

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB, BLIDA



Faculté de Technologie
Département de Chimie industrielle

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention de diplôme de

MASTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE

OPTION : Eau Environnement et Développement Durable

PAR

Chergui Imane

THEME

***Etude de l'adsorption compétitive en
mode dynamique sur lit de CAG***

*Encadré
par :*

Mr.B.CHEKNANE

2013/2014

DEDICASES

A mon père.

A ma chère mère.

A mes frères : Nabil et Mohammed lamine.

Ainsi toute la famille CHERGUI et BLAID.

A tous mes amis spécialement :

Kaouthar, Meriem, Khadidja, Ahlem, Sana et Nafissa .

Et toute la promotion 2012-2013 chimie industrielle.

Imane.

Remerciements

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Je tiens à remercier très sincèrement monsieur CHEKNANE Benmamar, mon encadreur et directeur de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et de ma profonde gratitude, pour son orientation, sa disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils qui m'ont été indispensables. Je lui serai reconnaissante de la confiance qu'il m'a témoignée. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation de ce mémoire.

Je remercie également les membres de jury ; président et examinateurs qui ont bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

J'adresse mes remerciements aussi à tout le personnel de département de chimie industrielle; mes enseignants, les ingénieurs et les techniciens. Avec une mention spéciale pour M Bouras et Dr. Houari.

Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة كخطوة أولية عملية امتزاز نظام أحادي العنصر لثلاث ملونات عضوية متكون من ملون القاعدة الأخضر (VM) و الرودامين القاعدي (RhB) الأصفر القاعدي 28 على ممتز الكربون المفعول و المحبب للمفاعل مستمر على سرير ثابت و غير مستمر . أجريت دراسات الامتزاز التنافسي على عدة مخاليط متكونة من الأزواج التالية (VM/RhB, VM/JB28 و RhB/JB28) و الخليط الثلاثي المتكون من (VM, RhB, JB28) مع دراسة النسب الكتلية للخليط (عنصر ممتز /عنصر ممتز). نتائج دراسة حركية الامتزاز في النظام الأحادي أثبتت ان الملون الأخضر له قدرة امتزاز أكبر بالنسبة للعناصر الأخرى من جهة أخرى. وأثبتت نتائج الدراسة ان قدرت الامتزاز لدى النظام الثنائي و الثلاثي اقل منها لدى النظام الأحادي. استخدام الكربون المفعول في نظام الامتزاز المستمر اثبت ان له نفس السلوك حيال امتزاز الملوثات العضوية في النظام الثابت.

الكلمات المفتاحية : الكربون المفعول المحبب, الأخضر الملون, الرودامين ب, الأصفر القاعدي 28, الامتزاز التنافسي, سرير ثابت

RESUME

L'objectif de ce travail consiste à étudier, dans un premier temps l'adsorption dynamique sur lit fixe de CAG en systèmes monocomposés simples de trois micro-organiques Vert Malachite (VM), du Rhodamine B (RhB), et du Jaune Basique 28 (JB28). Des études d'adsorption en mélanges binaires de trois couples d'adsorbats (VM/RhB) ; (RhB/JB28) ; (VM/JB28) ainsi qu'en mélanges ternaires (VM/RhB/JB28) 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 JB28. En analysant les résultats d'isothermes d'adsorption et les courbes de percé des trois micropolluants, les quantités adsorbées de RhB, VM et JB28 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 ainsi que 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 trois micropolluants organiques en systèmes discontinus (batch).

Mots clés : Charbon actif granulé (CAG), VM, RHB, JB28, adsorption compétitive, lit fixe.

ABSTRACT

The main objective of this work, is to study the competitive adsorption dynamic of three organic pollutants; Green Malachite (GM), of Rhodamine B (RhB), and of the Basic Yellow 28 (BY28) on granular activated carbon (GAC). Obtained results of kinetic adsorption, reveals that, the GM adsorbed faster than the other dyes. By analyzing the results of adsorption isotherms, the adsorbed quantities of RhB, VM and JB28 in binary systems and ternary is lower than those obtained in simple systems monocomposés for all mass ratio “r”. in dynamic system the breakthrough curves show the some phenomena with batch system, which indicated the competitive adsorption by antagonistic effect between the used basic dyes

Key words: Granulated activated carbon (GAC), GM, RhB, BY28, competitive adsorption, fixed bed.

