorbées observées correspondantes à un taux d'élimination de l'ordre de 18%. Les mêmes constatations ont été rapportées par Namasivayam et Kadirvelu[63] lors d'une étude de traitement des eaux colorées par une adsorption sur un charbon actif préparé à partir des rejets agricoles.

Lorsque le pH est supérieur à 7, les ions hydroxydes (OH^-) sont présents dans la solution d'une manière abondante et rentrent en compétition avec les ions COO^- qui forment un dimère (par la formation des liens avec les ions $-\text{N}^+$). A ce stade on assiste à une diminution de l'agrégation ce qui mène à l'augmentation de l'adsorption du RhB.

❖ pour le vert malachite (VM)

Pour étudier l'effet du pH sur l'adsorption de VM, les expériences ont été réalisées à des concentrations initiales de 100 mg.l^{-1} avec des masses de 100 mg d'adsorbant. Le pH a été étudié dans la gamme de pH 2-8 et les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.11

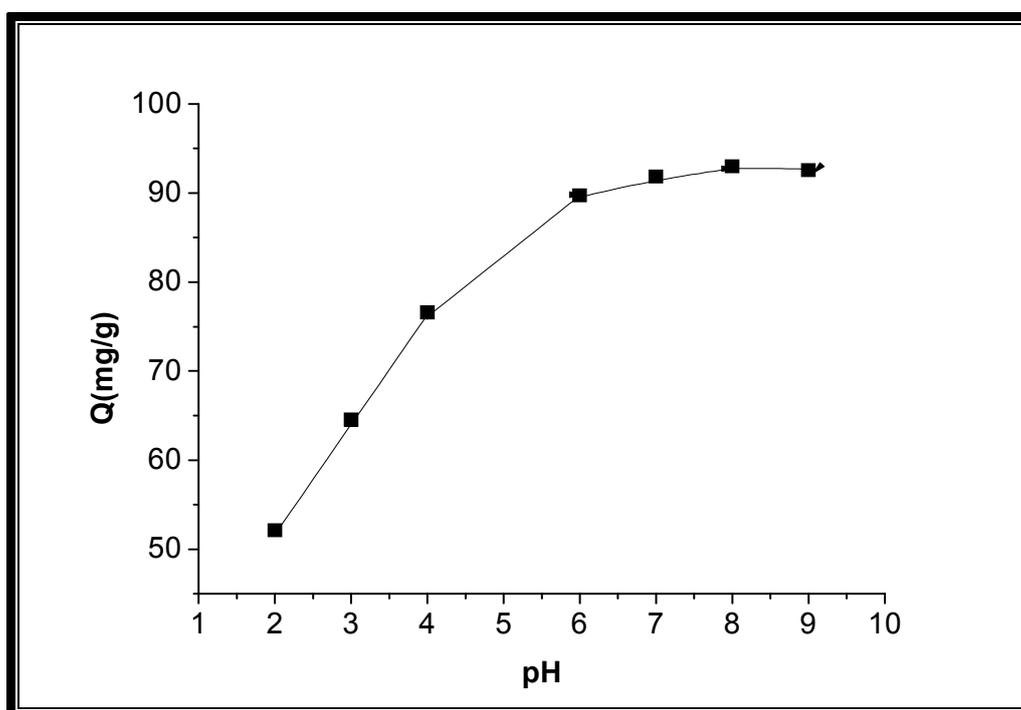


Figure 3.10 : effet du pH sur l'adsorption de VM

La figure montre que la quantité adsorbée du VM à l'équilibre a augmenté de 52,12 à 94,18 mg.g^{-1} avec l'augmentation de pH de 2 à 8. Le maximum a été observé à un pH de 8 et au-delà les valeurs de pH sont constantes. L'augmentation des quantités adsorbées dépend des propriétés de la surface d'adsorbant et la structure du colorant qui prend une forme cationique dans toute la gamme du pH étudiée (pH du milieu inférieur de pKa de VM).

D'après les études réalisées par Önal et al. [64] et Hameed et al. [65] la protonation de VM se produit dans un milieu acide et avec l'augmentation du pH du milieu le VM devient de plus en plus déprotoné.

A pH 5 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), c'est la charge positive qui domine la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, il pourrait y exister des interactions électrostatiques répulsives entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et celles positives du colorant. En revanche à pH 5, le mécanisme d'adsorption peut être visualisé comme un résultat des interactions hydrophobes entre les cycles aromatiques des molécules de vert malachite et la surface du CAG qui est, elle-même, hydrophobe.

Le taux d'élimination élevé du VM (79%), nous confirme que les interactions hydrophobes ont prévalu les répulsions électrostatiques entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et celles positives du colorant, provoquant ainsi, une augmentation de la capacité d'adsorption.

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de pH montre clairement que le VM à un pH acide est très hydrophobe et avec l'élévation de pH du milieu, le VM devient de plus en plus déprotoné et en parallèle le nombre des sites de l'adsorbant chargés positivement continue à diminuer tandis que le nombre des sites chargés négativement augmente favorisant la rétention des ions cationiques de VM.

A des valeurs de pH supérieures de 7, la surface de charbon se charge négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) et les cations de VM s'adsorbent par l'intermédiaire de fortes interactions électrostatiques qui s'établissent entre ces cations positifs et la charge négative de surface de CAG. Une tendance similaire a été observée par plusieurs auteurs (Y. Önal et al. [64], B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary [65]).

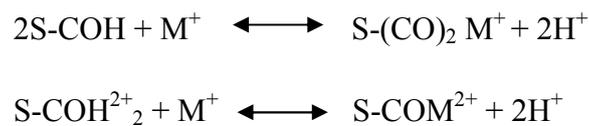
❖ Pour le cadmium (Cd)

De nos jours, il est connu que les espèces du cadmium présentes dans une solution aqueuse existent sous les formes suivantes : Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$ et $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [66, 67]. Selon le diagramme de spéciation (Figure 2.3), la forme Cd^{2+} sera majoritaire lorsque le $\text{pH} < 6$. Aux pH basiques par contre, le cadmium se précipite sous forme de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Dans la gamme $6 < \text{pH} < 8$, le Cd se trouve principalement sous forme de Cd_2^+ et $\text{Cd}(\text{OH})^+$

À $\text{pH} = 5$, des interactions répulsives se développent entre les charges positives des ions Cd avec celles de la surface du charbon ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$) qui est chargée positivement. Ceci, ce traduit par des rétentions de l'ordre de $49,65 \text{ mg.g}^{-1}$ obtenues par le charbon actif.

Dans ces conditions, Le fait que l'adsorption de ces ions métalliques sur le support adsorbant a lieu dans la solution. Cela indique une formation des liens entre les cations de cadmium (Cd^{2+}) et les groupements oxygénés de surface de charbon actif.

D'après plusieurs auteurs (Tajar [67], Rangel-Mendez et al. [68], Kadirvelu et al. [69]) le mécanisme d'adsorption de cadmium sur le charbon actif est basé sur un modèle d'échange ionique ou une formation des complexes entre les groupements oxygénés de surface et les ions métalliques de cadmium comme expliqué ci-dessus.



Il devrait également préciser que les ions de H^+ libérés par l'opération d'échange ionique entraînent une diminution de pH de la solution. Et cela a été constaté dans notre cas, ou on a trouvé une valeur finale de pH égale à 4. Ces résultats sont en parfaite concordance avec ceux obtenus antérieurement par Namasivayam, C et al. [70]

3.3.1.3. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système monocomposé simple

L'étude expérimentale de l'adsorption de chaque micropolluant (RhB, VM et Cd) sur le support CAG, nous a permis de traiter des résultats d'adsorption à l'aide des deux modèles classiques suivants: Freundlich, Langmuir que nous représentons dans le Tableau 3.1 ci-après.

La modélisation des isothermes d'adsorption (les systèmes monocomposés simples) a été effectuée par la régression non linéaire en utilisant le logiciel Origine 8. Celui-ci, nous a permis en effet d'effectuer les ajustements nécessaires qui s'adaptent le mieux à chaque cas étudié

Le principe de calcul adapté pour déterminer les différents paramètres est généralement basé sur des méthodes d'optimisation non linéaires suivantes :

- ✓ Simplexe
- ✓ Quasi-Newton
- ✓ Simplexe et Quasi-Newton
- ✓ Déplacement de la structure de Hooke Jeeves
- ✓ Hooke Jeeves et Quasi-Newton
- ✓ Rosembrook et Quasi-Newton

Toutes ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif qui nécessite un choix judicieux préalable du vecteur initial.

Ainsi donc, la méthode de résolution non linéaire a été appliquée pour les différentes isothermes d'adsorption relatives au RhB, VM et le Cd sur la matrice adsorbante CAG.

Les résultats de modélisation des isothermes d'adsorption sont présentés en termes de valeurs liées aux paramètres caractéristiques de chaque modèle. Nous les présentons dans le tableau 3.1 suivant :

Tableau 3.1 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des micropolluants : RhB, VM et le Cd sur le CAG.

polluant	pH	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
		$Q_e = K_f \cdot C_e^n$			$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$		
		K (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ g ⁻¹)	n	R ²	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	K (L.g ⁻¹)	R ²
Rh B	pH=5	1,714	0,841	0,886	284,397	0,003	0,902
VM	pH=5	20,652	0,490	0,884	265,248	0,0239	0,928
Cd	pH=5	0,972	0,887	0,862	296,378	0,00238	0,871

Les deux modèles nous ont amené à sélectionner le plus représentatif et qui se caractérise par les meilleurs coefficients de corrélation (R²). Ces modèles permettent aussi de déterminer les paramètres caractéristiques ayant des significations physiques.

Au vu de ce tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R² sont différentes. Visiblement, c'est le modèle de Langmuir qui semble s'approcher des résultats expérimentaux.

En se basant sur ces critères, c'est le modèle de Langmuir qui semble le plus indiqué pour représenter favorablement l'ensemble de nos résultats relatifs à l'adsorption des deux colorants (RhB, VM) et le micropolluant métallique Cd sur le support CAG.

Selon la classification de Giles et al. [29], les isothermes qui sont de type L sont généralement obtenus dans le cas d'adsorbants microporeux soumis à une saturation progressive des sites d'adsorption qui sont sensiblement équivalents.

3.3.2. Adsorption dans les systèmes binaires

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'adsorption des mélanges binaires de trois couples à savoir : (RhB/VM), (Cd/RhB) et (Cd/VM). La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas des systèmes monocomposés simples.

3.3.2.1. Isothermes d'adsorption

A ce stade, il est important de noter que l'adsorption de chaque micropolluant dans un système monocomposé simple reste fonction uniquement des interactions entre les molécules d'adsorbat et les sites existants à la surface de l'adsorbant CAG.

Dans le cas de la présence d'un deuxième micropolluant, en systèmes binaires, les deux solutés entrent en compétition envers les mêmes sites d'adsorption même si l'adsorption préférentielle du premier soluté reste favorisée au détriment de l'autre.

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues, elles aussi, à température 25°C. De plus, nous nous sommes focalisés à examiner également les effets des rapports massiques adsorbat/co-adsorba. Ces derniers sont variés selon la gamme suivante : $r = 1, 1/2$ et 2 , tout en gardant la concentration initiale en micropolluant principale constante à 100 mg/l.

❖ couple (RhB/ VM)

L'étude de l'influence de l'un des deux colorants comme co-adsorbat en mélange avec l'autre sur le support adsorbant CAG a été effectuée à une valeur de pH 5. Ce dernier est considéré, en effet, comme étant un facteur limitant qui pourrait modifier les propriétés adsorptives de chaque support adsorbant. Les résultats correspondants sont présentés dans les Figures 3.18 et 3.19.

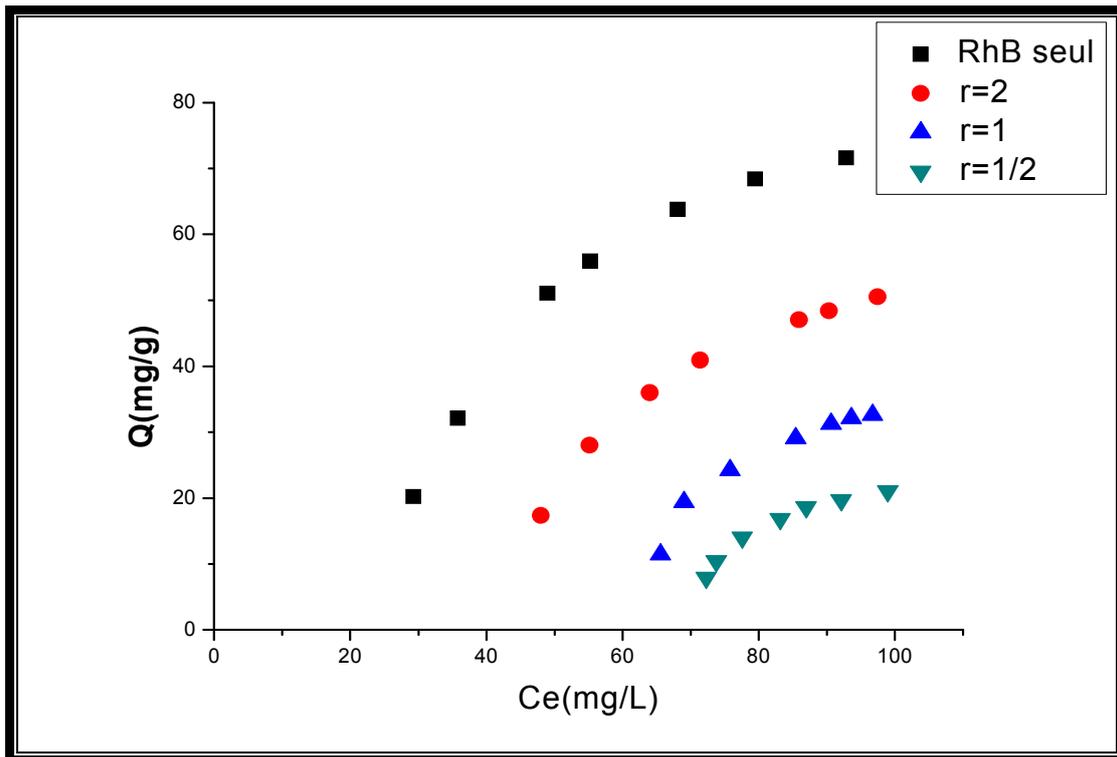


Figure 3.11 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/VM) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du RhB sur le support CAG à différents rapports r .

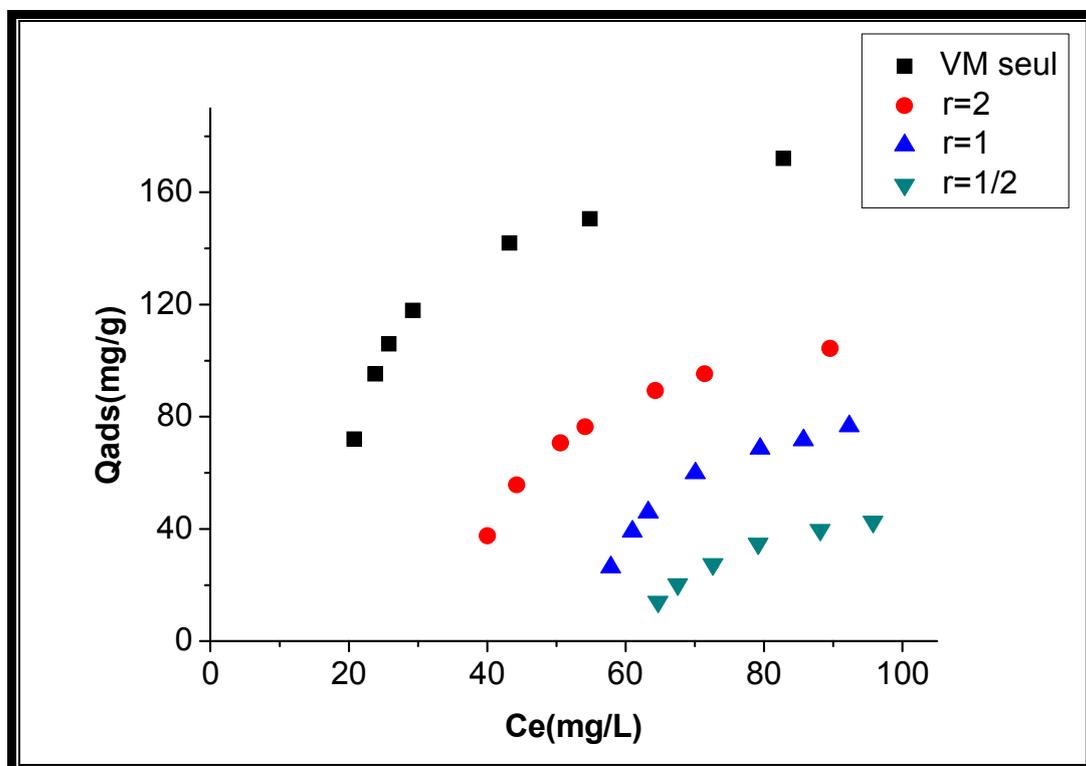


Figure 3.12 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/VM) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différents rapports r .

La comparaison de ces courbes indique que, dans les conditions expérimentales employées au cours de cette étude, l'adsorption de RhB et de VM en système binaire sur le support CAG est différente de celle obtenue lorsqu'il est seul en système monocomposé simple.

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés ($r = \text{RhB}/\text{VM}$ et $r = \text{VM}/\text{RhB}$), nous remarquons que les capacités d'adsorption en système binaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en système monocomposé simple. Ainsi donc, il apparaît que la rétention des deux colorants augmente dans le même sens que les rapports massiques $r = \text{RhB}/\text{VM}$ et $r = \text{VM}/\text{RhB}$.

Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que la présence de l'un des colorants en système binaire semble gêner l'adsorption de l'autre sur le même support adsorbant.

❖ couple (RhB, Cd) et (VM, Cd)

Afin de mettre en évidence l'influence des ions métalliques sur l'adsorption d'un micropolluant organique en mélange binaire, nous avons étudié le couple (RhB/Cd) et (Vm/Cd).

Les essais d'adsorption ont été effectués sur le support CAG à une valeur de pH constante égale à 5. Nous avons évité de travailler dans un milieu basique afin d'éviter la précipitation du cadmium. Ces tests d'adsorption ont été effectués pour les rapports massiques r allant de 1/2 à 2.

Les influences de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre dans le mélange (RhB/Cd) et (VM/Cd) sur le support CAG, sont données dans les Figures suivantes.

Au vu de ces courbes des figures (3.13) et (3.14), pour l'ensemble des rapports massiques r choisis du système binaire (VM/Cd), les molécules du VM s'adsorbent en quantité beaucoup plus que le cadmium. Ces constatations sont concordantes avec celles déjà évoquées lorsque les deux solutés ont été utilisés séparément en systèmes monocomposés simples.

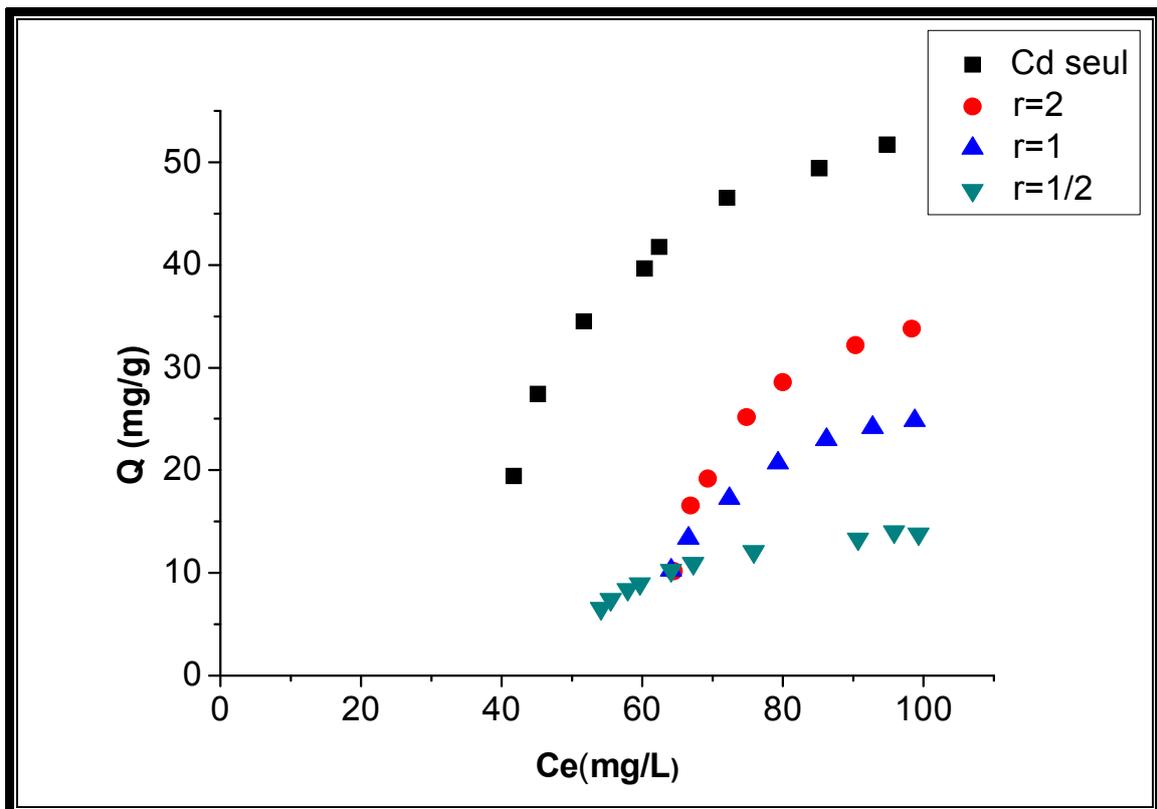
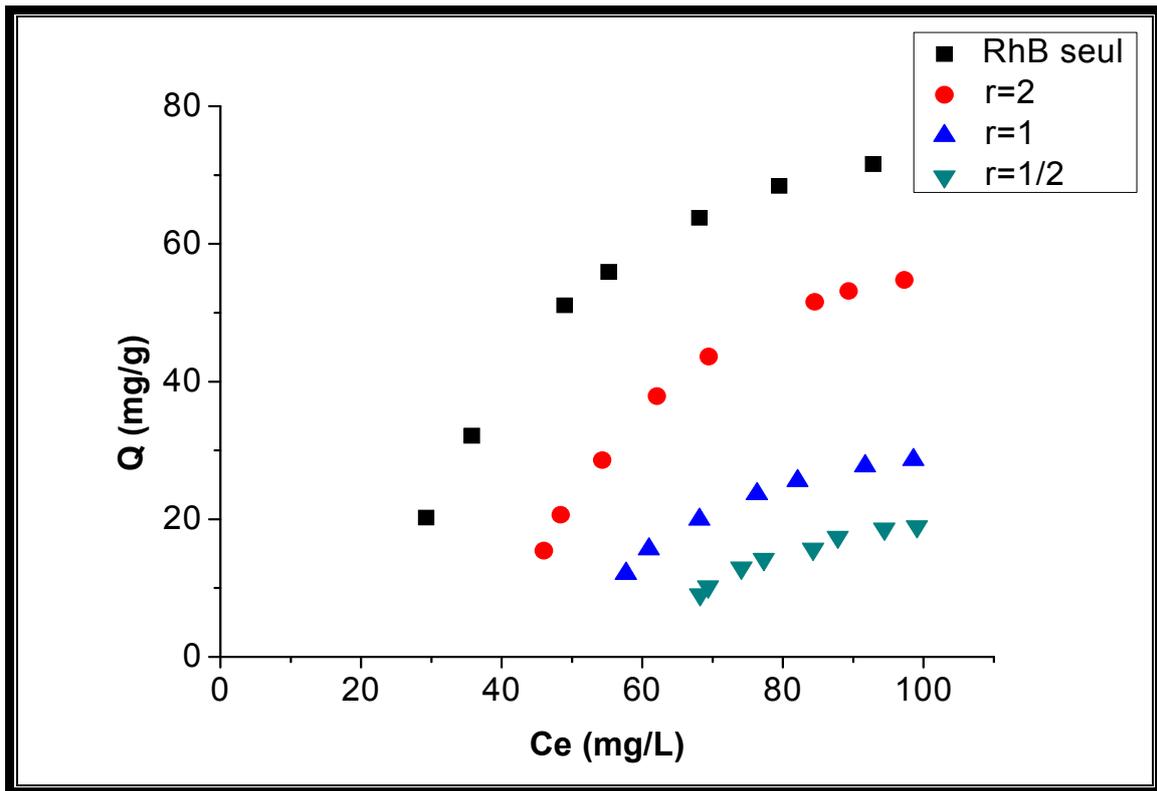


Figure 3.13 Isothermes d'adsorption en mélange (RhB/Cd) montrant l'influence de Chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur CAG.

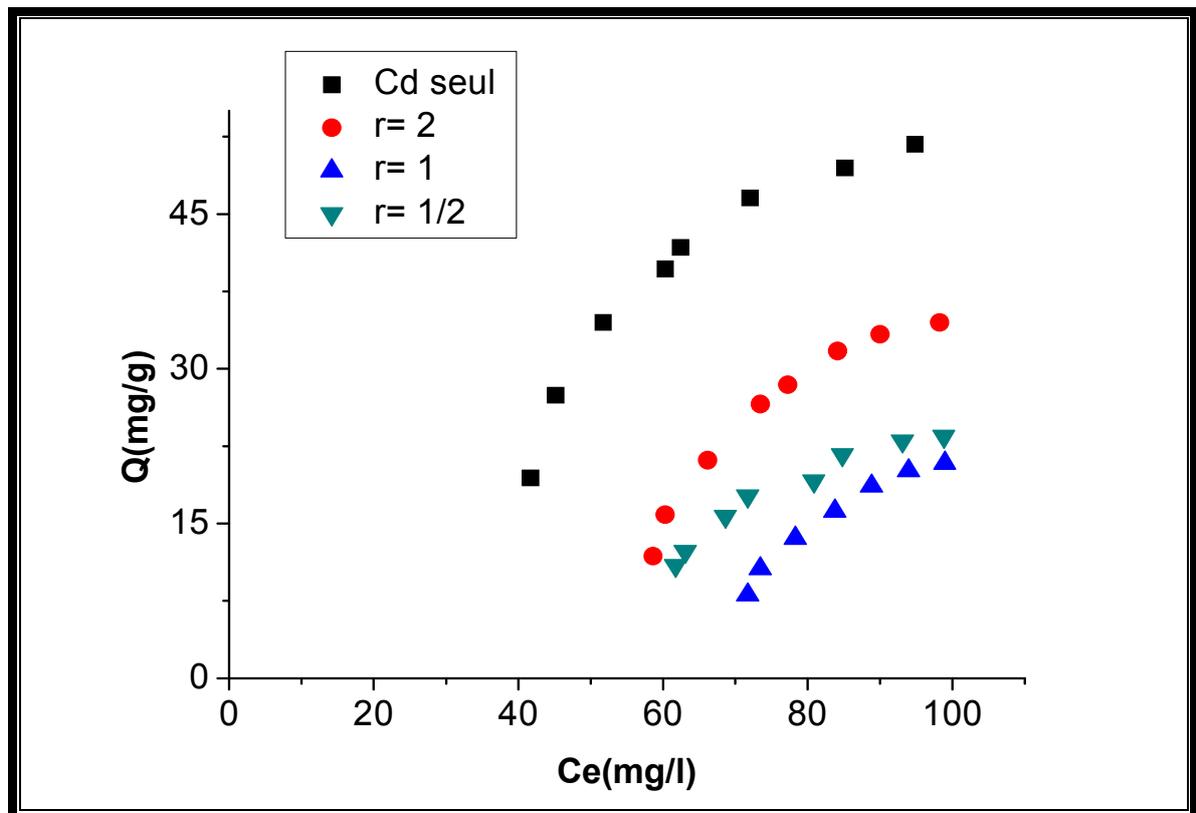
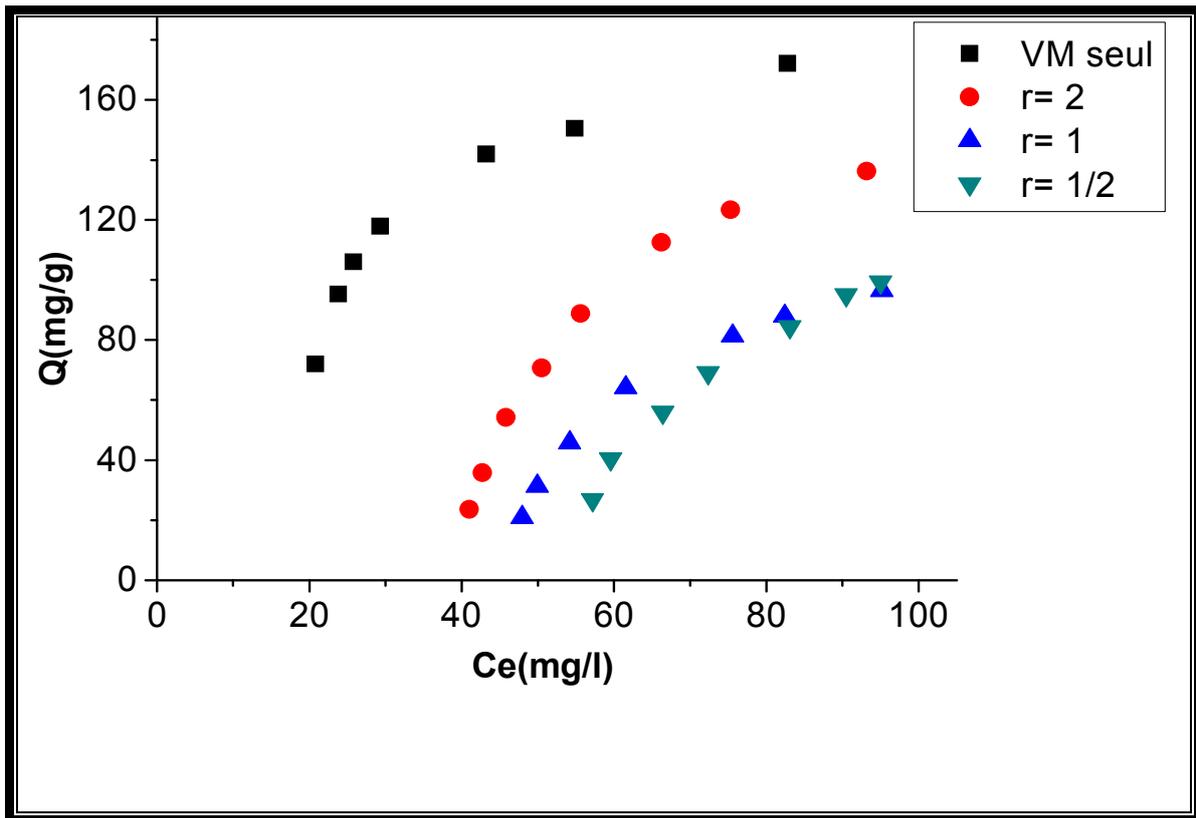


Figure 3.14: Isothermes d'adsorption en mélange (VM/Cd) montrant l'influence de Chaque soluté sur l'adsorption de l'autre sur CAG

3.3.3. Adsorption au système ternaire

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à étudier l'adsorption compétitive des mélanges ternaires entre les deux colorants basiques qui représentent des micropolluants organiques et le Cadmium qui représente un micropolluant inorganique. Pour ce faire, nous avons effectué des tests d'adsorption en mélange ternaire en examinant l'effet du rapport massique $r = (RhB/VM/Cd)$ de $r = (1,1,1), (1,2,1), (1,1,2), (2,1,1)$. La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas de l'adsorption en mélange binaire.

Les influences de chaque soluté sur l'adsorption de l'autre dans le mélange ternaire (RhB/VM/Cd) sur le support CAG sont données dans les Figures 3.22 suivantes.

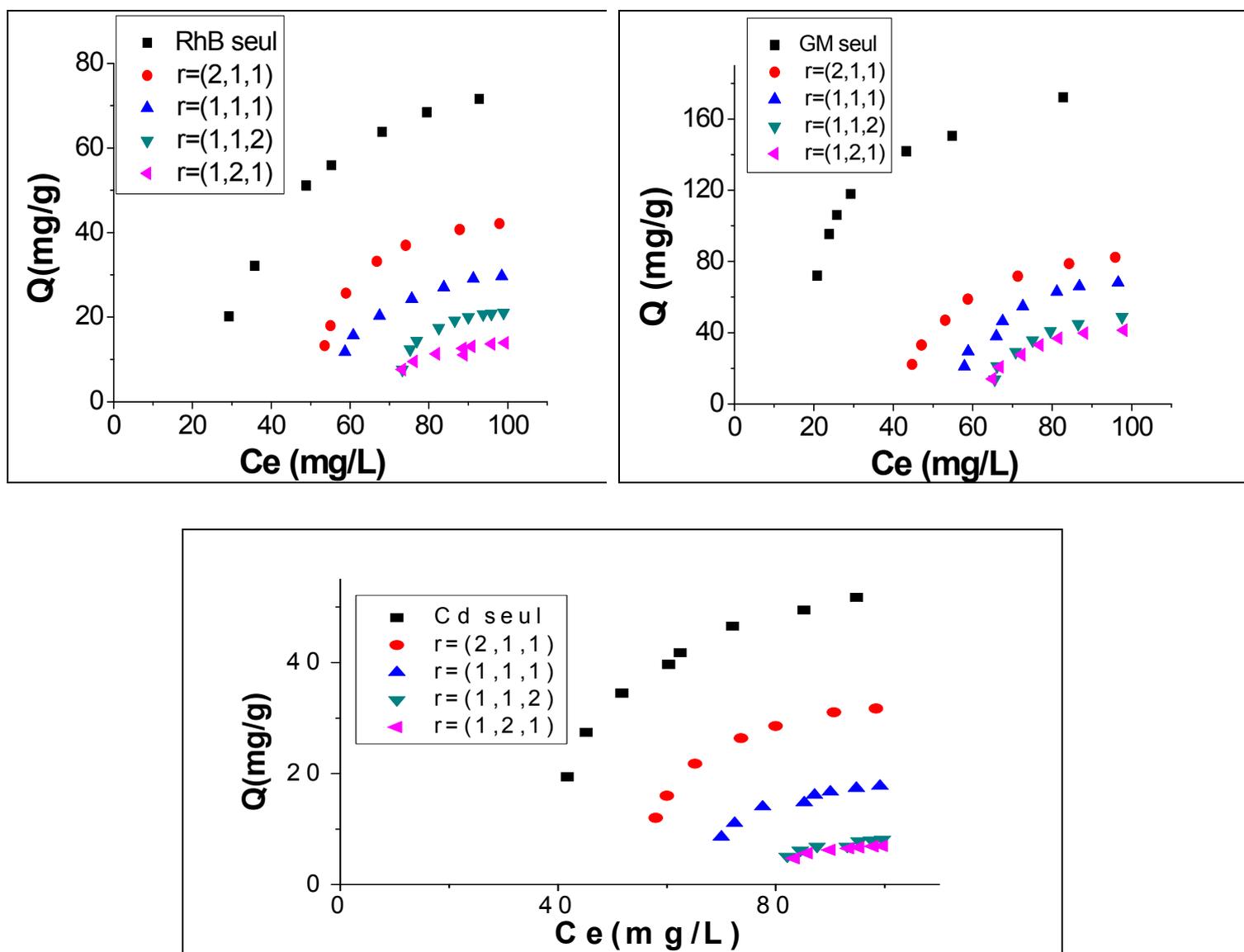


Figure 3.15: Isothermes d'adsorption en mélange ternaire (RhB/VM/Cd) montrant l'influence de Chaque soluté sur l'adsorption des autres sur CAG.

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés ($r=RhB/VM/Cd$), nous remarquons que les capacités d'adsorption en système ternaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les trois solutés sont testés séparément en système monocomposé simple et en mélange binaire. Le pourcentage de réduction de la quantité adsorbée par rapport au système seul est de l'ordre de 68,75 %, 53,22%, 41,66% pour le VM, RhB et le Cd respectivement. Ces constatations sont en parfait accord avec certains auteurs ayant travaillé avec d'autres mélanges de micropolluants. Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que la présence de l'un des solutés en système ternaire semblent gêner fortement l'adsorption des autres sur le support adsorbant.

3.4. Adsorption dynamique en réacteur continu

Après avoir étudié l'adsorption en réacteur discontinu des trois micropolluants organo-inorganiques (RhB, VM et Cd) sur le charbon actif granulé (CAG), en systèmes monocomposés simples et/ou en mélanges binaires et ternaires (système multicomposé), nous nous sommes intéressés à évaluer l'efficacité de l'élimination des deux colorants RhB et VM par l'adsorption dynamique en réacteur continu.

Dans cette partie de notre étude, on va étudier l'adsorption dynamique en réacteur continu des colorants en système monocomposé simple en présentant graphiquement sous la forme d'une courbe de percé l'évolution de la concentration de chaque micropolluant à la sortie en fonction du temps, tout en gardant constants les paramètres suivants :

- ✓ Concentration initiale en colorant (RhB, VM) de 100 mg/L ;
- ✓ Hauteur de lit de 5 cm ;
- ✓ Débit d'alimentation en solution de colorant de 503 ml/h ;
- ✓ pH initial de la solution égale à 5.

Ainsi donc, nous allons enchaîner l'étude précédente par des expériences d'adsorption dynamique des mélanges binaires des deux colorants cationiques (RhB et VM) en examinant le rapport massique $r = \text{adsorbat/co-adsorbat}$ variant de 1/2 jusqu'à 2.