SOMMAIRE

RESUME.....	1
DEDICACE.....	3
REMERCIEMENT.....	4
INTRODUCTION.....	14

CHAPITRE I: étude bibliographique

I.1 Charbons actifs.....	17
I.1.1 Origine et fabrication.....	17
I.1.2 Les différentes formes du charbon actif	18
I.1.3 Texture du charbon actif	19
I.2 phénomène d'adsorption	20
I.2.1 Généralités.....	20
I.2.2 Description du mécanisme d'adsorption.....	22
I.2.3 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	22
I.2.3.1. Nature de l'adsorbat.....	23
I.2.3.2. pH du milieu.....	23
I.2.3.3. Température.....	23
I.2.3.4 Concentration.....	24
I.2.3.5. Nature de L'adsorbant.....	24
I.2.4 Isothermes d'adsorption.....	24
I.2.4.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	25
I.2.4.2. Modèles d'isothermes.....	26
I.2.5. Adsorption dynamique en système continu.....	27
I.2.6. Adsorption compétitive	28

CHAPITRE II: matériels et méthodes

II.1 Adsorbant utilisé	32
II.2 Méthodes et techniques de caractérisation.....	32
II.2.1 Détermination des propriétés chimiques.....	32
II.2.1.1 Observation en microscopie électronique à balayage (MEB).....	32
II.2.1.2 Propriétés acido-basiques de surface (pHPZC)	32
II.2.1.3 Analyse IRTF.....	32
II.3 Application a l'adsorption.....	33
II.3.1 Choix des polluants	33
II.4 Méthodes de dosage.....	34
II.4.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	34
II.5. Protocoles expérimentaux d'adsorption	35
II.5.1. Equilibre d'adsorption en réacteur discontinu	35
II.5.1.1. Systèmes monocomposés simples	35
II.5.1.1.1. Cinétique d'adsorption	35
II.5.1.1.2. Isotherme d'adsorption.....	36
II.5.1.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires	37
II.5.1.2.1. Isothermes d'adsorption	37
II.5.2. Equilibre d'adsorption en réacteur continu.....	37
II.5.2.1. Systèmes monocomposés simples	38
II.5.2.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires et ternaire	38

CHAPITRE III: résultats et discussion

III.1 Caractérisation du charbon actif utilisé	40
III.1.1 Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)	40
III.1.2 Propriétés acido-basiques de surface (pHPZC)	40
III.2 Etude de l'adsorption en réacteur statique	42
III.2.1 Adsorption en systèmes monocomposés simples	42
III.2.1.1 Cinétique d'adsorption	42
III.2.1.2 Isothermes d'adsorption.....	43
III.2.1.3 modélisation des isothermes d'adsorption dans le système monocomposé	

simple	46
III.2.2 Adsorption dans les systèmes binaires	47
III.2.2.1 Isothermes d'adsorption	47
III.3 Adsorption en systèmes continus (dynamique)	51
III.3.1 systèmes monocomposés simples	51
III.3.2 systèmes binaire	52
III.3.3 systèmes ternaire	55
CONCLISION	58
REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUE	60
ANNEXE.....	63

CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'adsorption compétitive en mélange binaire et ternaire en mode dynamiques sur lit de CAG. Ainsi, notre étude comporte deux volets. Le premier c'est examiner et étudier l'adsorption en système discontinu afin de confirmer les résultats dans l'adsorption dynamique où le système est continu.

L'adsorption des micropolluants en mode discontinu nous a permis de dégager les conclusion suivant :

- La cinétique d'adsorption en système monocomposé simple montre que le temps de six heures est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre.
- Les isothermes d'adsorption montrent que le VM est le plus adsorbé sur la matrice adsorbante suivie par le RhB et le JB28.
- Les isothermes d'adsorption sont de types : sigmoïde (S) dans le cas de tous les micropolluants utilisé.
- L'étude de l'adsorption dans le système binaire montré que les rétentions des molécules VM, RhB, JB28 sont diminuées par rapport à celles obtenues en systèmes monocomposés simples, grâce à l'effet antagonistique