3.4.1. Courbes de percé des colorants en système seul monocomposé

Comme notifié précédemment, nous avons travaillé avec le Vert Malchite (VM) et le Rhodamine B en tant que soluté seul. L'opération est étalée sur une période allant de 1 à 20

heures (au maximum) afin de pouvoir tracer correctement les différents profils de courbes de percées.

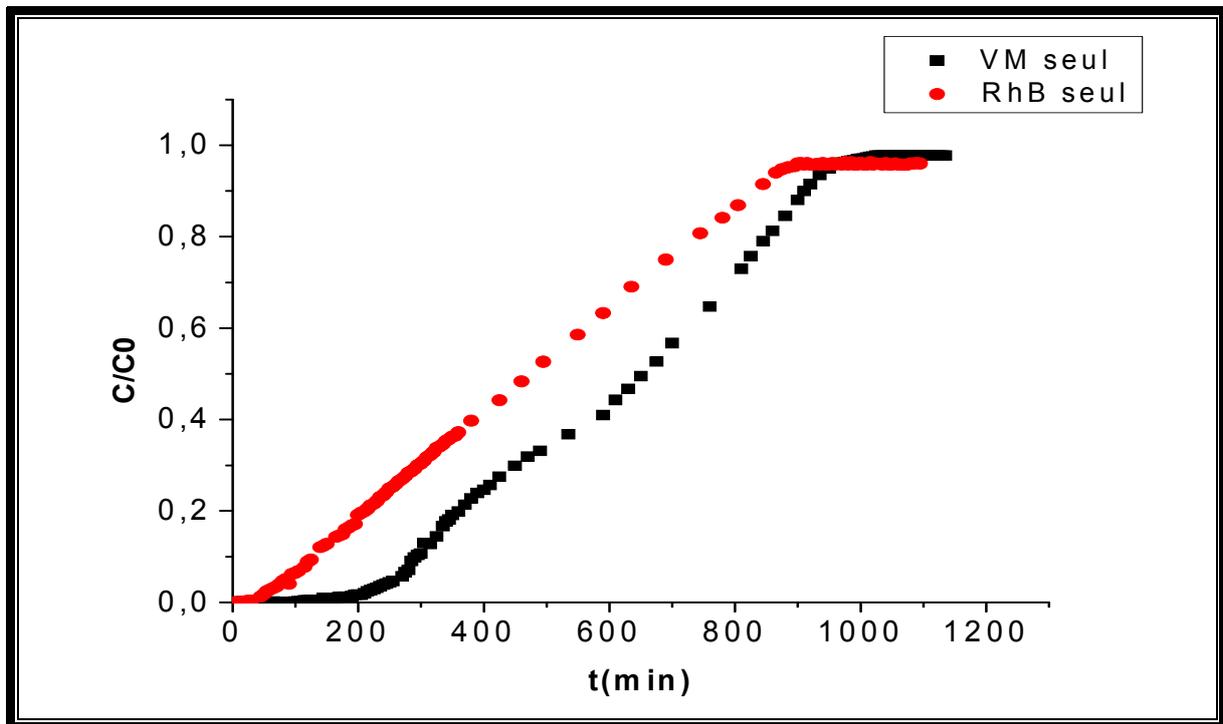


Figure 3.16 : Les courbes de percée des colorants VM et RhB en systèmes monocomposés simples

- ✓ La Figure 3.16 représente les courbes de percée obtenues pour les colorants étudiées. L'examen de ces courbes montre que le temps de percée obtenu pour le RhB ainsi que l'équilibre d'adsorption apparaissent plus rapidement que celui obtenu par le VM. . Cela confirme l'adsorption de VM plus préférentielle obtenue en système discontinu.

3.4.2. Courbes de percé des colorants en mélange binaire :

Dans cette expérimentation, nous avons étudié l'adsorption dynamique en mélanges binaires (RhB, VM) en faisant varier les rapports massiques selon la gamme suivante : [(1,1), (1,2), (2,1)]. Tout en maintenant constantes les conditions fixées précédemment en système seul monocomposé.

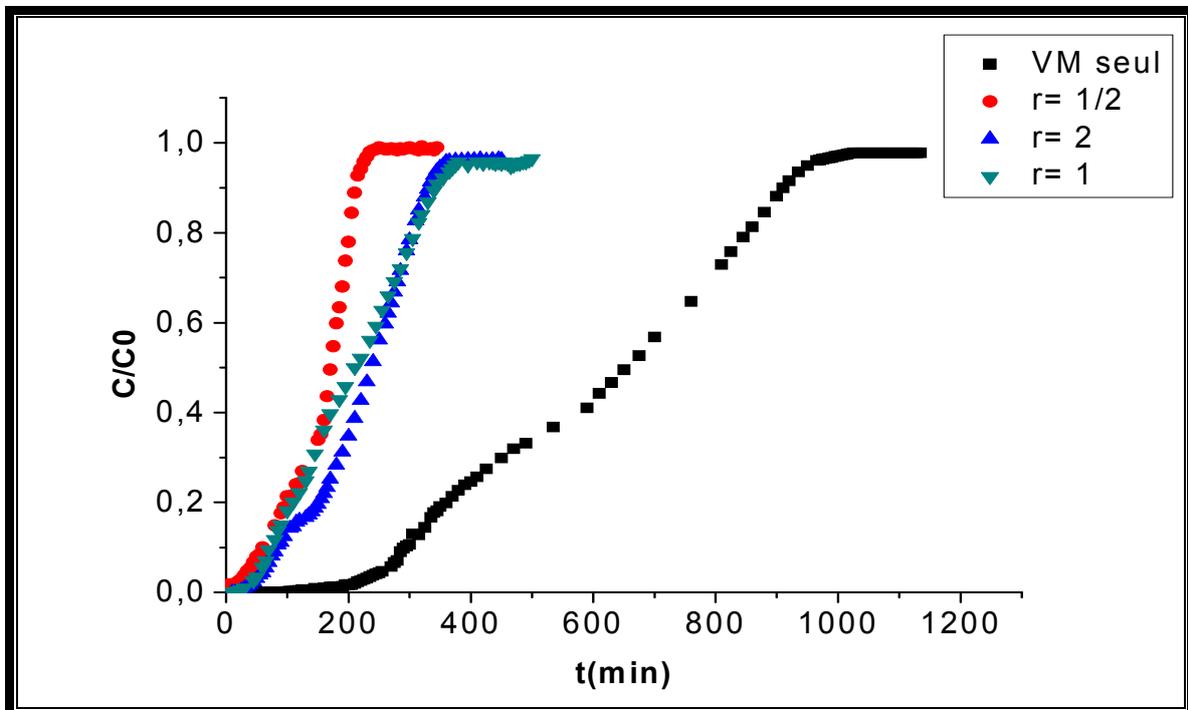


Figure 3.17 : les courbes de percée en mélange binaire (RhB/VM) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différent rapport r .

La figure 3.17 représente les courbes de percée obtenues du VM sur le charbon actif en présence du RhB à différents rapports massiques. L'examen de ces courbes montre que l'allure générale est fonction de la concentration initiale en RhB dans le mélange. En effet pour une concentration initiale élevée de RhB (200 mg/L) en rapport 1/2, le temps de percée ainsi que l'équilibre d'adsorption apparaissent plus rapidement. Ces résultats montrent que la présence de RhB en système binaire semble gêner l'adsorption de VM entraînant une saturation plus rapide des sites actifs des grains adsorbants.

Références

1. Y, Guo., J, Zhao., H, Zhang., S, Yang., J, Qi., Z, Wang., H, Xu., «Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions », *J. Dyes and pigments* 66 (2005) 123-128.
2. Bouras , O., Houari, M., Khalaf, H., « Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream », *J. Environ. Technol.*, 22, (2001), 69-74.
3. Zermane, F., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J.P., « cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay», *Journal of Colloid and Interface Science*, 1, (October 2010), 315-319.
4. Al Mardini, F., « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, (2008).
5. Ettlili, N., « procédé d'adsorption avec régénération électrochimique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion », Thèse de Doctorat, L'institut national polytechnique de Lorraine, (2008).
6. Lettat, K., « Adsorption multi-composant dans les zéolithes : caractérisation par méthode cyclique de la co-diffusion d'isomères mono- et di-banchés de l'hexane sur silicalite en présence d'un composé à cinétique lente. », Thèse de Doctorat, L'institut national polytechnique de Lorraine, (2008).
7. Chitour., S, E., « Chimie des surfaces : introduction à la catalyse. », Ed, OPU, (1981).
8. N'guessan, J, K., «Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. », Thèse de Doctorat, L'université de Toulouse, (2010).
9. Reungoat, J., «Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. », Thèse de Doctorat, L'université de Toulouse, 2007.
10. Cheknane, B., « Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte : application à la mobilité et à l'adsorption dynamique », Thèse de Doctorat, Université Saad-Dahlab de Blida, (2010).
11. Weber, W, J., Morris, J, C., « Kinetics of adsorption of carbon from solutions. », *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc, Eng*, 89, 31-63.

Références

12. Lagergren, S., « The theory of so-called adsorption of soluble substances. », *K svenska vetenskapsakad Handl*, (1989), 24, 1-39.
13. Ho, Y, S., McKay, G., « Pseudo-second order model for sorption processes. », *J, process biochem.* 34 (1999), 451-465.
14. Manole Creangă, C., « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). », Thèse de Doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse, (2007).
15. Delpeux-Ouldriane, S., « Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux. », Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (2010).
16. Errassifi, F., « Mécanismes d'adsorption du Risedronate par des phosphates de calcium biologiques : Applications aux biomateriaux. », Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad, (2011).
17. Edeline, F., « L'épuration physico-chimiques des eaux. », Ed, CEBEDOC Spril, (1992).
18. Garcia-Araya, J, F., Beltran, F, J., Alvarez, P., Masa, F.J., « Activated carbon adsorption of some phenolic compounds. », *Adsorption*, 9, (2003), 107-115.
19. Singh, S., Yenkie, M, K., « Scavenging of priority organic pollutants from aqueous waste using granular activated carbon. », *J. Chinese chem. Soc.*, (2006), 53, 325, 334.
20. Errais, E., « Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. », Thèse de Doctorat, Université Strasbourg, (2011).
21. Ubaro-Perez, R., Carrasco-Marin, F., Fairen-Jimenez, D., Moreno, C., « Granular carbon and monolithic activated carbons from KOH: activation of olive stones. », *J, Microporous and mesoporous materials*, 2006, 92, 64-70.
22. Slasli, M, A., « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimentale », Thèse de Doctorat, Université de Namur, (2002).
23. Almazàn –Almazàn, M, C., Perez-Mendoza, M., Domingo-Garcia, M., Fernandez, M., Del Rey-Bueno, F., Garcia-Rodriguez, A., Lopez-Garzon, F, J., « the role of the porosity and oxygen groups on the adsorption of alkanes, benzene, trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on active carbons at zero surface coverage », *carbon*, (2007) 45, p.1777-1785.
24. Venault, A., « Elaboration d'hydrogels composites chitosane/charbon actif à visée cicatrisante par procédés d'inversion de phase. », Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, (2010).

Références

25. Abdelbaki, R., «Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. », Thèse de Doctorat, Université de Mentouri-Constantine, (2010).
26. Baroug, A., Fastrez, J., Lemaine, J., Rouxhet, P, G., « Adsorption of succinylated lysozyme on hydroxyapatite. », *J.colloid interface sci.*, 189, (1997) 37-42.
27. Lopez-Macipi, A., Gomez-morales, J., Rodriguez-Clemente, R., « the role of pH in the adsorption of Citrate ions on Hydroxyapatite. », *J. colloid interface Sci.*, 200(1), 114-120 (1998).
28. Rusch, B., «Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minérale / solution. », Thèse de Doctorat, Université de Henri Poincaré – Nancy 1, (2010).
29. Giles, C, H., Smith, D., Huitson, A, « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm », *Theoretical, colloid interface science*, 47, (1974), 755-756.
30. Naib, N., « Etude du procédé d'adsorption du phénol sur charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. », mémoire de magister, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, (2006).
31. Hinz, C., « Description of sorption data with isotherm equations. », *Geoderma*, 99, (2001), 225-243.
32. Limousin, G.,Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenk Nects., Barthes, V., Krimissa, M., « sorption isotherm: modeling and measurement», *A review of physical bases*, 22, (2007), 249,275.
33. Barka, N., «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Zohr, Agadir, (2008).
34. Gherbi, N., «Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. », Thèse de Doctorat, Université de Mentouri, constantine, (2008).
35. Hamdaoui, O., Naffrechoux. E., « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. », *J.Hazardous Materials*, 174, (2007), 381-394..
36. Shaobin, W., Eko, A., «Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite», *Journal of Colloid and Interface Science*, 314 (2007), 25–31.
37. Manole, C. C., «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse de Doctorat, École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Énergétique et Procédés, (2007).

Références

38. Barka, N., Nounah, A., Assabbane, A., Aît Ichou Y., «Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif », *Covaphos II V. 4*, (2008), ISBN: 9954-8734-1-4.
39. Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H., Arami, M., «Adsorption of binary mixtures of cationic dyes», *University of Cincinnati, P.O. V. 76, 3*, (2008)
40. Al Mardini, F., Legube, B., «Effect of the adsorbate (Bromacil) equilibrium concentration in water on its adsorption on powdered activated carbon. Part 2: Kinetic parameters», *Journal of Hazardous Materials*, 170, (2009), 754-762.
41. Turabik, M., « Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method», *Journal of Hazardous Materials*, 158, (2008), 52–64.
42. Anirudhan, T. S., Suchithra, P. S., «Adsorption characteristics of humic acid-immobilized amine modified polyacrylamide/bentonite composite for cationic dyes in aqueous solutions », *Journal of Environmental Sciences*, 21, (2009), 884–891.
43. Qi Kang., Weizhi Zhou., Qian Li ., Baoyu Gao., Jianxin Fan ., Dazhong Shen., «Adsorption of anionic dyes on poly(epichlorohydrin dimethylamine) modified bentonite in single and mixed dye solutions», *Appl Clay Sci*, 45, (2009), 280–287
44. Vimal, C. S., Indra, D. M., Indra, M. M., «competitive adsorption of cadmium (ii) and nickel (ii) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash», (2009).
45. Eftekhari, S., Habibi-Yangjeh, A., Sohrabnezhad, Sh., «Application of AIMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies», *University of Mohaghegh Ardabili, Journal of Hazardous Materials*, 179, (2010).
46. Weber, W., « Evolution of technology. », *Journal of environmental engineering*, 110(1984) 899-917.
47. Lillo-Rodenas, M, A., Fletcher,A., Thomas,K., Gazorla-Amros, D., Linares-Solano, A., « competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration. », *carbon*, 44/8, 1455-1463.
48. Atheba, G, P., « Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. », *Thèse de Doctorat, Université de Paul Verlaine, Metz*, (2009).
49. Ayral, C., « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse*.(2009).

Références

50. Faria, P, C, C., Orfao, J, J, M., Pereira, M, F, R., « Adsorption of anionic and cationique dyes on activated carbons with different surface chemistries. », *Wast, Res*, 38(8), 2043-2052.
51. Al-Degs, Y., Khraisheh, M, A., Allen, S, J., Ahmad, M, N., « Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. », *J, water, Research* 34(3), (2000), 927-935.
52. Dai, M., « Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon. », *J, inter, sci*, 198, (1998), 6-10.
53. Bouras, O., « Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2003).
54. Xue, X., «Oxydation par la réaction de Fenton modifiée des polluants organiques en présence des oxydes de fer (II, III). », Thèse de Doctorat, Université de Henri Poincare, (2009).
55. Selmani, F., « Etude de l'adsorption en mélanges binaires des colorants cationiques sur une argile organophile pontée au titane. », Mémoire de magister, Université de Blida, (2011).
56. Zermane, F., « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique. », Thèse de Doctorat, Université de Blida, (2010).
57. Perriguet, J., « Modélisation du prélèvement de cadmium par le maïs (*Zea mays* L.) et le tabouret calaminaire (*Thlaspi caerulescens* J. & C. presl). », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, (2006).
58. Harrlekas, F., « Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou Biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de Textile.», Thèse de Doctorat, Université de Cadi Ayyad de Marrakech et de l'institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).
59. Li, L., Liu, S., Zhu, T., « Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B. ». *J. Environmental Sciences*, 22(8), 2010, 1273-126.
60. Y, Guo., J, Zhao., H, Zhang., S, Yang., J, Qi., Z, Wang., H, Xu., « Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions. ». *J. Dyes and pigments* 66(2005) 123-128.
61. J, Anandkumar., B, Mandal., « Adsorption of chromium (VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies . ». *J. Hazardous Materials* 186 (2011) 1088-1096.

Références

62. Ghanad zadeh, A., Zanjanchi, M, A., Tibandpay., « the role of host environment on the aggregative properties of some ionic dye materials. ». J. Mol Struct 2002., 616(1-3): 167-74.
63. Namasivayam, C., Kadirvelu, K., « coir pith as an agricultural waste by- product, for the treatment of dyeing wastewater. ». J. Biores. Technol. 48, 79-81.
64. Y, Önal., C, Akmil., Didem Eren., Cigdem Sarici-Özdemir., Tolga Depci., « Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tuncbilek lignite. ». J. Hazardous Materials B 128(2006) 150-157.
65. B. H. Hameed., M. I. El-Khaiary., « Equilibrium, Kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2 . ». J. Hazardous Materials 157 (2008) 344-351.
66. Srivastava, V., Mall, I. D., Mishra, I. M., « Equilibrium modeling on single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. ». Chemical Engineering journal, 117, (2006), 79-91.
67. A, F, Tajar., T, Kaghazchi., M, Soleimani., « Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized activated carbon prepared from nut shells. ». J. Hazardous materials 165(2009) 1159 – 1164.
68. J, R, Rangel-Mendez., M, streat., « Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. ». J. Water Research 36 (2002) 1244-1252
69. K, Kadirvelu., C, Namasivayam., « Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent : adsorption of Cd(II) from aqueous solution. ». J. Advances in Environmental Research 7 (2003) 471- 478.
70. Namasivayam, C., Kadirvelu, K., 1997b., « Agricultural solid waste for the removal of heavy metals : adsorption of Cu (II) by coirpith carbon. ». J. Chemosphere 34, 377-399.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Adsorption

Les techniques d'adsorption sont largement répandues dans l'industrie. Elles sont souvent conduites en lit fixe, de manière cyclique. Les procédés d'adsorption trouvent des applications aussi bien dans le domaine du traitement des liquides que dans celui des gaz.

Dans le domaine du traitement des liquides, ces procédés sont utilisés pour le séchage l'élimination des goûts ou des odeurs dans les eaux de consommation, l'épuration des eaux résiduaires ou des effluents industriels. Ils sont également utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique [5].

1.2. Généralités sur l'adsorption

1.2.1. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelés adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce phénomène est dû à l'existence de forces d'interactions entre le solide et les molécules. La nature de ces interactions diffère selon le couple adsorbat/adsorbant [6].

1.2.2. Origine du phénomène

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ à une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å) ; mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz (ou de liquide) situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface, ce phénomène est appelé adsorption [7].

1.2.3. Type du phénomène d'adsorption

L'adsorption d'une molécule sur la surface d'un adsorbant peut s'effectuer schématiquement selon deux voies: d'une part la chimisorption et d'autre part la physisorption.

Chimisorption : (ou l'adsorption chimique) résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte (entre 100 et 400 kJ.mol/1) que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Comme une seule couche au plus d'adsorbat peut se lier chimiquement à la surface de l'adsorbant, la chimisorption est nécessairement restreinte à une monocouche[8].

Physisorption : (ou l'adsorption physique) est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparative étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées). Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat (Figure 1.1). Ce processus d'adsorption physique fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles (inférieures à 40 kJ.mol/1). Ces forces se divisent en deux catégories :

- ✓ Interactions non spécifiques : Contrairement aux ions, les molécules sont électriquement neutres. Il n'existe pas d'interactions électrostatiques entre elles. Il existe cependant toujours des forces d'interaction faibles dites de Van der Waals ces forces qui sont à l'origine de l'état liquide de la matière sont attractives. Ce sont elles qui rendent compte du phénomène de physisorption. Lorsque deux molécules sont en présence l'une de l'autre chacun des atomes de l'une interagit avec les atomes de l'autre conduisant à une attraction globale entre molécules. Cette attraction a lieu même en l'absence de charge électrique ou de moment dipolaire permanent.
- ✓ interactions spécifiques : Sont dues à une répartition particulière des charges de l'adsorbant et des espèces adsorbables (de type électrostatique comme le moment dipolaire, le moment quadripolaire, les interactions entre sites chargés de l'adsorbant et le nuage électronique de l'adsorbat [5,8].

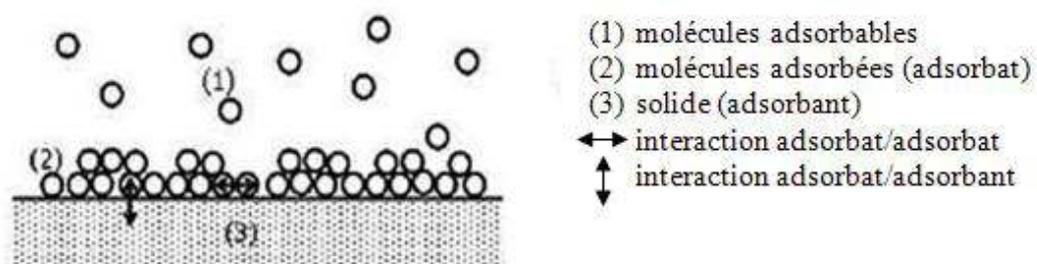


Figure 1.1 : schéma descriptif de l'adsorption physique [8].

Dans le tableau (1.1) suivant, on présente les différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau 1.1 : différences principales entre l'adsorption physique et chimique [7].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 kcal/mol environ	10 kcal/mol environ
Liaisons	Physique de Van Der Waals	chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

1.2.4. Description du mécanisme d'adsorption :

A un instant donné, la quantité fixée par l'adsorbant est différente de celle en équilibre avec la concentration du fluide environnant. Ceci est dû à des effets de cinétique de transfert de matière. Pour comprendre ces effets, il est nécessaire de se pencher sur les mécanismes de transfert de matière de la phase fluide vers la phase adsorbée. La compréhension de ces mécanismes est très importante lors de la synthèse de nouveaux adsorbants favorisant la cinétique la plus rapide possible [5].

L'ensemble de la littérature sur le sujet considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes (Fig1.2), si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- la diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe »,
- la diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire »,
- la réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface » [4].

Chacune de ses étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes batch permet d'identifier la ou les étape(s) limitante(s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique [9].

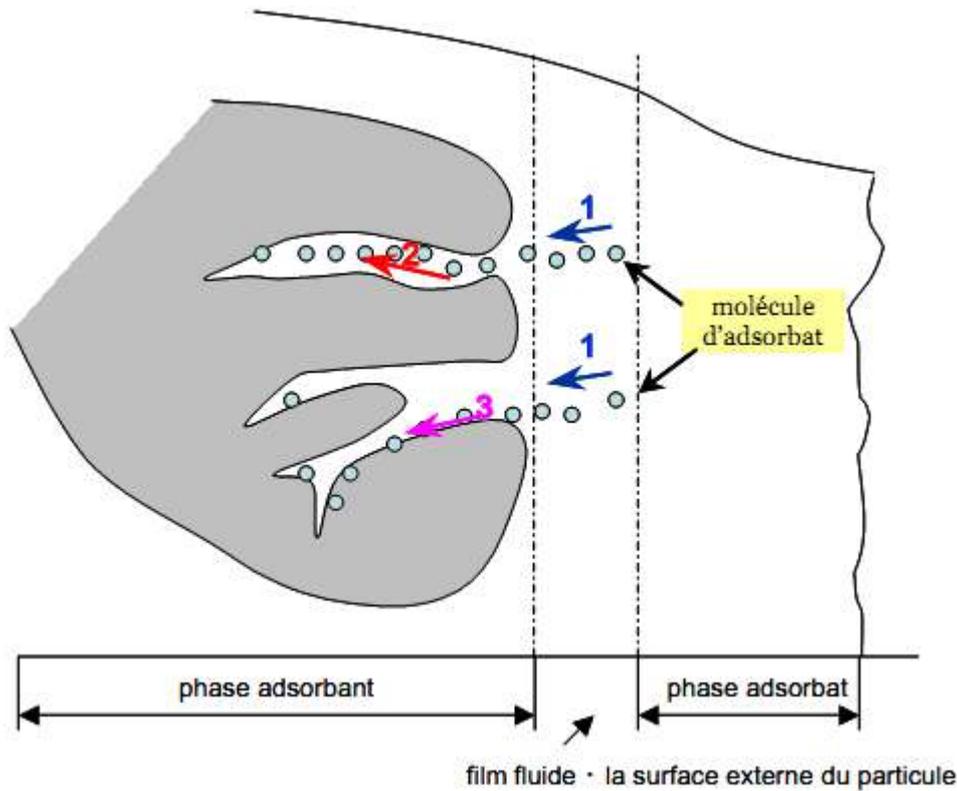


Figure.1.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [14].

1.2.4.1. Transfert externe

Le transfert de matière externe se fait par diffusion moléculaire au travers de la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant. La diffusion est provoquée par un gradient linéaire de concentration entre la phase fluide et la surface de l'adsorbant : la concentration dans le liquide à la surface du grain, en équilibre avec la quantité adsorbée, est inférieure à la concentration au sein du liquide. L'épaisseur de la couche limite dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide autour du grain d'adsorbant.

L'expression cinétique suivante ou toute expression similaire, est très souvent citée et utilisée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase liquide vers une autre phase, notamment solide [9] :

$$- \frac{dC_t}{dt} = k \left(\frac{a}{V} \right) \cdot (C_t - C_e) \quad \text{Eq.1.1}$$

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

a : aire de l'interface solide/liquide (m²).

V : volume de solution en (L).

K : coefficient de transfert externe ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$).

D'après Furusawa et Smith (1973), puis McKay (1983), une expression similaire exprime l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide par l'équation suivante [5] :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1 + m_s K_L)} + \left[\frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L} \right] \cdot \exp \left[- \frac{(1 + m_s K_L) \cdot k_f \cdot S_s \cdot t}{m_s K_L} \right] \quad \text{Eq.1.2}$$

$m_s = m/V$: concentration en adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

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

S_s : aire spécifique de l'adsorbant (en m^2/m^3)

k_f : coefficient de transfert externe (en $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)

1.2.4.2. Transfert intra-particulaire

Dans le cas du transfert de matière interne, le soluté migre d'abord à l'intérieur des pores, au sein du liquide intraparticulaire avant d'être adsorbé. Cette diffusion est fonction de plusieurs paramètres notamment ceux liés aux diamètres des pores de l'adsorbant et à la taille de l'adsorbat [10].

Le modèle de diffusion intraparticule est proposé par Weber et Morris [11]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad \text{Eq.1.3}$$

Où:

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

1.2.4.3. Réaction de surface

Divers modèles cinétiques sont donnés dans la littérature pour décrire l'étape d'adsorption proprement dite. Les modèles les plus souvent cités dans la bibliographie sont ceux liés aux lois cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

- ✓ Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre : Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_{eq} et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [12]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq.1.4}$$

k_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

- ✓ Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre : L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [13]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq.1.5}$$

k_2 : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

1.3. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Au regard des nombreux paramètres qui entrent en jeu dans les mécanismes d'adsorption d'espèces neutres ou chargées en solution, il apparaît toujours très difficile de définir le rôle distinct de chacun d'entre eux tant le processus global résulte d'une interaction complexe entre ces différents paramètres. D'ailleurs, cette difficulté est régulièrement évoquée dans la littérature et sera soulignée au cours de ce travail [15].

Les interactions mises en jeu à l'interface du système adsorbant-adsorbat sont étroitement liées à la fois à la nature du milieu d'incubation (pH, force ionique, température, concentration en ions actifs...) et aux propriétés physico-chimiques du solide (composition chimique, cristallinité, texture de surface,...), et le phénomène d'adsorption dépend donc des caractéristiques des trois composantes du système (adsorbat, adsorbant, solution) [16].

1.3.1. Nature de l'adsorbat

1.3.1.1. La solubilité

La Règle de Lundelius[17] indique que: moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Par exemple, les acides gras inférieurs (de 1C à 4C) sont de mieux en mieux adsorbés à partir de leurs solutions aqueuses, et de moins en moins bien à partir de leurs solutions toluéniques quand le nombre de C augmente. Pour adsorber, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant, considération d'où découlera la théorie solvophobique [17].

Garcia-Araya et al. [18] ont comparé l'adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque (solubilité = 5 g.L⁻¹ à 25°C), de l'acide syringique (1 g.L⁻¹) et de l'acide gallique (15 g.L⁻¹) à différentes températures (20°C, 30°C et 40°C). Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités : la capacité d'adsorption la plus forte est obtenue avec l'espèce la moins soluble (acide syringique) et la plus faible est obtenue avec l'espèce la plus soluble (acide gallique). La même tendance a été observée par Singh et Yenkie. [19] plus l'adsorbat est soluble dans l'eau, comme le phénol (95 g.L⁻¹) ou l'o-crésol (27 g.L⁻¹), moins il est adsorbé ; par contre, les composés à faible solubilité, comme l'acide salicylique (2,5g/L) ou le p-nitrophénol (18 g.L⁻¹) sont adsorbés en plus grande quantité.

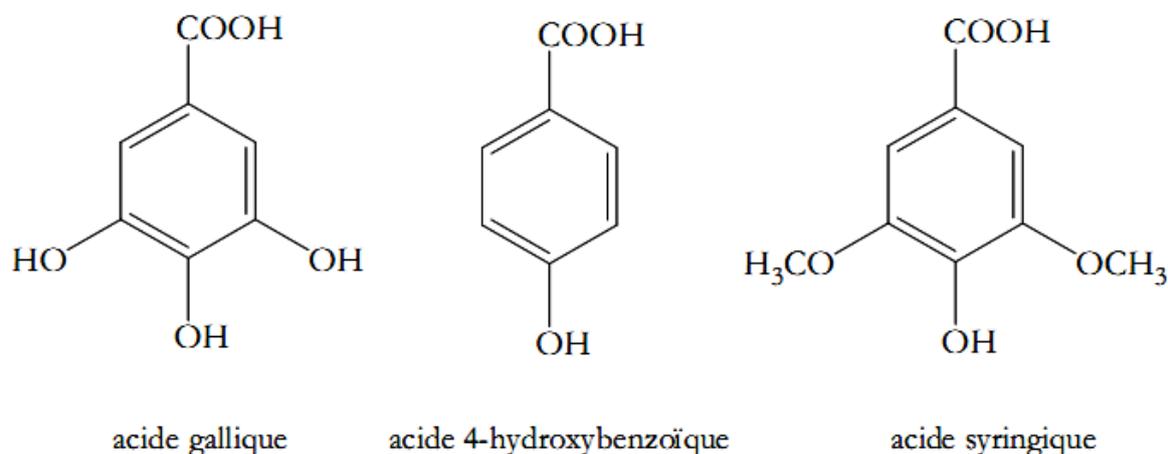


Figure.1.3 : Molécules étudiées par Garcia-Araya et al.

1.3.1.2. La taille de la molécule

La taille de la molécule a également une influence directe sur l'adsorption, les molécules dont leur taille appropriée à celle des pores seront adsorbées plus favorablement, car ils ont plus de points de contact avec la surface du charbon actif. Au contraire la molécule se déplace difficilement à l'intérieur des pores à cause de sa taille relativement importante.

1.3.1.3. 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, phénol 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...) [20].

1.3.2. Nature de l'adsorbant

Les caractéristiques microstructurales des supports (cristallinité, morphologie, porosité, faciès cristallin, taille des cristallites et par conséquent la surface spécifique) sont aussi des paramètres à prendre en considération dans leur réactivité de surface.

1.3.2.1. Surface spécifique

L'adsorption d'un polluant sur un support adsorbant est fortement liée à la dimension de la surface externe des particules. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [16].

1.3.2.2. Porosité

Selon Ubago-Perez et al. [21] La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. La porosité d'un charbon actif influe directement sur certaines de ses propriétés fonctionnelles, telles que sa capacité d'adsorption [22].

Une grande surface BET et une proportion élevée de micropores sont favorables à l'adsorption de micropolluants. Almazán-Almazán et al. [23] ont expliqué ce phénomène par

le fait que les micropores possèdent une énergie d'adsorption élevée. Lorsque l'adsorbat pénètre ces pores, il se produit une augmentation de l'énergie d'adsorption, l'adsorbat et le pore ayant des dimensions très proches.

Par ailleurs, lorsque les micropores sont directement connectés à la surface externe du CA, une diminution de la résistance au transfert de masse confère à l'adsorbant une affinité accrue pour l'adsorption de micropolluants[24].

1.3.3. Caractéristiques du milieu

1.3.3.1. pH

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des H^+ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH^- élevés) la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle) [25].

Il a été rapporté dans de nombreuses études Barroug et al. [26]; Lo'pez et al. [27] que selon la nature du système adsorbant-adsorbat et les conditions expérimentales adoptées, la variation du pH du milieu d'incubation favorise la rétention lorsque les partenaires sont de charges opposées (attraction électrostatiques) et montre un effet inverse lorsqu'ils sont de même signe de charge (répulsions électrostatiques).

1.3.3.2. Température

L'adsorption physique est généralement exothermique, si bien que les résultats sont meilleurs à froid et Les ΔH (enthalpies) sont de l'ordre de (99 kcal/mole).

La chimisorption par contre est endothermique. On cite cependant une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence d'autres agents.

A basse température les colorants sont agglomérés en dimères et polymères, empilements de molécules où alternent les extrémités polaires et apolaires. Ces agglomérats se rompent à température plus élevée, du fait de l'agitation thermique. Les molécules peuvent alors présenter leur extrémité apolaire et se faire adsorber, d'autant mieux que leur dimension plus réduite leur permet de pénétrer dans des micropores [25].

1.4. Equilibre et isotherme d'adsorption du soluté en système simple

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat - adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption [8]. En effet Lorsque'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [9].

La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \left(\frac{V}{m} \right) \cdot (C_0 - C_e) + q_0 \quad \text{Eq.1.6}$$

avec :

q_e : quantité adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

V : volume de la solution (l) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$);

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

q_0 : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nulle ou négligeable).

1.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Selon qu'on considère avant tout l'allure générale de l'isotherme ou l'équation utilisée pour la décrire, différentes classifications des isothermes d'adsorption ont vu le jour. L'IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) a établi une classification des isothermes d'adsorption physiques avec une nomenclature qui utilise les désignations « type I » à « type VI » fondée sur l'allure générale des isothermes [28].

Plusieurs auteurs, dont GILES et al.[29] ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [29] :

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

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [30]:

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

Les revues de Hinz. [31] et, plus récemment, de Limousin et al. [32] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Fig.1.4) :

- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

1.4 .1. 1. Les isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($l.kg^{-1}$) [32]. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

1.4 .1. 2. isothermes de type L

Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [29]. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation). Mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme «L» à partir de données expérimentales [25].

1.4 .1. 3. isothermes de type H

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée (Figure.1.4). Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [25].

1.4 .1. 4. isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative[32].

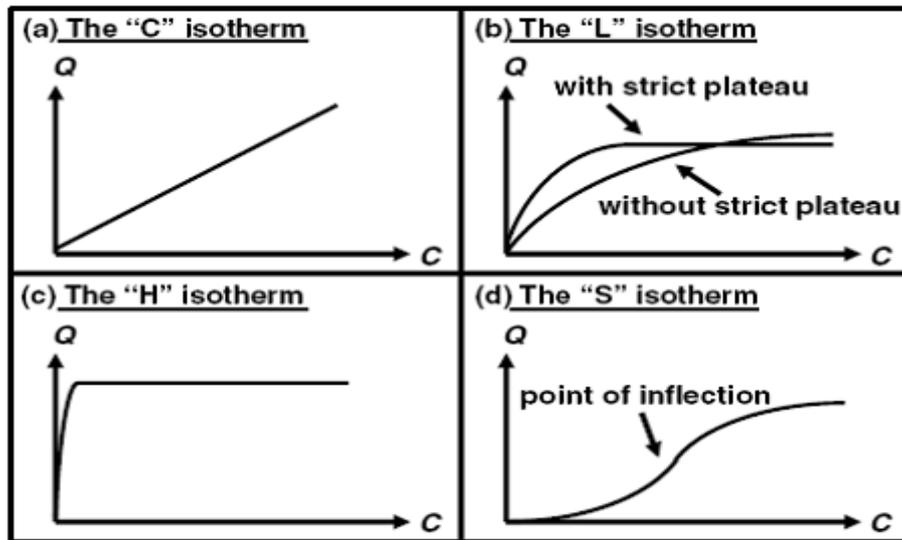


Figure.1.4 : Les quatre types d'isothermes (D'après Giles et al. [29], extrait de Limousin et al. [32])

1.4 .2. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. Les plus communément utilisés dans le domaine d'adsorption sont : le modèle de Langmuir et de Freundlich.

1.4.2.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir reste, de nos jours, l'un des modèles formellement le plus simple pour décrire la physisorption et la chimisorption. Il s'agit d'une vision dynamique du processus d'adsorption local [5].

A l'équilibre, on retrouve une équation telle que:

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad \text{Eq.1.7}$$

Où

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

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) ;

θ est le taux de recouvrement.