Les résultats issus de l'étude de l'adsorption dynamique de VM, RhB et JB 28 sur lit fixe, ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le temps de percée de JB 28 ainsi que l'équilibre d'adsorption apparaissent plus rapidement que celui obtenu par rapport au RhB et au VM.
- L'allure générale des courbes de percée des adsorbés en mélange binaire et ternaire à différentes rapports massiques est influencée par la concentration des co-adsorbés. En effet pour des concentrations élevées de co-adsorbés, le temps de percée ainsi que l'équilibre d'adsorption apparaissent plus rapidement.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Différences entre la physisorption et la chimisorption.....	21
Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques des trois colorants utilisés.....	33
Tableau II.2: Constantes d'absorptivité (ϵ) du VM et RhB.....	34
Tableau II.3: Constantes d'absorptivité (ϵ) du RhB et JB28.....	34
Tableau II.4: Constantes d'absorptivité (ϵ) du VM et JB28.....	34
Tableau II.5: Constantes d'absorptivité (ϵ) des deux colorants utilisés [33,24].....	35
Tableaux III.1: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des micropolluants RhB, VM et le JB28 sur le CAG.....	46

LISTES DES FIGURES

Figure I.1 : Photographie des différents types de CA [23].....	19
Figure I.2 : Structure d'un bon adsorbant.....	19
Figure I.3 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [1].....	22
Figure I.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [1].....	25
Figure I.5 : Suivi de l'adsorption en lit fixe.....	28
Figure II.2 : Schéma du secoueur utilisé.....	36
Figure II.3 : Schéma du procédé utilisé dans l'adsorption dynamique en lit fixe	38
Figure III.1 : Images MEB montrant la morphologie de CAG à différent mode de résolution..	40
Figure.III.2 : courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour le charbon actif granulé (CAG).....	41
Figure.III.3: cinétiques d'adsorption des trois micropolluants (RhB, VM, Cd) sur le charbon actif granulé (CAG).....	42
Figure III.4 : isothermes d'adsorption des trois micropolluants en système simple.....	43
Figure III.5 : la structure chimique de RhB (forme cationique).....	44
Figure III.6 : la structure chimique de RhB (forme zwitterionique).....	45
Figure III.7 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (VM/Rh B) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du Rh B sur le support CAG à différent rapport r.....	48
Figure III.8 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (VM/Rh B) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différent rapport r.....	48
Figure III.9 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (VM/JB 28) montrant l'influence du JB 28 sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différent rapport r.....	49
Figure III.10 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (VM/JB 28) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du JB28 sur le support CAG à différent rapport r.....	49
Figure III.11 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/JB 28) montrant l'influence	

du JB 28 sur l'adsorption du RhB sur le support CAG à différent rapport r.....	49
Figure III.12 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/JB 28) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du JB28 sur le support CAG à différent rapport r.....	50
Figure III.13 : Les courbes de percée des colorants VM, RhB et JB 28 en systèmes monocomposés simples.....	51
Figure III.14 : : les courbes de percée en mélange binaire (VM/RhB) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différent rapport r.....	52
Figure III.15 :les courbes de percée en mélange binaire (VM/Rh B) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du RhB sur le support CAG à différent rapport r.....	53
Figure III.16 : les courbes de percée en mélange binaire (VM/JB 28) montrant l'influence du JB 28 sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différent rapport r.....	53
Figure III.17 : les courbes de percée en mélange binaire (VM/JB 28) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du JB 28 sur le support CAG à différent rapport r.....	54
Figure III.18 : les courbes de percée en mélange binaire (RhB/JB 28) montrant l'influence du JB 28 sur l'adsorption du RhB sur le support CAG à différent rapport r.....	54
Figure III.19 : les courbes de percée en mélange binaire (Rh B/JB 28) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du JB 28 sur le support CAG à différent rapport r.....	55
Figure III.20 : les courbes de percée en mélange ternaire (JB 28/VM/Rh B) montrant l'influence du JB 28 et RhB sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différent rapport r..	56
Figure III.21 : les courbes de percée en mélange ternaire (JB 28/VM/Rh B) montrant l'influence du JB 28 et VM sur l'adsorption du Rh B sur le support CAG à différent rapport r.....	56
Figure III.22 : les courbes de percée en mélange ternaire (JB 28/VM/Rh B) montrant l'influence du Rh B et VM sur l'adsorption du JB 28 sur le support CAG à différent rapport r.....	67

Introduction

Chapitre I

Chapitre II

Chapitre III

Conclusion

Sommaire

Référence bibliographique

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Charbons actifs

I.1.1 Origine et fabrication

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. Depuis quelques années, des charbons actifs sont préparés également à partir de fibres naturelles ou synthétiques (viscose, polyacrylonitrile).