Les paramètres q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et K_L ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

1.4.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique [33]. Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée [34]. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad \text{Eq.1.8}$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis[35] que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacée par «1/n» ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou 1/n) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

1.5. Adsorption compétitive en mélanges binaires

L'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple constitué d'un adsorbat en solution aqueuse mis en présence d'un matériau adsorbant, pourrait modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Il peut en effet, survenir des interactions compétitives entre les différents solutés qui pourront modifier les performances du matériau adsorbant. Ces interactions compétitives peuvent s'établir de deux façons: l'une lors de la diffusion intraparticulaire ; l'autre à l'état d'équilibre entre les solutés possédant une affinité différente pour la surface du solide. Certains auteurs ont caractérisé les paramètres d'interactions entre les différents solutés qui pourraient s'élaborer durant les étapes de la diffusion à la surface du solide.

Afin de déterminer les influences liées à la présence de co-adsorbats dans les systèmes en mélanges binaires, plusieurs travaux sur les charbons actifs en poudre (CAP) ont été réalisés. En définitive, étudier l'adsorption sur CAP de plusieurs co-adsorbats revient donc à modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption de chaque soluté lorsqu'il est utilisé seul. En mélange par contre, il y a possibilité de compétition entre ces deux solutés mis en présence

envers des sites d'adsorption similaires ou voisins du charbon, générant ainsi une gêne stérique et/ou électronique selon la nature de la molécule.

Manole et al. en 2007 [37] ont examiné séparément l'adsorption et l'oxydation dans le traitement du phénol et de l'acide 4-hydroxybenzoïque (4AHB), des polluants peu biodégradables seuls et en mélange. L'oxydation a d'abord été étudiée en mode discontinu puis en mode continu en réacteur à lit fixe ascendant (lit noyé) et descendant (lit ruisselant).

Les travaux de Shaobin W. et Ariyanto [36] sur l'adsorption compétitive du couple (colorant malachite/Pb) sur les zéolites naturelles ont permis de mettre en évidence l'effet du soluté sur l'ordre de la cinétique d'adsorption. En effet, les auteurs ont montré que la cinétique d'adsorption de chaque monocomposé simple (Pb ou malachite) est de premier ordre. De plus, l'adsorption est de type diffusionnelle à une seule étape pour le Pb et à deux étapes pour le malachite. En système binaire du couple (Pb/malachite), le Pb semble avoir une affinité sélective envers les zéolites par rapport au malachite.

Dans le même contexte, Barka et al. [38] en 2006 ont réalisé une étude comparative de l'adsorption en régime statique de trois colorants textiles (bleu de méthylène, jaune basique et JK2R) sur du phosphate naturel et un charbon actif. Les résultats expérimentaux montrent que les cinétiques d'adsorption sur le charbon actif sont plus rapides que celles obtenues sur le phosphate avec des rendements considérables.

De leur côté, B. Noroozi et al. [39] en 2007 se sont intéressés à étudier l'adsorption d'un mélange binaire de deux colorants cationiques sur un charbon actif granulé. Ces auteurs ont constaté que, l'équation de Freundlich représente bien les résultats expérimentaux pour les systèmes contenant le bleu basique 41. Par contre, l'équation de Myers semble bien expliquer l'adsorption binaire du rouge basique 18 et du bleu basique 41.

En étudiant l'adsorption des matières organiques naturelles sur un charbon actif commercial, Fadi Elmardini en 2008 [40] a obtenu des isothermes d'adsorption ayant des allures particulières (quatre types différents) qu'il les a exploités grâce à l'emploi du modèle IAST.

Meral Turabik en 2008 [41] a étudié l'adsorption en mélanges binaires de deux colorants [rouge basique 46 (RB46)/jaune basique 28 (JB28)] sur une bentonite. Celle-ci a montré une affinité plus élevée plutôt pour le RB46 que pour le JB28.

De leur côté, Anirudhan et al. [42] (2008) ont réalisé des tests d'adsorption compétitive dans un système de trois colorants (vert de malachite (VM), bleu de méthylène (BM) et cristal violet (CV) sur un support adsorbant composé de polyacrylamide/bentonite modifié par amine et l'acide humique (Ha-Am-Paa-b). L'adsorbant polyacrylamide/bentonite (Paa-b) a été préparé par polymérisation intercalaire d'acrylamide avec une bentonite-Na en présence de N,N-méthylènebisacrylamide (en tant qu'agent de réticulation) et du hexaméthylènediammine (comme propagateur). Par la suite, l'adsorbant Paa-b a été traité avec l'éthylènediammine.

En systèmes monocomposés simples, cet adsorbant s'est comporté comme un échangeur cationique avec des taux de réduction de colorant de l'ordre de 99 %. En systèmes binaires, les données d'isothermes expérimentales ont été effectuées pour évaluer les effets de compétition.

Qi Kang et al. En 2009 [43] ont utilisé une bentonite modifiée par le poly diméthylamine épichlorohydrin pour éliminer certains colorants anioniques de type (Direct Fast Scarlet, éosine Y et réactive Violet K-3R). L'étude a porté sur des systèmes monosolutés simples, binaires et ternaires à base de ces trois colorants.

De façon globale, toutes ces études ont montré que les co-adsorbats pour les différents couples (adsorbat/co-adsorbat) en mélanges binaires étudiées, se sont avérés très compétitifs par rapport aux adsorbats principaux.

Pour leur part, Vimal et al. [44] ont étudié l'adsorption compétitive des ions de cadmium (Cd (II)) et le nickel (Ni (II)) en solution aqueuse, sur la cendre de balle de riz (RHA). Ils ont montré que, les capacités d'adsorption dans les mélanges binaires de-RRS obéissent à l'ordre suivant ; Cd (II) > Ni (II). Dans cette étude, le modèle de Freundlich s'est avéré le plus adapté pour représenter les paramètres des isothermes d'équilibres binaires.

Récemment, en 2010, Eftekhari et al. [45] ont effectué des études thermo-dynamiques et cinétiques sur l'adsorption compétitive du bleu de méthylène (BM) et rhodamine (RB) sur les adsorbants de type AIMCM-41 les tests adsorption de ces solutés ont été réalisés dans les systèmes simples et binaires. Dans les systèmes simples, le support AIMCM-41 adsorbe des quantités plus élevée de MB que le RB. Dans le système binaire (BM/RB), il a été montré qu'il existe de fortes réductions dans les rétentions de ces deux solutés montrant ainsi les effets de compétition adsorbat/co-adsorbat dans les systèmes en mélange.

Récemment, Zermane et al. [3] ont étudié l'adsorption compétitive du JB28 et 4-nitro-phénol sur un complexe organo-inorgano-montmorillonite à base de fer. Ils ont montré que ce support se caractérise par de fortes rétentions des solutés étudiés. Dans les systèmes monocomposés simples, il a été constaté que cette matrice présente une affinité plus élevée envers le JB28 qu'envers le 4-NP. Dans les mélanges binaires, la présence de JB28 dans le système améliore la capacité d'adsorption de 4-NP notamment pour des rapports JB28/4-NP élevés.

1.6. Adsorption dynamique en système continu

Dans le cas de l'adsorbeur en lit fixe, l'adsorbant est un garnissage granulaire au travers duquel passe l'eau à traiter. L'écoulement peut être ascendant via une pompe ou descendant par gravitation. Le suivi de la concentration en sortie du lit fixe permet de tracer la courbe de fuite appelée aussi courbe de percée.

1.6.1. Courbe de percée

Le charbon actif en grains est généralement utilisé sous forme de lit fixe, traversé soit par un gaz, soit par un liquide. Le charbon va se saturer progressivement : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est le front d'adsorption. La courbe de perçage correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C_{sortie} alimenté en continu par une solution de concentration C_0 (Figure.1.5). L'examen d'une courbe de perçage met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (Figure.1.5) :

- le temps de perçage t_p , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé, et la concentration de sortie atteint la limite fixée ;
- la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

La meilleure efficacité du procédé correspond au plus grand temps de perçage qui s'obtient quand le front du perçage est quasiment vertical.

La forme des courbes de perçage dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le

compactage du lit. La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de perçage est vertical [8].

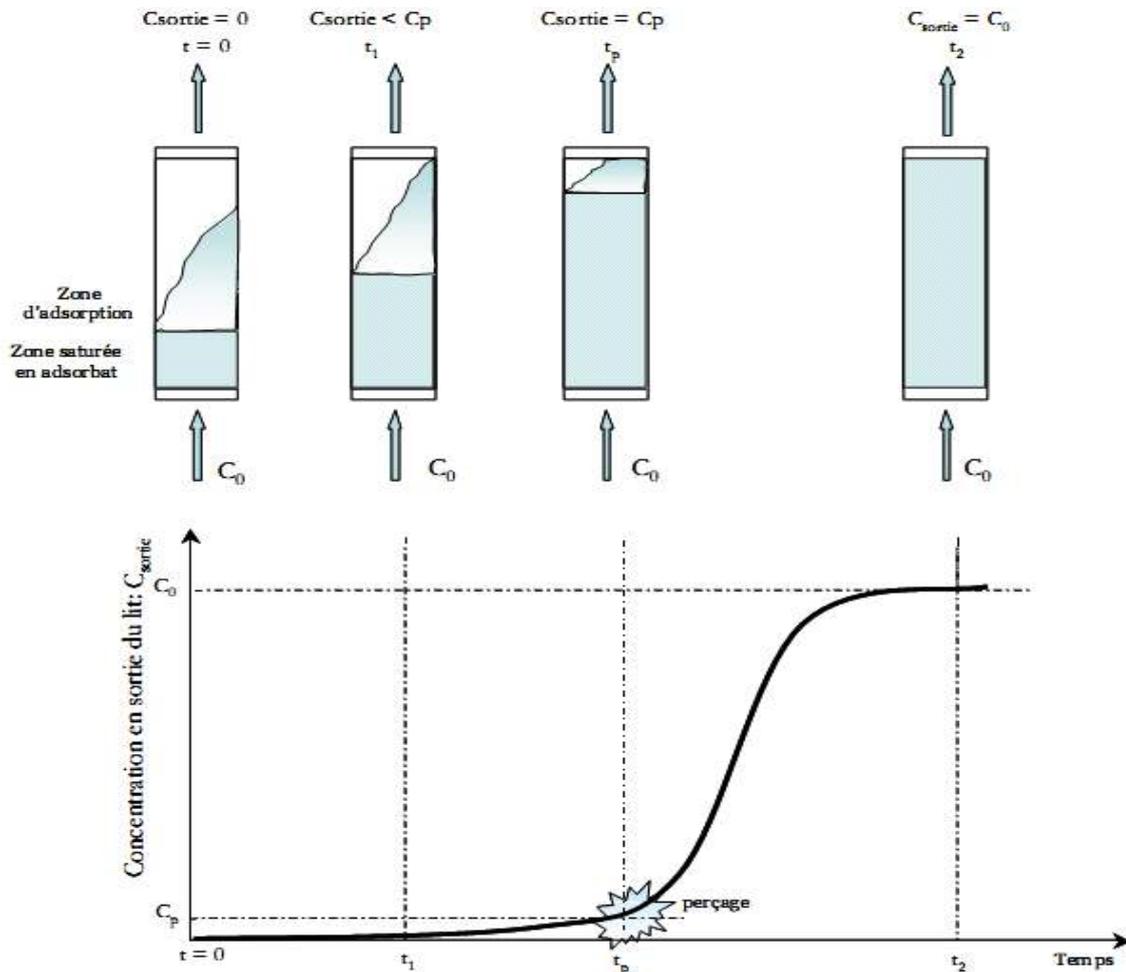


Figure.1.5. Courbe de perçage pour un lit fixe (breakthrough curve) [8].

C_{sortie} : concentration en sortie de lit fixe ; C_0 : concentration d'alimentation ; C_p : concentration de sortie maximale tolérée (perçage)

1.6.2. Travaux effectués sur l'adsorption dynamique en système continu

De façon très générale, les différents travaux relatifs à l'adsorption en systèmes binaires ont mis l'accent principalement sur les influences de certains paramètres comme la hauteur de la colonne, le flux d'alimentation, la température, la nature de l'adsorbat.

D'après le travail de Weber [46], la courbe de percée obtenue à partir de l'adsorption du Diuron (20 mg/L) sur le charbon actif (NORIT 830) avec un flux d'alimentation de 5 ml/min, et une quantité de 1g de charbon actif (Norit) et 10L d'eau traité, est décrite ci-dessous :

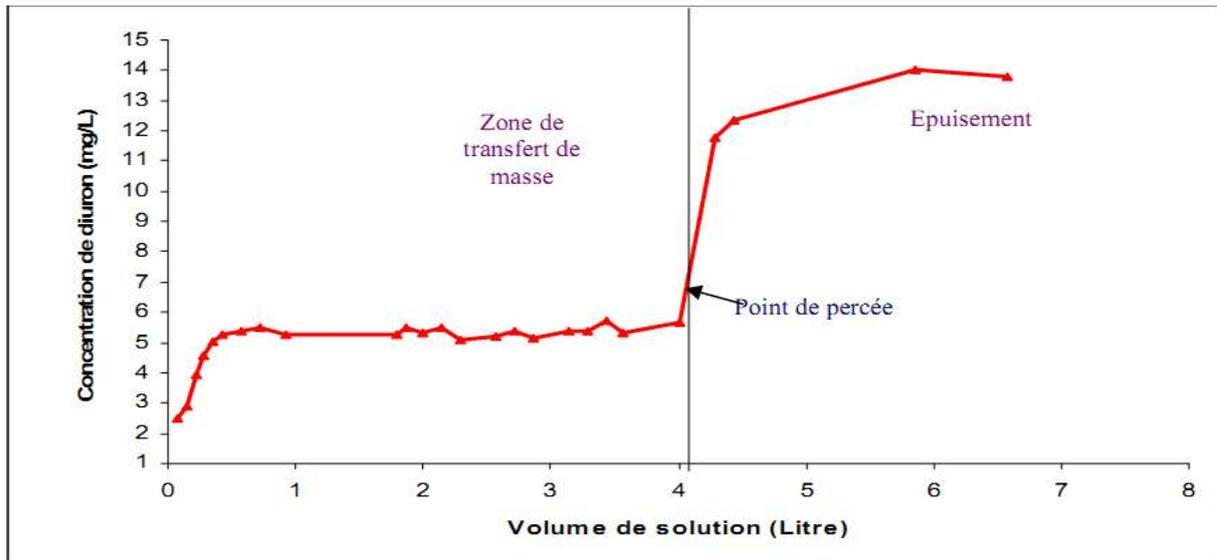


Figure.1.6. Courbe de percée du charbon actif (NORIT 830) sur le diuron (20 mg/L)

Lorsque plusieurs espèces sont en compétition, les effets de compétition s'expriment par une désorption des espèces défavorisées en faveur de l'espèce adsorbée préférentiellement : la concentration relative C_{sortie}/C_0 de certaines espèces peut alors dépasser 1. Ce comportement a été observé par Lillo-Ródenas et al. [47] pour l'adsorption sur charbon d'un mélange de benzène et de toluène dans de l'hélium (Figure.1.7). Au début, les deux composés s'adsorbent, puis au fur et à mesure que le charbon se sature, le benzène est déplacé par le toluène.

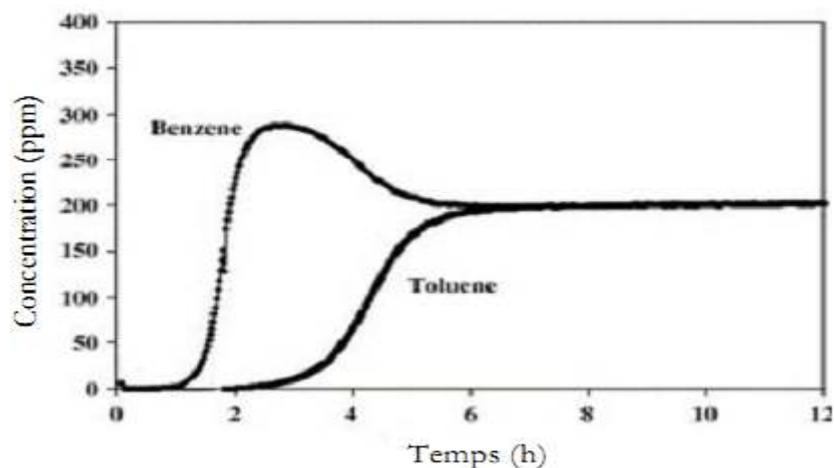


Figure.1.7. Courbes de percée sur charbon d'un mélange benzène – toluène [47]

1.7. Charbon actif

1.7.1. Origine et fabrication du charbon actif

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en général tout composé organique.

Le charbon actif est un terme général qui décrit une large gamme de substance carbonée présentant un très haut degré de porosité associée à une grande surface développée ($500 - 2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [4].

Les procédés industriels de production de charbon actif comportent généralement deux étapes. L'étape de carbonisation de matériau organique est suivie d'une étape d'activation chimique.

1.7.1.1. Carbonisation

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (entre 400 et 600 °C durant 5 à 6 heures) ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques qui s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- La vitesse du chauffage du four ;
- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de résidence dans le four ;
- La nature du matériau de départ.

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [4-48].

1.7.1.2. Activation

Le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire qui constitue la deuxième étape et dont le but est de développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale [49].

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydisperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur.

1.7.2. Différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres [8]

1.7.2.1. Charbon Actif en Grain (CAG)

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0,2 mm à 5 mm. La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour

l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau. Depuis quelques années,

1.7.2.2. Charbon Actif en Poudre (CAP)

Présente une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion et la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

1.7.2.3. Charbon Actif Extrude

A une forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. Le charbon Actif extrude est principalement utilisée pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.

1.7.3. Utilisation des charbons actifs en adsorption

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le CA est capable d'adsorber toutes sortes de composés organiques et inorganiques. Cependant comme le précisent plusieurs auteurs, est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

L'influence de la texture des matériaux sur les propriétés d'adsorption peut être considérée négligeable. De plus, Faria et al. [50] ont montré que pour une série élargie d'échantillons des CA caractérisés par une texture identique et des fonctions de surface distinctes, il n'y a aucune corrélation entre les capacités d'adsorption des CA et le volume de micropores ou la surface des mésopores, ce qui confirme l'importance de la chimie de surface.

Al-Degs. [51] a étudié la capacité d'adsorption des colorants réactifs anioniques (le Jaune Remazol, le Noir Remazol et le Rouge Remazol) sur le charbon actif Filtrasorb 400 (F-400). Les résultats ont montré des capacités d'élimination élevées pour les trois colorants réactifs et des capacités distinguées pour le colorant jaune Remazol. Les capacités d'adsorption élevées pour F-400 ont été attribuées à la charge extérieure positive pendant le processus d'adsorption.

Les travaux menés par Dai M [52] sur les colorants, polluants des industries textiles, ont apporté une grande contribution à la compréhension des mécanismes de rétention des colorants ciblés sur le charbon actif utilisé. Ainsi, en étudiant à la fois des colorants anioniques et cationiques, ils ont pu montrer que le pH a une conséquence sur la charge de surface de charbon utilisé. Une augmentation de pH ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) mène à une surface positive de charbon, par contre pour des pH inférieurs au pH_{pzc} la surface de l'adsorbant sera chargée positivement.