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 ($500 - 2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) [5].

a) Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation [6].

b) Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [6].

Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

- **L'activation physique** consiste en une oxydation à haute température ($750- 1000^\circ\text{C}$) du carbonisat par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse

température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [1].

- **L'activation chimique** est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que H_3PO_4 favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [1].

I.1.2 Les différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres [7]. Les charbons actifs en poudre (CAP) présentent 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 : 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.

La forme granulaire du charbon actif (CAG) est caractérisée par une taille de particule supérieure à 300 μm 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. Ces dernières années, ce procédé a été largement utilisé dans le domaine de traitement de l'eau.

Depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre.

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires : imprégnation de substituant variés à des fins catalytiques, recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores ou mise en œuvre sous forme de tissus.



Figure I.1 : Photographie des différents types de CA [8].

I.1.3 Texture du charbon actif

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Les pores sont généralement classés suivant leur taille (Dubinin, 1955) en trois catégories, macropores, mésopores (ou pores de transition) et micropores (Fig. I.2).

Le rayon moyen des macropores est supérieur à 500 Å et peut atteindre 20 000 Å. Leur volume varie de 0,2 à 0,8 mL.g⁻¹ et leur faible aire massique (0,5 à 2 m².g⁻¹) indique qu'ils ne jouent pas un rôle important sur les capacités d'adsorption.

Les mésopores possèdent un rayon compris entre 20 et 500 Å, un volume mésoporeux de l'ordre de 0,02 à 0,10 mL.g⁻¹ et une aire massique qui représente environ 5 % de l'aire massique totale du charbon (soit 25 à 75 m².g⁻¹). Selon la classification de DUBININ (1955), les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores [5].

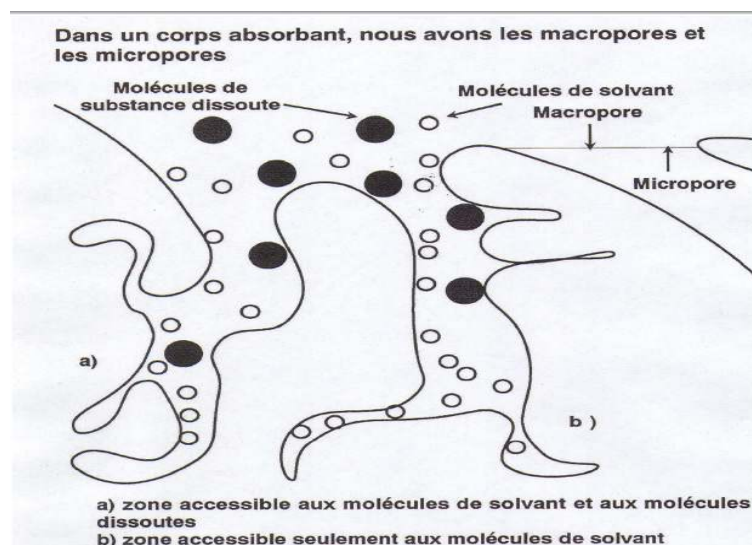


Figure I.2 : Structure d'un bon adsorbant

I.2 phénomènes d'adsorptions

I.2.1 Généralités

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules d'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât puisque il provient de l'existence de forces non compensées à la surface du solide et qui sont de natures physiques ou chimiques. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [9].

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 portée 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* [10].

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé *adsorbat*, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé *adsorbant*. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [11]. Ce processus qui est un phénomène physicochimique, se traduisant en particulier par une modification de concentration sur la surface de séparation de deux phases, solides et liquides. L'existence d'une couche adsorbée est due au fait qu'à la surface d'un solide, les molécules ou atomes qui le constituent ont des liaisons incomplètes avec le reste du solide. Les liaisons non complètes tendent à se saturer à l'aide des molécules du fluide imprégnant en les adsorbants. Suivant la nature des forces mises en jeu. L'adsorption sera dite *physique* ou *chimique* [12].

i. Adsorption physique ou physisorption :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Wander Waals [13] et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ ce qui est considéré comme faible. [14] La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [9] il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [13].

ii. Adsorption chimique ou chimisorption :

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile [14].