Dans les cycles de traitements de l'eau, une attention toute particulière est accordée aux métaux lourds et de transition de grande toxicité que représentent le mercure, le cadmium, l'uranium, l'arsenic, le chrome, le molybdène, le plomb, le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, etc.... Les nombreux travaux réalisés jusqu'alors ont montré que les mécanismes de piégeage de ces ions à la surface du carbone sont très complexes et résultent de plusieurs phénomènes interconnectés comme la précipitation, la complexation, l'adsorption et l'échange d'ions. Globalement, pour un électrolyte donné, la nature de l'interaction entre l'ion métallique et le carbone, dépend de la nature de l'ion et de ses caractéristiques en solution ainsi que des propriétés chimiques de surface du carbone adsorbant.

Expérimentalement, différentes études ont effectivement montré que l'adsorption d'ions, de type acides durs ou intermédiaires, s'accompagne d'une diminution du pH, due à la libération de protons au cours du mécanisme d'échange cationique, Suivant la réaction :



Où M^{m+} est l'ion métallique et S-OH un groupe de surface

D'après les travaux réalisés par plusieurs auteurs (Kardivelu, K., 2000; Aggarwal, D., 1999) cités par [15] la taille de l'adsorbat, et plus précisément la taille de l'ion solvaté (ou complexé), sera aussi un paramètre clé qui conditionnera l'adsorption, en particulier pour des carbones activés qui possèdent une distribution en taille de pores très étroite et centrée sur des valeurs très faibles, inférieures au nanomètre. A titre d'exemple, les ions chrome III complexés sont sous la forme $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, de diamètre 0.922 nm, et ne pourront être adsorbés que dans des pores de diamètre supérieur au nm.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Ci ou Ce	Concentration en adsorbat (i) dans la phase liquide à l'équilibre.	$M.L^{-3}$
C0	Concentration initiale en adsorbat	$M.L^{-3}$
K1	Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre	
K2	Constante cinétique du modèle du pseudo- deuxième ordre	
KF	Coefficient de l'isotherme de Freundlich	$(M.M^{-1}).(M.L^{-3})^{(-1/n)}$
KL	Coefficient de l'isotherme de Langmuir	$L^3.M^{-1}$
m	Masse d'adsorbant	M
Qi ou Qe	quantité adsorbée à la surface du l'adsorbant	$M.M^{-1}$
Qm	Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir)	$M.M^{-1}$
V	Volume de la solution	L^3
VM	Vert malachite	
RhB	Rhodamine B	
Cd	Cadmium	
CAG	Charbon Actif Granulé	

APPENDICE B

RESULTATS D'ADSORPTION DE L'INFLUENCE DE CO-ADSORBAT SUR
L'ADSORBAT

✓ Cas du couple RhB/VM

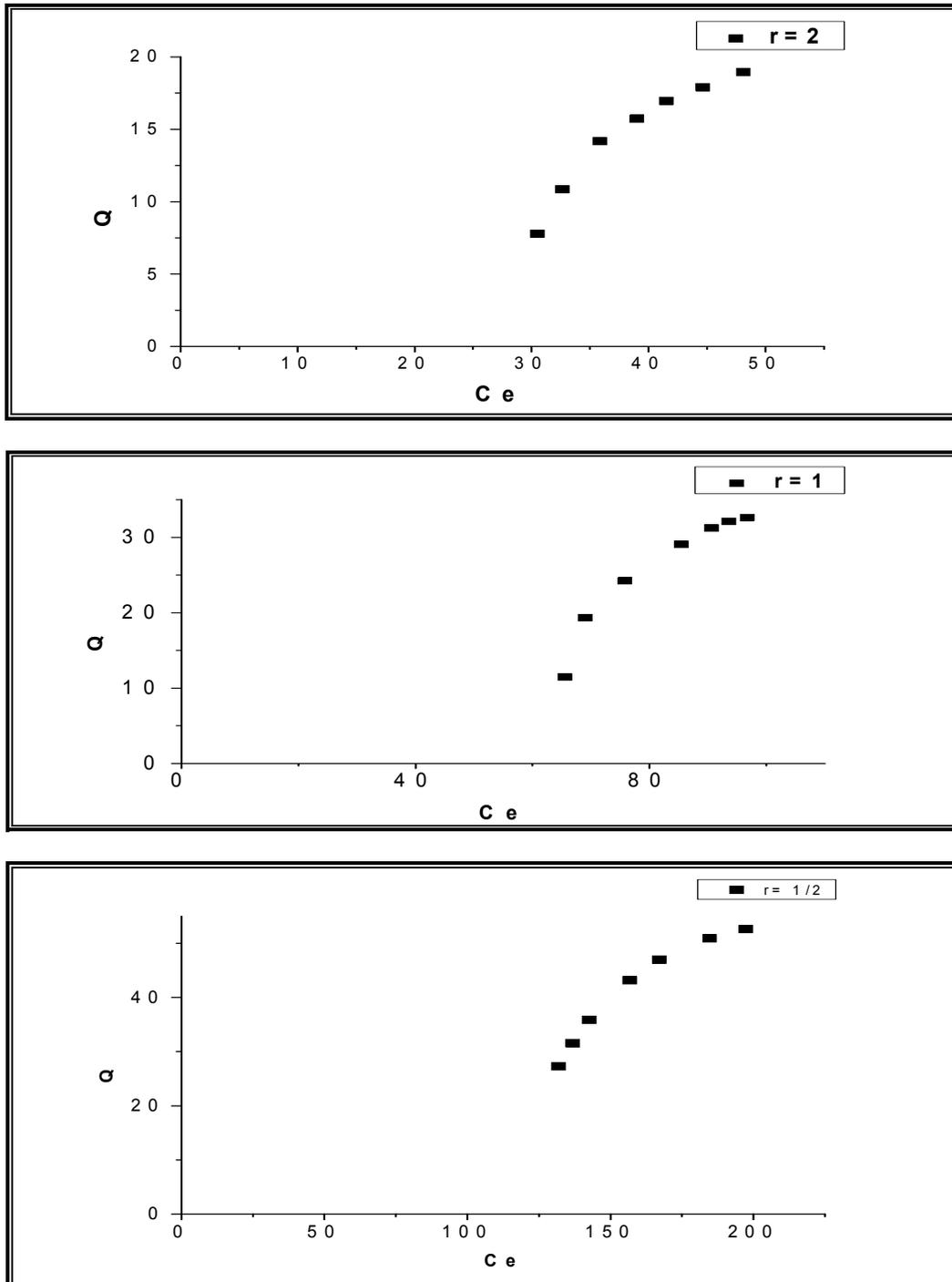


Figure B.1. Isothermes d'adsorption de RhB en mélange binaire (VM/RhB)

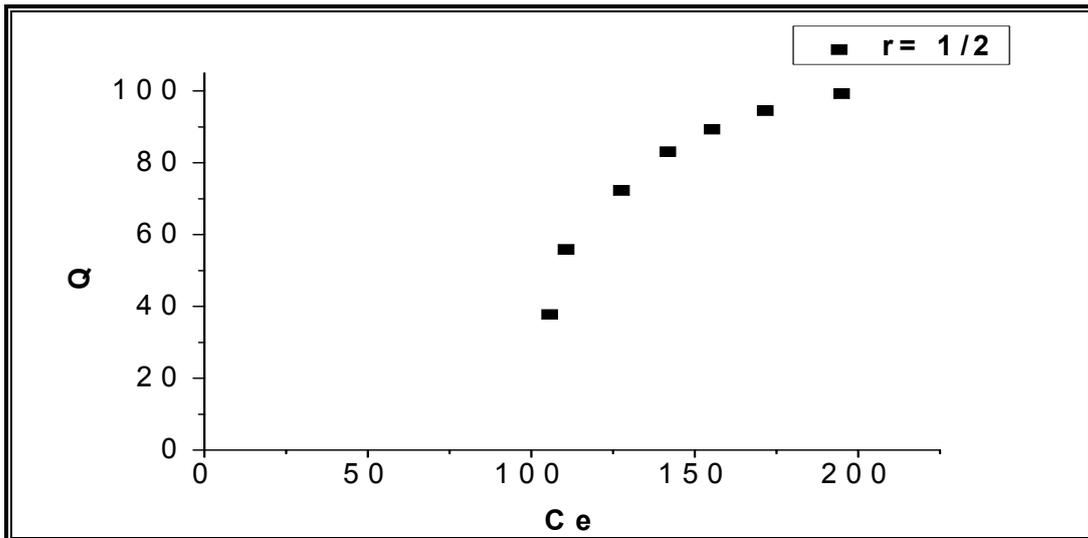
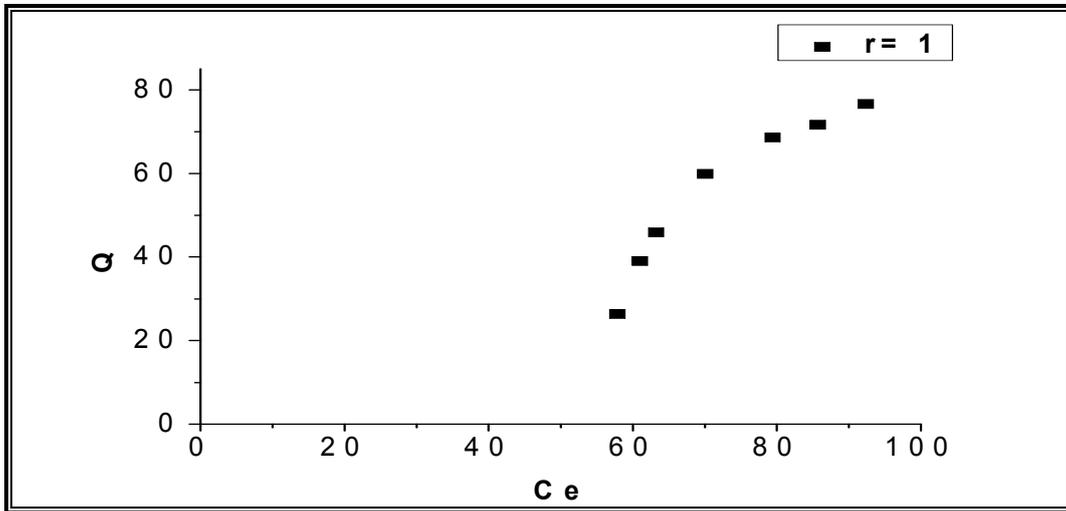
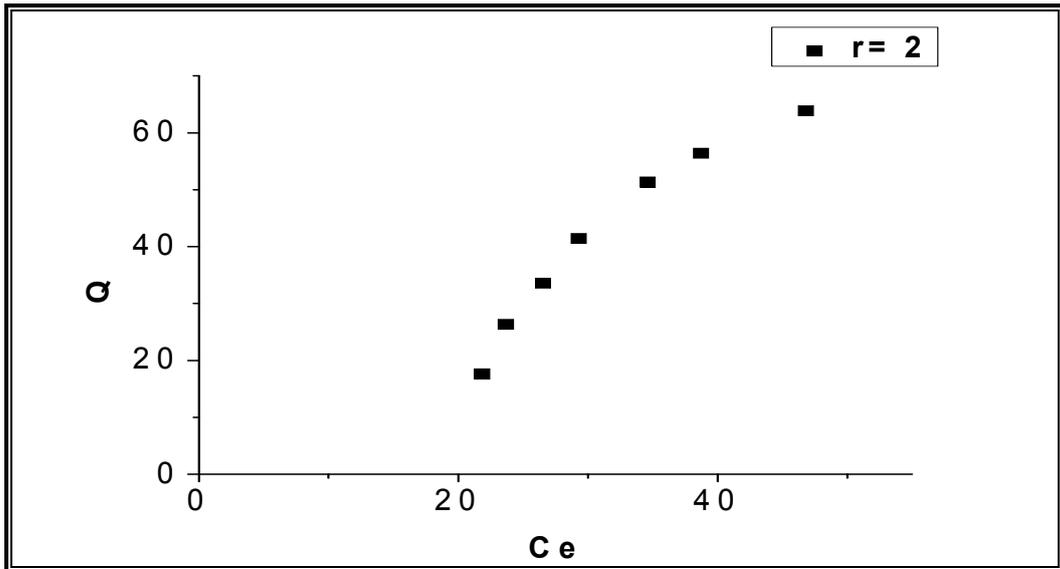


Figure B.2. Isothermes d'adsorption de VM en mélange binaire (RhB/VM)

✓ Cas du couple RhB/Cd

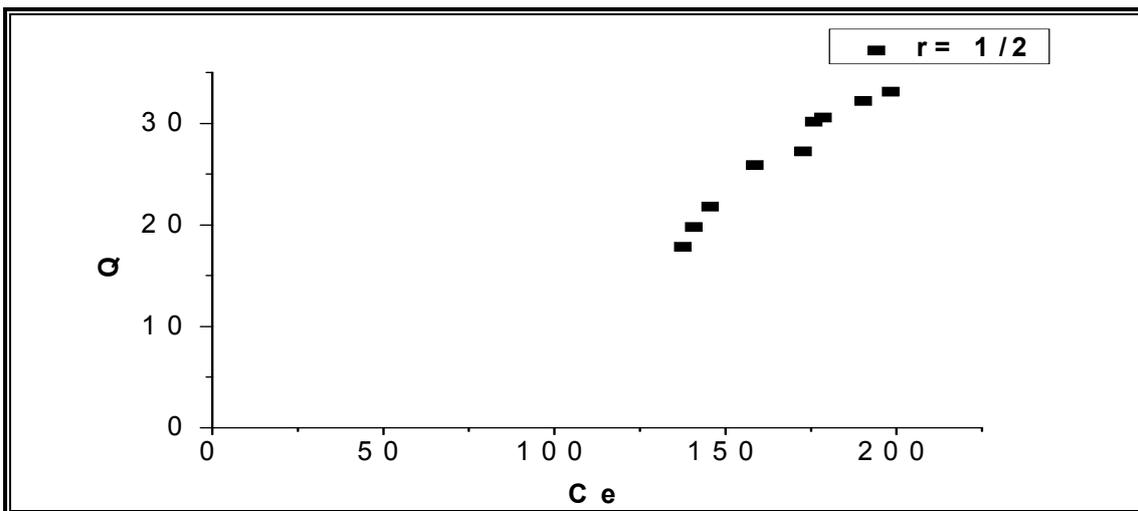
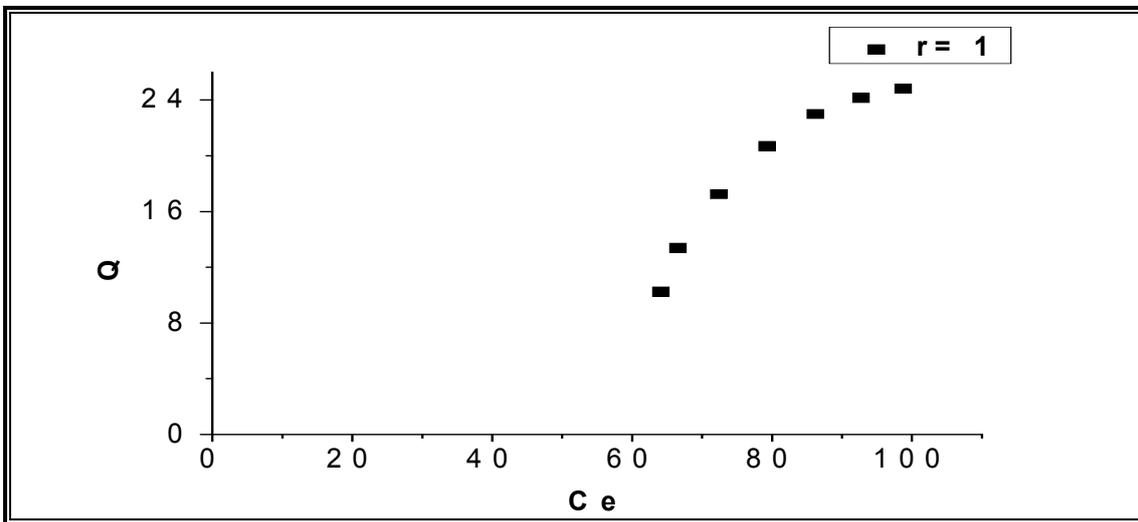
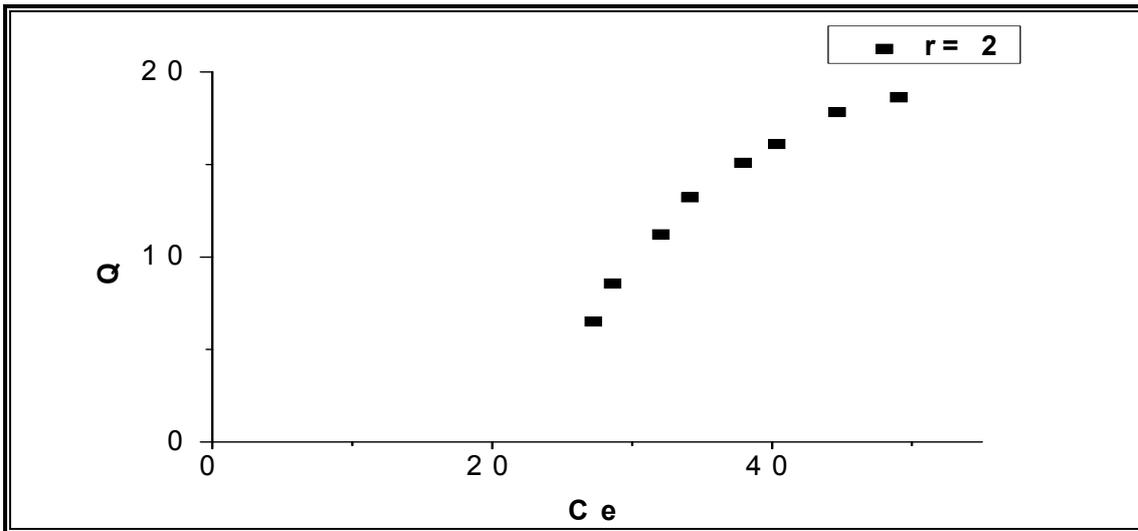


Figure B.3. Isothermes d'adsorption de Cd en mélange binaire (RhB/Cd).

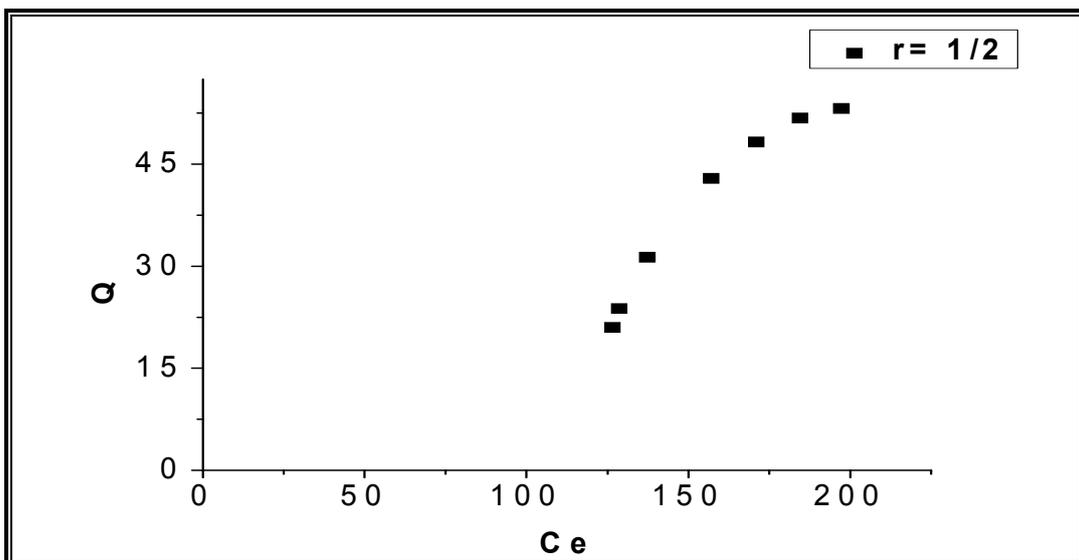
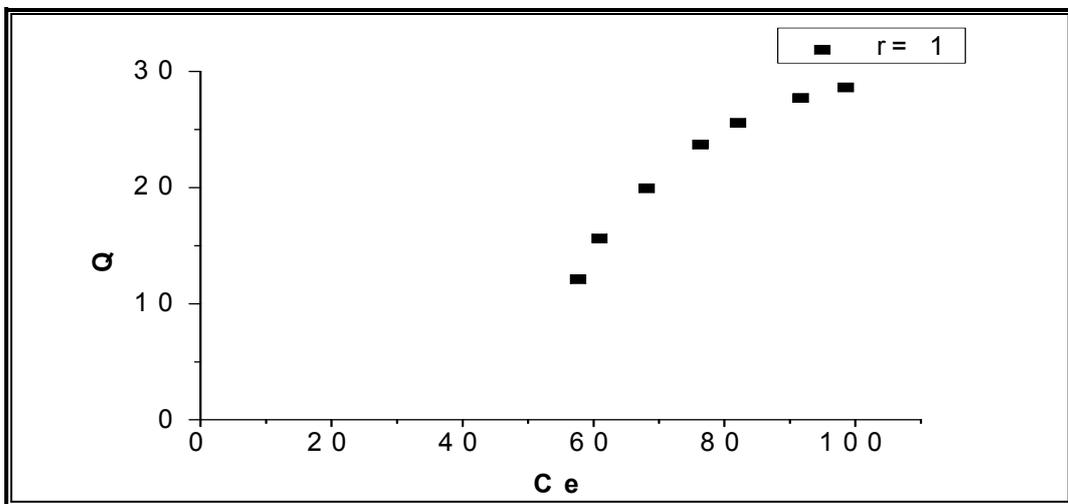
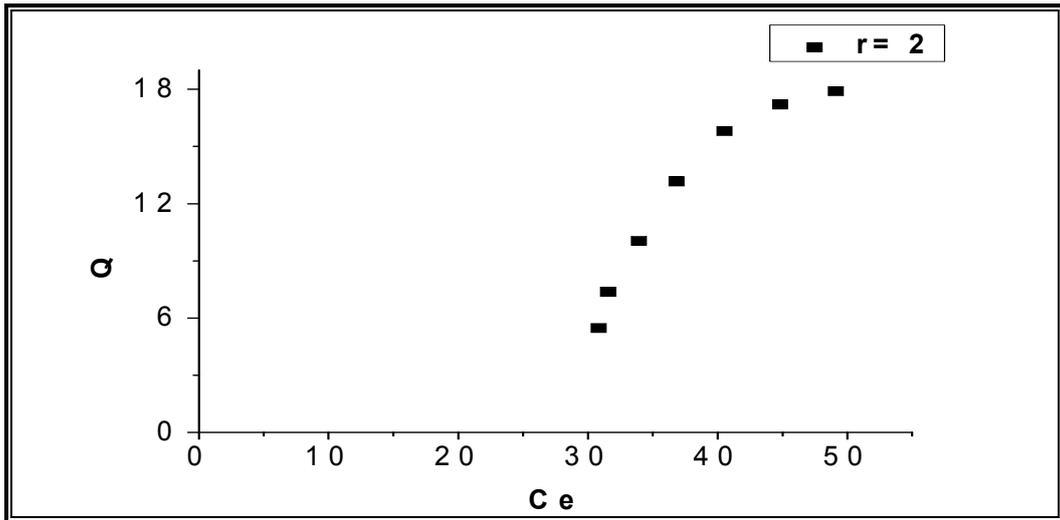


Figure B.4. Isothermes d'adsorption de RhB en mélange binaire (Cd/RhB)

✓ Cas du couple VM/Cd

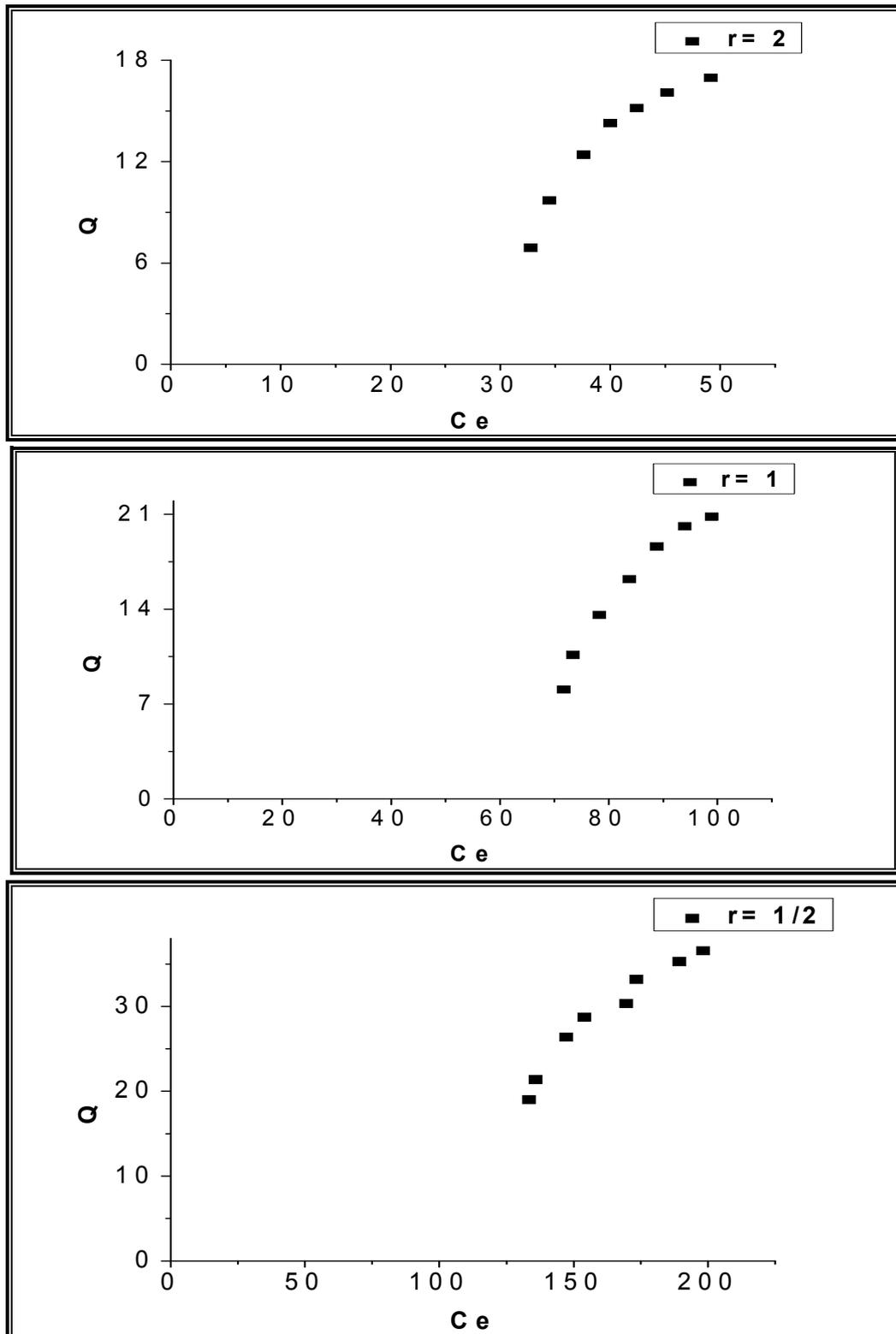


Figure B.5. Isothermes d'adsorption de Cd en mélange inaire (VM /Cd)

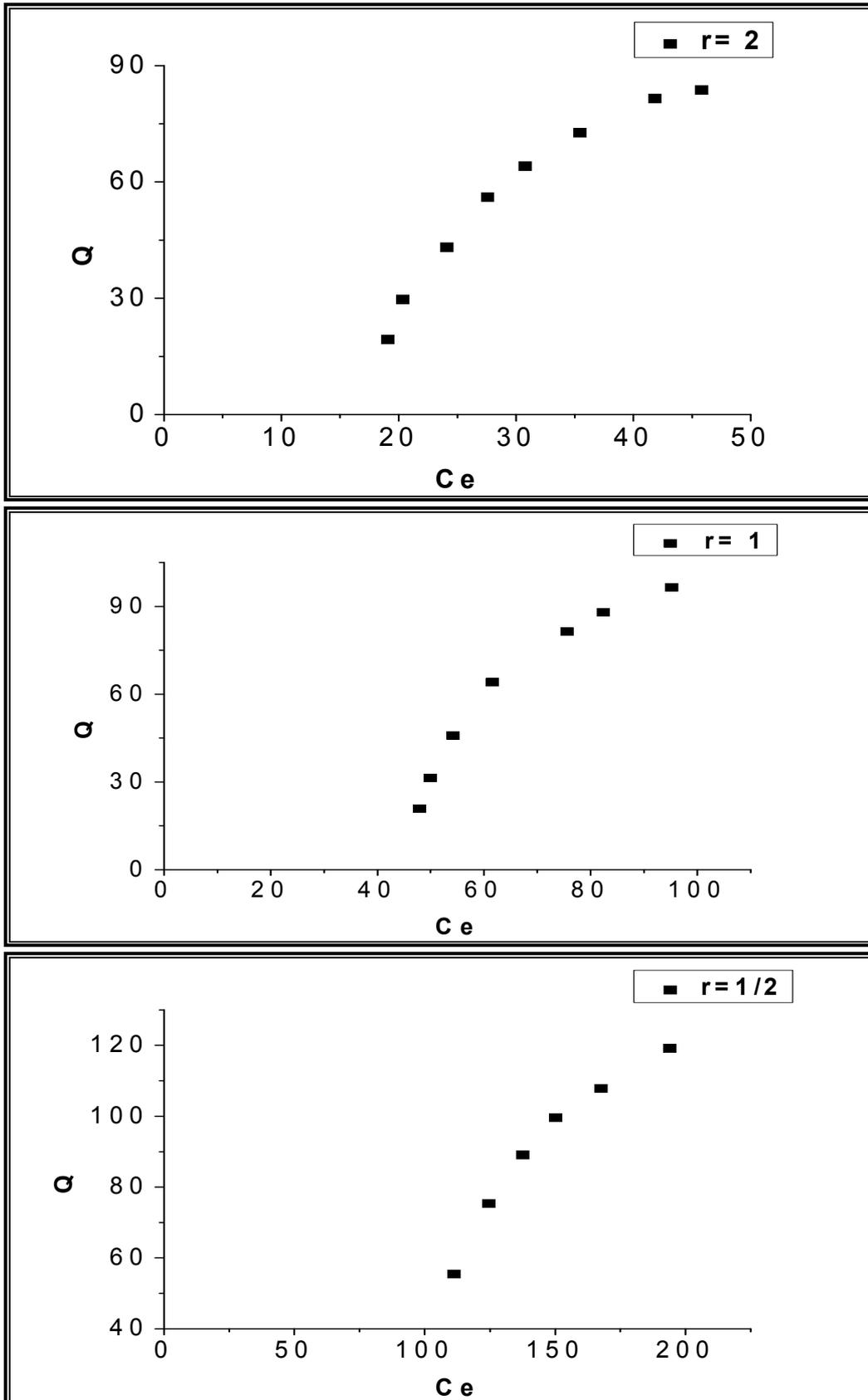
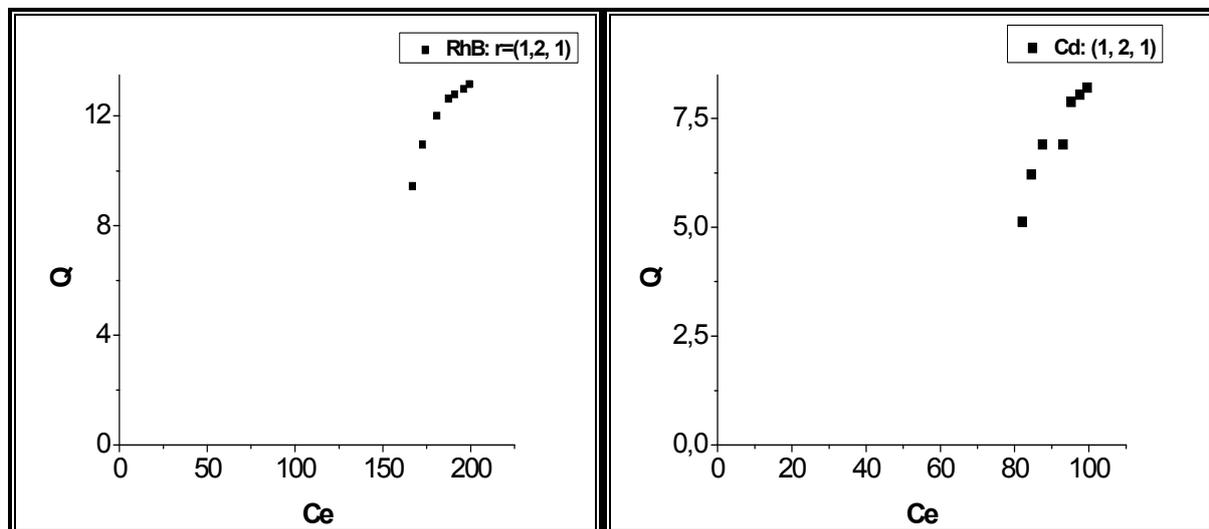
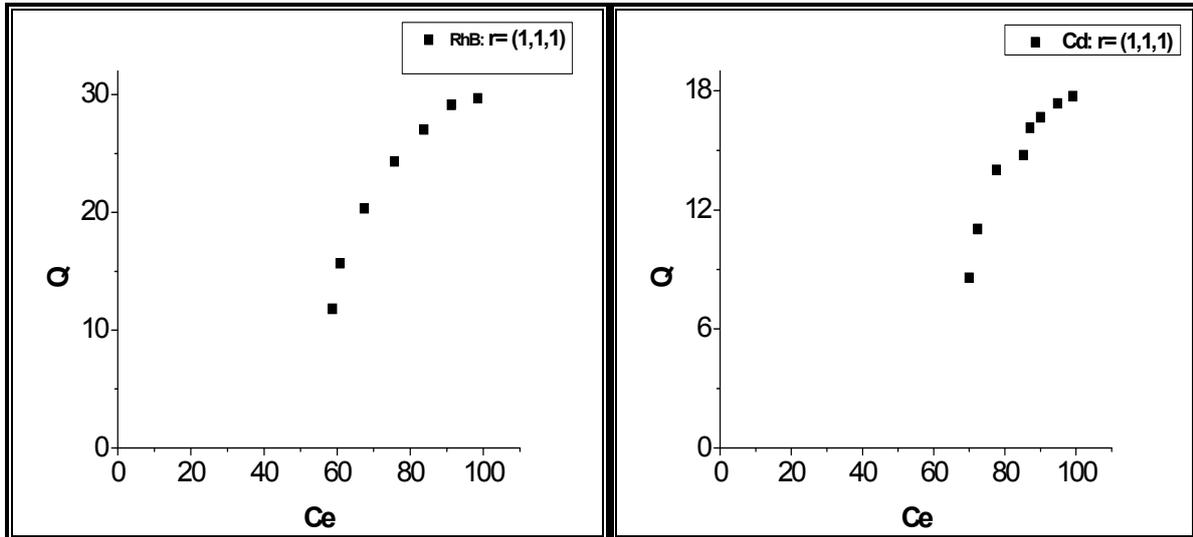


Figure B.6. Isotherme d'adsorption de VM en mélange binaire (Cd/VM).