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. [13] et la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [9].

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [14].

La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique est résumée dans le tableau III.1) suivant [15]:

Tableau I.1 : Différences entre la physisorption et la chimisorption

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
▪ Adsorbant	Tout solide.	Quelques solides.
▪ Adsorbat	Tout gaz au-dessous de la basse température.	Quelques gaz réactifs chimiquement.
▪ Rang de température	Basse température.	Généralement haute température.
▪ Chaleur d'adsorption	Basse ($\Delta H_{\text{condensation}}$)	Haute, de l'ordre de la chaleur de la réaction.
▪ Vitesse, énergie d'activation	Très rapide, énergie basse	Haute énergie
▪ Recouvrement	Multicouches possibles	Monocouche
▪ Réversibilité	Hautement réversible	Souvent réversible
▪ Importance	Pour déterminer de l'aire de surface et la taille des pores	Pour détermination de l'aire des centres actifs et éclaircissement de la cinétique des surfaces de réaction

I.2.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.3 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

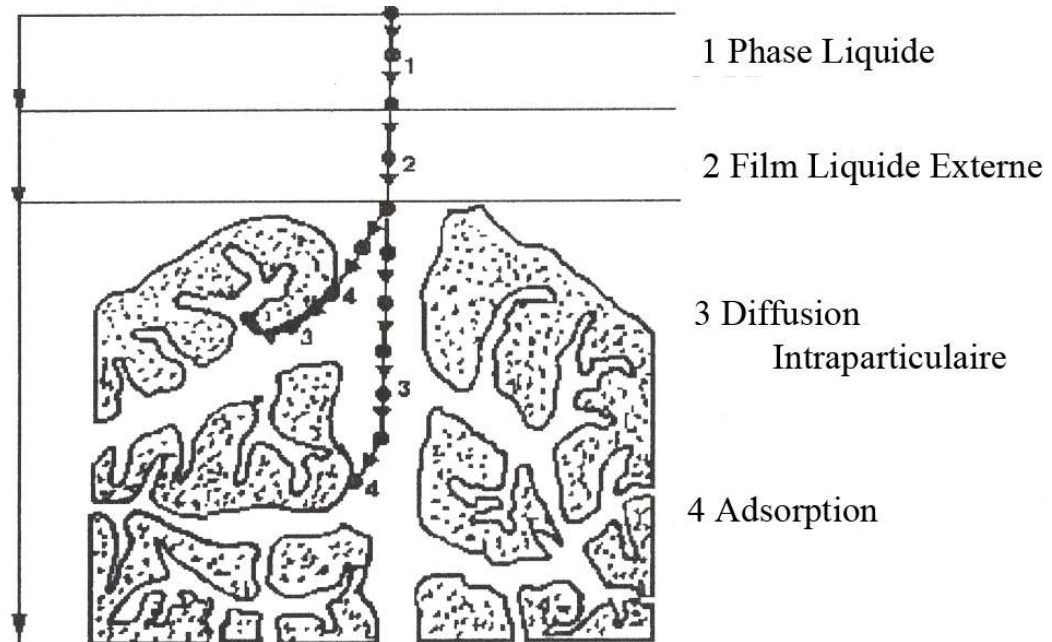


Figure I.3 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [9].

Avant son adsorption, le soluté va passer par les étapes suivantes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.2.3 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

I.2.3.1. Nature de l'adsorbat

a-Solubilité :

D'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée [13] 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 [16].

b-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,...,etc)[17].

I.2.3.2. pH du milieu

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) [18].

Il a été rapportée dans de nombreuses études [19,20] que selon la nature du système adsorbant-adsorbat et les conditions expérimentales adoptées, la variation du pH du milieu favorise la rétention lorsque les adsorbats et l'adsorbant sont de charges opposées (attraction électrostatiques) et montre un effet inverse lorsqu'ils sont de même signe de charge (répulsions électrostatiques).

I.2.3.3. Température

L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle de température 5-20 °C [21].

Dans l'adsorption physique ou le phénomène est exothermique 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 [18].

I.2.3.4 Concentration initiale en polluant

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables, car l'adsorption est plus intense pour une concentration initiale plus élevée [22].