Mélange ternaire (RhB/VM/Cd)

- Isothermes d'adsorption en mélange ternaire (RhB/VM/Cd) montrant l'influence de RhB et de Cd sur le VM



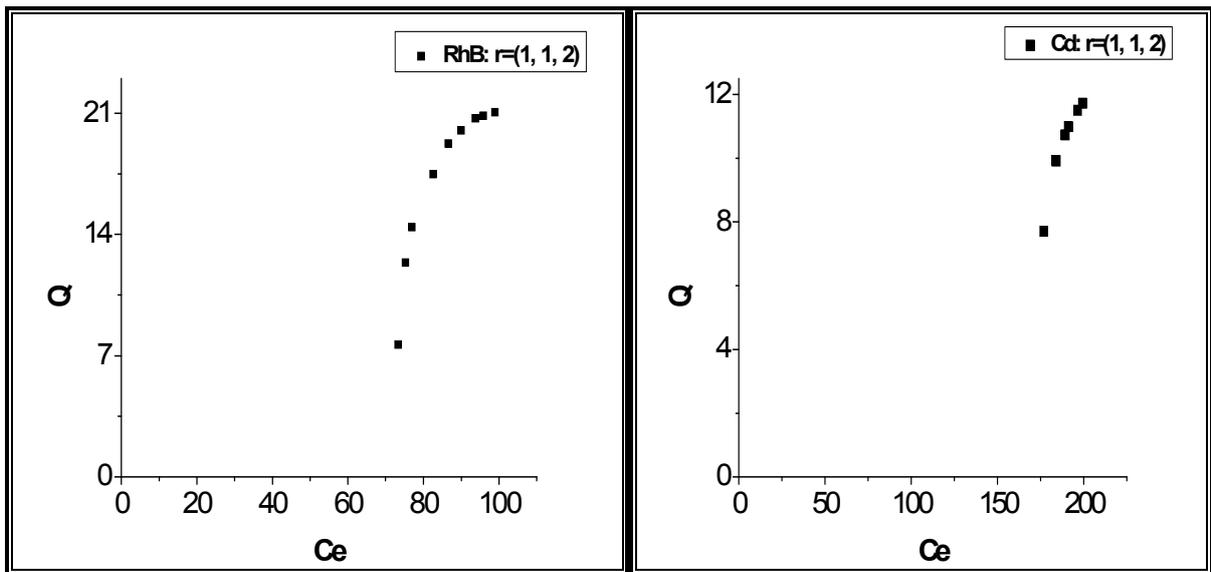
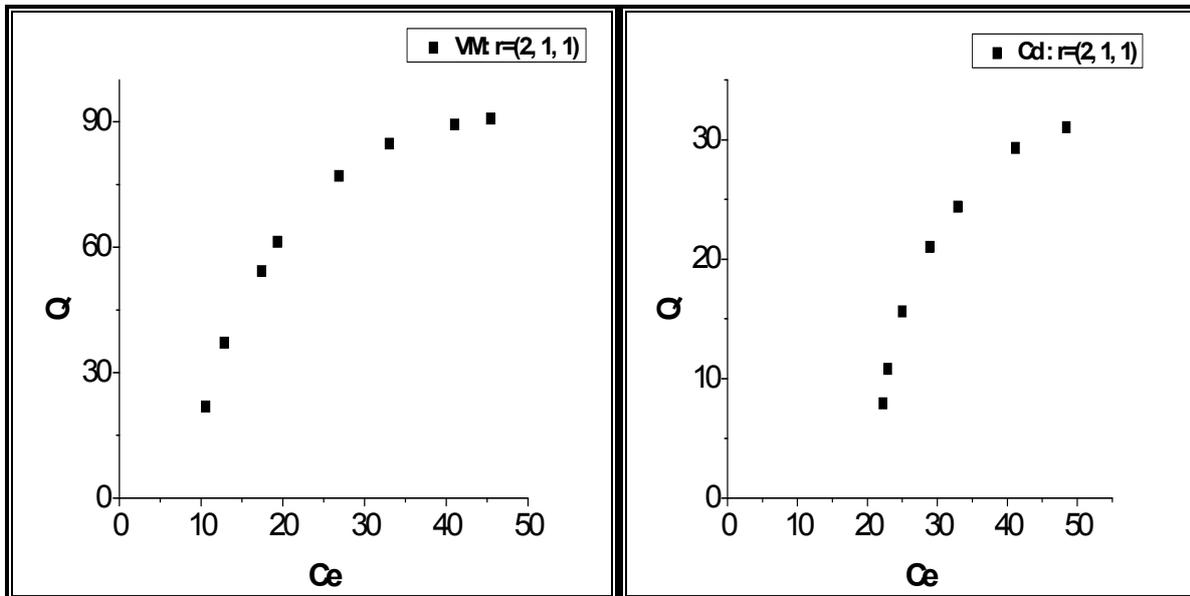
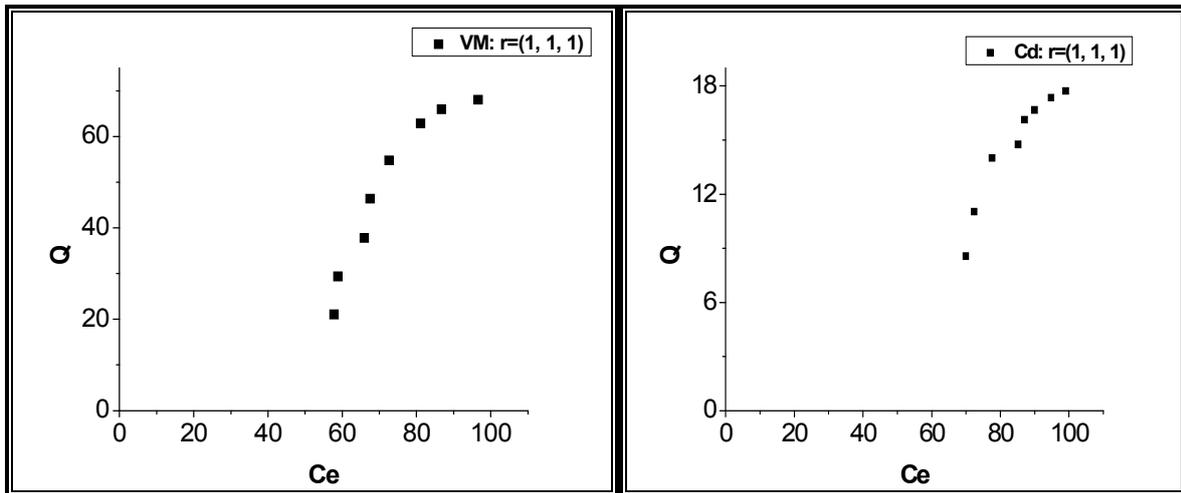


Figure.B.7. Isothermes d'adsorption en mélange ternaire (RhB/VM/Cd) montrant l'influence de RhB et de Cd sur le VM.

➤ Isothermes d'adsorption en mélange ternaire (RhB/VM/Cd) montrant l'influence de VM et de Cd sur le RhB



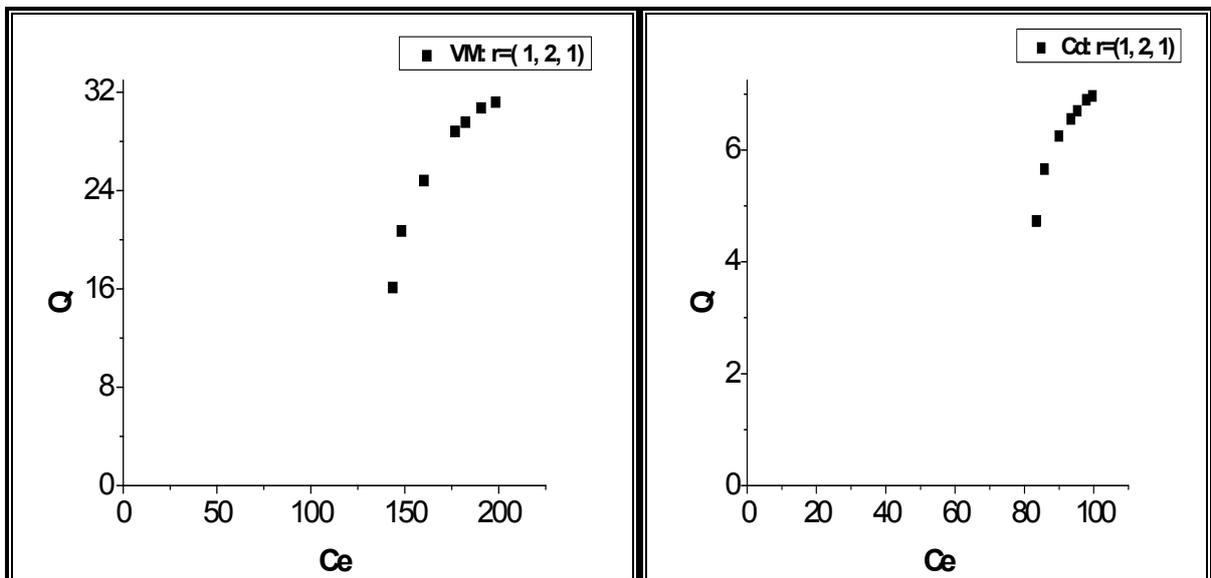
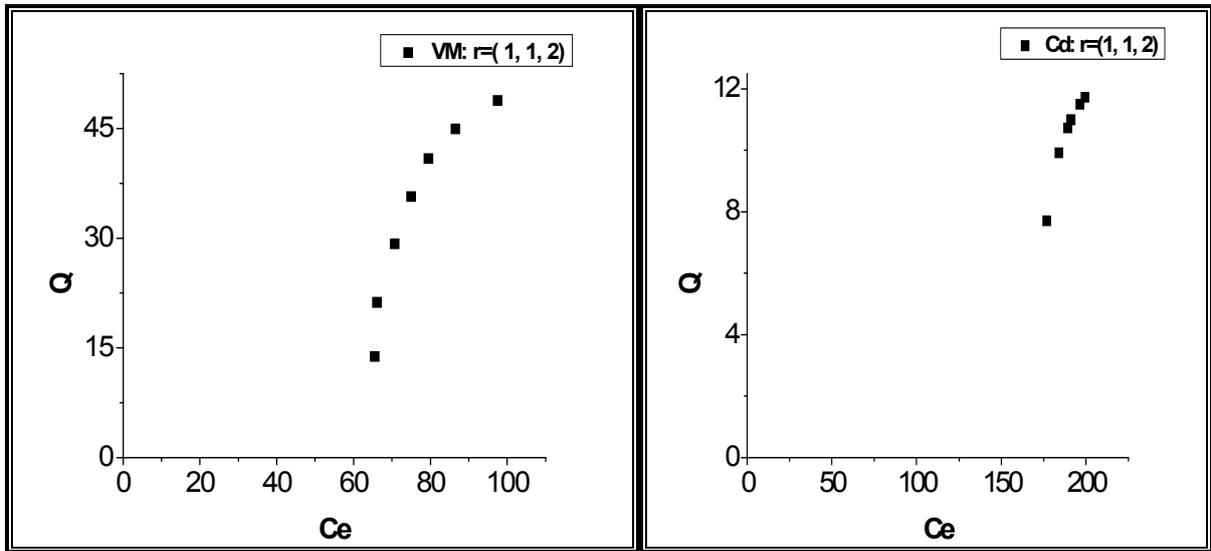
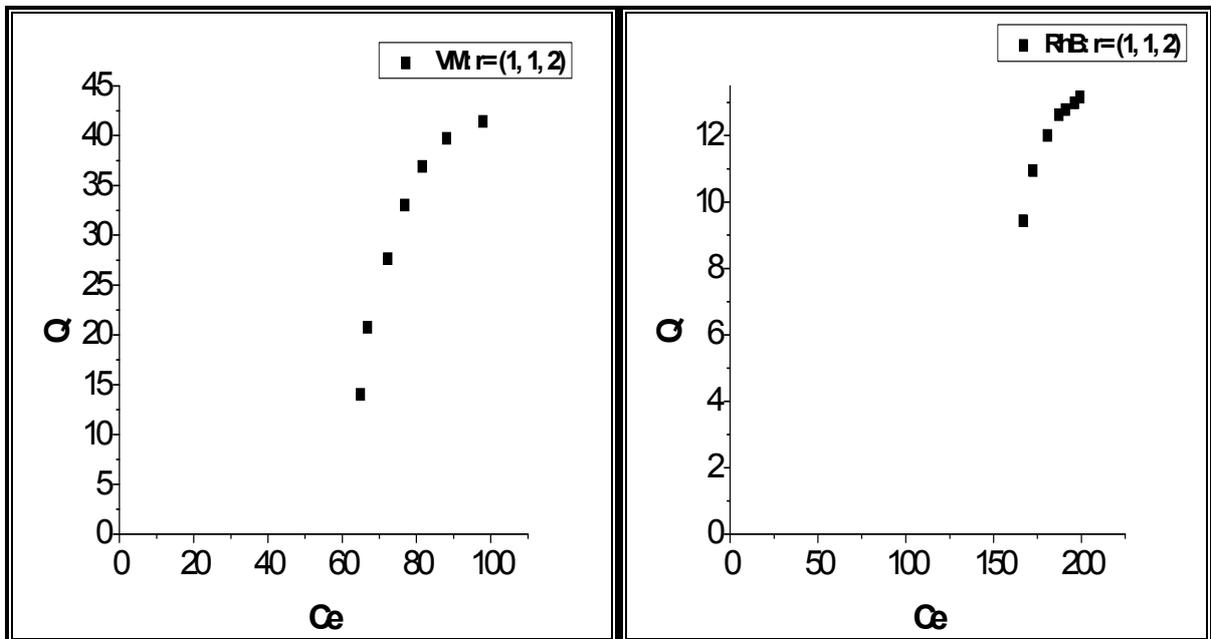
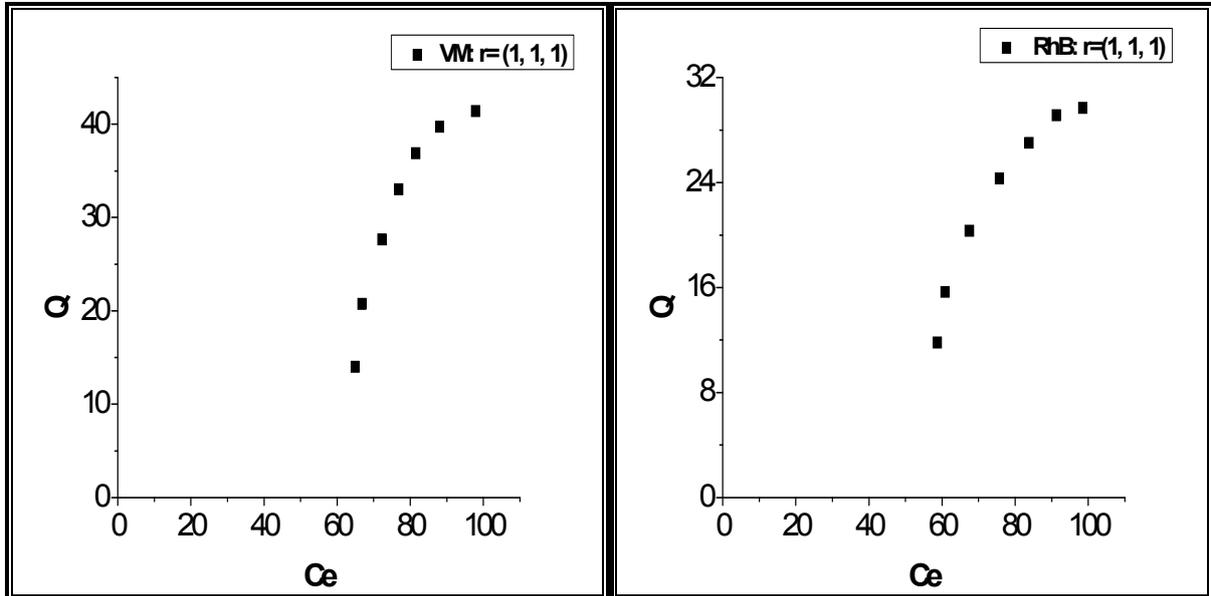
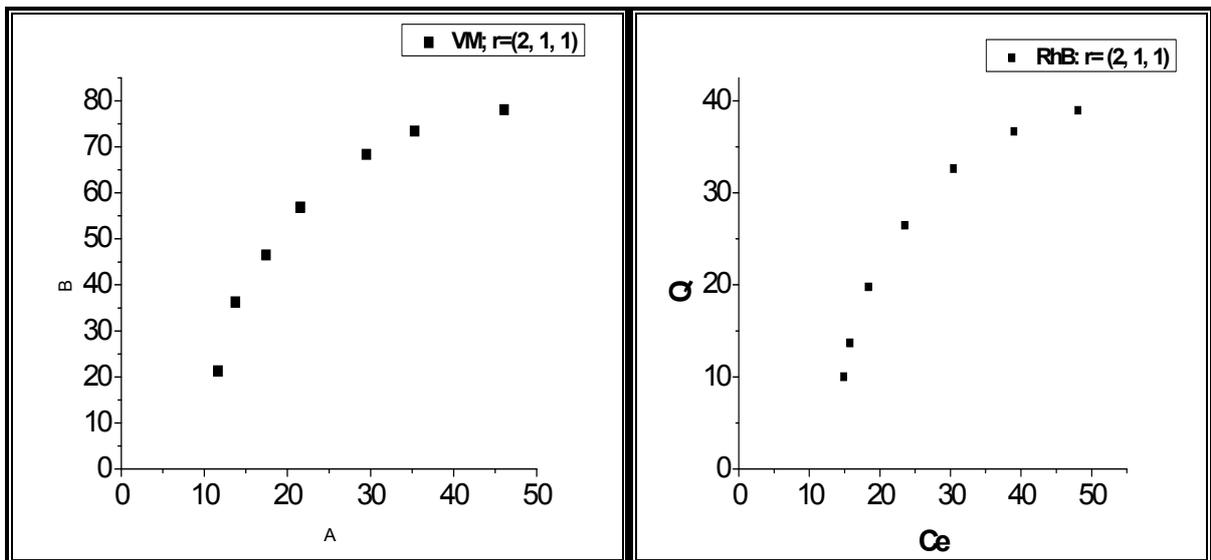
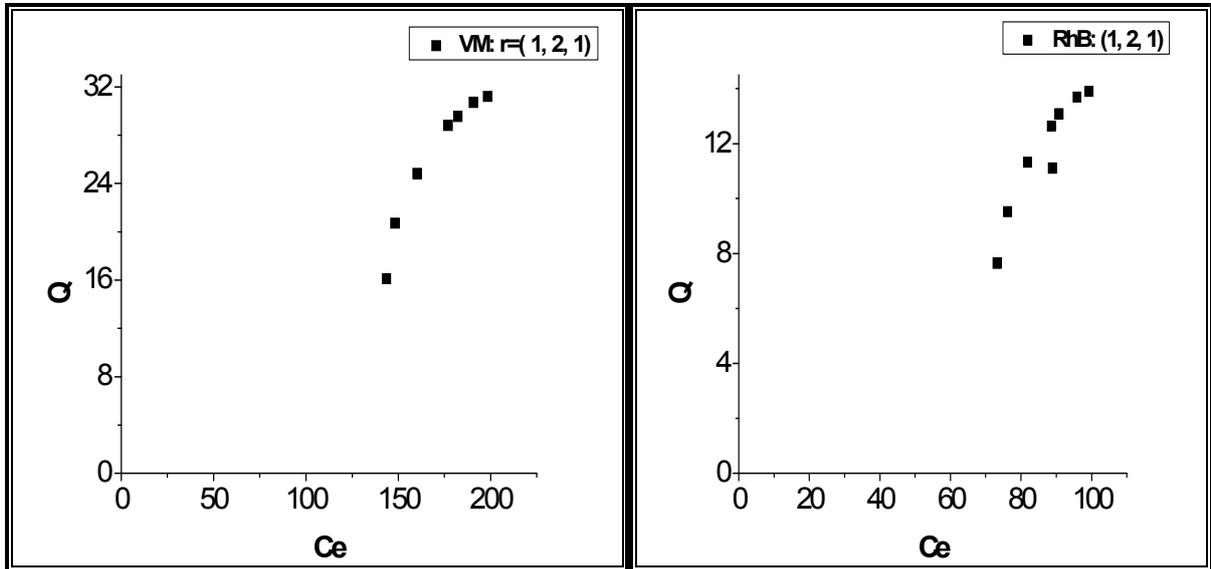


Figure.B.8. Isothermes d'adsorption en mélange ternaire (RhB/VM/Cd) montrant l'influence de VM et de Cd sur le RhB

➤ Isothermes d'adsorption en mélange ternaire (RhB/VM/Cd) montrant l'influence de VM et de RhB sur le Cd





➤ Figure.9. Isothermes d'adsorption en mélange ternaire (RhB/VM/Cd) montrant l'influence de VM et de RhB sur le Cd