I.2.3.5 Nature de l'adsorbant

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels situés à la surface de l'adsorbant. Pour un même couple solvant/soluté, les écarts d'adsorption des adsorbants peuvent être dus à une différence de l'aire spécifique et de la porosité. Les interactions de nature physique incluent l'exclusion de taille et les effets de porosité [23].

a-Surface spécifique

La surface spécifique est généralement proportionnelle à l'adsorption [24]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation de l'adsorbant pourtant elle ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption [25].

b-Porosité :

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [25].

I.2.4 Isothermes d'adsorption

L'adsorption atteint après un certain temps, un état d'équilibre où les concentrations de l'adsorbat dans la phase solide ne varient plus. Cet état d'équilibre peut être décrit par une

isotherme d'adsorption où l'on représente la concentration de l'adsorbat dans la phase solide en fonction de sa concentration dans la phase liquide à l'état d'équilibre [26].

I.2.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.4 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

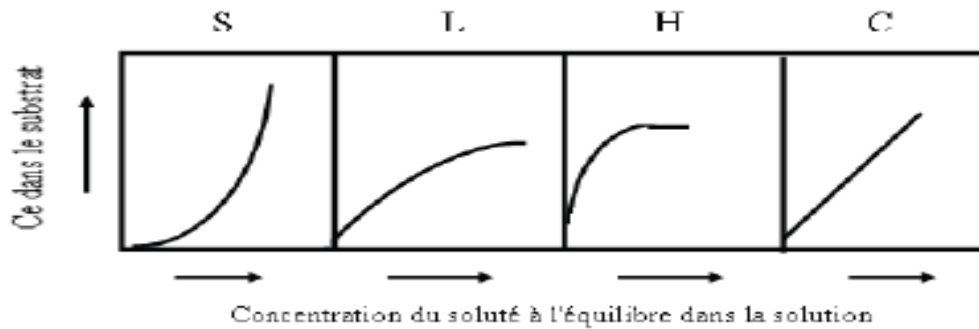


Figure I.4. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [9].

Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses

- 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 [9].

a) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (Adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [9].

b) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [9].

c) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale et, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [9].

d) Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [9].

I.2.4.2. Modélisations des isothermes d'adsorptions

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée.

Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées pour décrire les équations d'adsorptions [11].

- **Isotherme de Langmuir**

C'est un modèle simple et largement utilisé, ce dernier est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$Q = Q_m \left[\frac{K.C_e}{1+K.C_e} \right] \quad \text{Eq I.1}$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $K.C_e$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide :

$$Q = Q_m.K.C_r \quad \text{Eq I.2}$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K.C_r$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q tend vers Q_m . [27] Avec :

Q_m : capacité maximum d'adsorption (mg.g^{-1})

k : constante d'équilibre [L.mg^{-1}].

- **Isotherme de Freundlich**

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme [5]:

$$Q_e = K.C_e^{1/n} \quad \text{Eq I.3}$$

Où

K : capacité d'adsorption.

$1/n$: intensité d'adsorption

$K, 1/n$ représentent les constantes de Freundlich.

I.2.5. Adsorption dynamique en système continu

L'adsorption dynamique en lit fixe est un procédé de traitement en mode continu, l'adsorbant utilisé 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 (Figure I.5).

L'examen d'une courbe de perçage met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes :

- Le temps d'une courbe de perçage en t_p , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé. Dans ce cas, la concentration de sortie atteint la limite fixée

- La pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

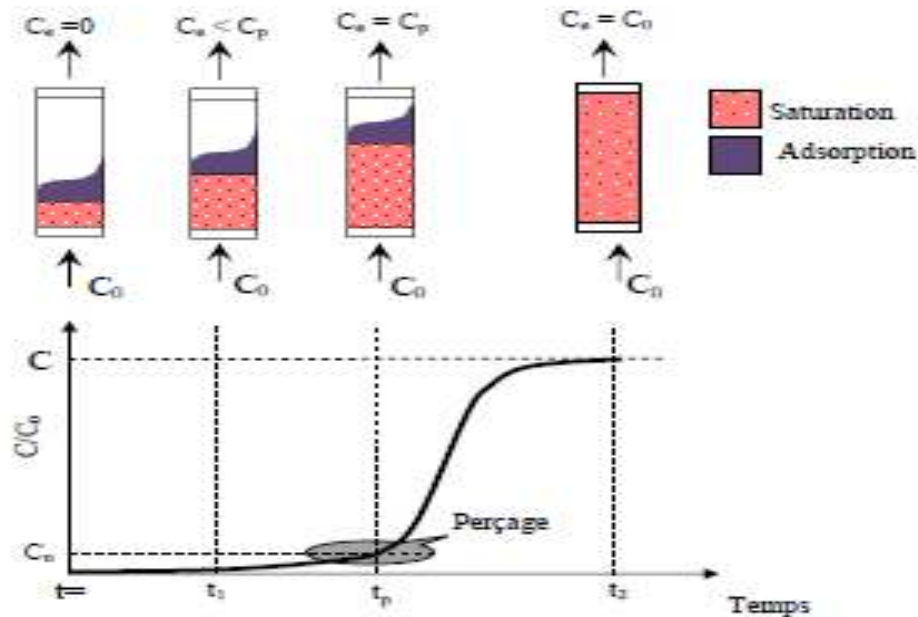


Figure I.5 : Suivi de l'adsorption en lit fixe.[28]

L'allure de la courbe de percée dépend de plusieurs facteurs que nous citons comme suit:

- ✓ Equilibre d'adsorption ;
- ✓ Cinétique d'adsorption ;
- ✓ Paramètres hydrodynamiques du réacteur.

A ce stade, il est important de noter que les paramètres influençant l'équilibre de l'adsorption dynamique en lit fixe sont les mêmes que ceux développés précédemment dans le cas des réacteurs discontinus.

I.2.6 Adsorption compétitive:

De façon très générale, les différents travaux relatifs à l'adsorption en systèmes Binaires :

Les recherches de Fabre (1990) [29] relatives à l'adsorption, en mélanges binaires de certains pesticides comme l'atrazine en présence de substances humiques comme co-adsorbats, sur un charbon actif en poudre indiquent clairement que ces SH gênent considérablement les rétentions de ces molécules organiques principales.

Mahi et al en (1992) ont réalisé une étude concernant l'influence de tensioactifs sur l'adsorption d'acides humiques (AH) sur charbon actif. Il s'agit d'une interaction de nature compétitive résultant à la fois :

- D'une compétition entre DSS et les AH sur les mêmes sites d'adsorption sachant que le DSS possède une meilleure affinité vis-à-vis du charbon actif.
- D'une compétition cinétique envers les CAP car la vitesse d'adsorption du DSS est supérieure à celle des AH [30].

Dans une étude relative à l'adsorption compétitive des ions métalliques, vimal et al.[31] 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.

Dans le même contexte, Barka et al. [32] 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.

En mélanges binaires, B. Noroozi et al. [33] 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.

Meral Turabik en 2008 [34] 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.

Récemment, Bouras et al en (2010) ont utilisé deux supports de type (COIMP-Al, COIMP-Fe) dans l'adsorption en mélange du couple (pentachlorophénol PCP/acides humiques AH). Les résultats obtenus ont montré que la rétention des molécules de PCP sur les supports COIMP-Me est fortement influencée par la présence des AH dont l'hydrophobie et le poids moléculaire sont très élevés [35].

De leur côté, Cheknane et al. (2010) ont effectué des études sur l'adsorption dynamique sur un lit fixe de certains polluants susceptibles de polluer l'eau sur des supports granulés à base d'argile pontée (COIAG) (montm-Al₁₃-CTAB). Il a été montré que la durée de vie de lit de

l'adsorbant dépend essentiellement de la vitesse du flux entrant, de la concentration initiale en polluant et de la hauteur du lit d'adsorbant [28].

Dans le même laboratoire Zermane et al.[35] ont étudié l'adsorption compétitive du JB28 et 4-nitro-phénol sur un complexe organo-inorgano-montmorillonite à base de fer. Les différents résultats obtenus montrent qu'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.

MATERIELS ET METHODES

Dans cette partie pratique de notre travail, qui fait suite aux travaux initiés dans le même laboratoire [4,36], nous nous sommes proposés d'étudier l'élimination des espèces organiques (VM, RhB et JB28) par adsorption sur lit de CAG fixe en système simple, binaire et ternaire.

II.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 . [4].

II.2 Méthodes et techniques de caractérisation

Le charbon actif utilisé dans notre travail a été caractérisé en utilisant les méthodes de caractérisations suivantes :

II.2.1 Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique est basé sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet [28].

II.2.2 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) [27].

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) [27].

II.2.3 Analyse IRTF

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète admirablement celle de la diffraction des rayons X. Cette technique est

sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié.

II.3 Application a l'adsorption

II.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 organiques, trois colorants basiques ont été choisis comme molécules modèles. Il s'agit du Jaune Basique 28 (JB28) , Vert Malachite (VM) et rhodamine (RhB).

Les études ont été réalisées en deux régimes :

- discontinu (adsorption en système en batch monocomposé simple et en mélange binaire).
- Continu (adsorption dynamique en système monocomposé simple et en mélange binaire et ternaire).

Les principales caractéristiques des trois colorants ainsi que leurs formules semi développées sont données dans le Tableau II.1 suivant :

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques des trois colorants utilisés

Nom commercial	Formule chimique	Solubilité dans les solvants	λ max (nm)
Jaune Basique28(JB28)	$C_{21}H_{27}O_5N_3S$	Soluble dans l'eau distillé	455
Vert Malachite (VM)	$C_{23}H_{25}N_2$	Eau, alcool, benzène, Acétone, pyridine	620
Rhodamine B (Rh B)	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	Eau, alcool, benzène, Acétone, pyridine	553

Les différentes solutions polluantes utilisées sont préparées à des concentrations initiales de 50 mg/l, dans des flacons sombres à bouchons, à partir des solutions mères de $1g.L^{-1}$ préalablement préparées.

II.4 Méthodes de dosage

II.4.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La détermination des concentrations des trois micropolluants organiques (JB28, VM et RhB) est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type "Shimadzu 1700".

Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ($l = 1$ cm).

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 suivantes :

- **Mélange binaire**

Pour un couple d'adsorbats (A/B), nous avons les deux équations suivantes [36] :

$$C_A = \frac{\varepsilon_{B2}d_{\lambda1} - \varepsilon_{B1}d_{\lambda2}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad \text{Eq II.1}$$

$$C_B = \frac{\varepsilon_{A1}d_{\lambda2} - \varepsilon_{A2}d_{\lambda1}}{\varepsilon_{A1}\varepsilon_{B2} - \varepsilon_{A2}\varepsilon_{B1}} \quad \text{Eq II.2}$$

Où

(ε_{A1} , ε_{B1}) et (ε_{A2} , ε_{B2}) représentent respectivement les constantes d'absorptivité de A à $\lambda_{\max A}$ et de celles de B à $\lambda_{\max B}$. $d_{\lambda1}$ et $d_{\lambda2}$ représentent les absorbances de chacun des constituants (soluté 1 et soluté 2) à leurs longueurs d'ondes.

Tableau II.1: Constantes d'absorptivité (ε) du VM et RhB.

Colorants	$\lambda_{\max}=553$	$\lambda_{\max}=620$
Rhodamine B (RhB)	0.19	0.007
Vert malachite (VM)	0.0304	0.141

Tableau II.2: Constantes d'absorptivité (ε) du RhB et JB28.

Colorants	$\lambda_{\max}=553$	$\lambda_{\max}=455$
Rhodamine B (RhB)	0.19	0.0003
Jaune basique 28 (JB 28)	0.0026	0.0504

Tableau II.3: Constantes d'absorptivité (ε) du VM et JB28.

Colorants	$\lambda_{\max}=620$	$\lambda_{\max}=455$
Vert malachite (VM)	0.141	0.003
Jaune basique 28 (JB 28)	0.0009	0.0504

- **Mélange ternaire**

Dans le cas du mélange ternaire nous avons procédé à l'application des équations données par Niyaz et al [37]. La représentation des équations est comme suit :

$$C_A = \frac{\varepsilon'_1 X + \varepsilon'_2 Y + \varepsilon'_3 Z}{K_{A1} X + K_{A2} Y + K_{A3} Z} \quad \text{Eq II.3}$$

$$(X = K_{B3} K_{C2} - K_{B2} K_{C3}; Y = K_{B1} K_{C3} - K_{B3} K_{C1}; Z = K_{B2} K_{C1} - K_{B1} K_{C2})$$

$$C_B = \frac{\varepsilon'_1 X' + \varepsilon'_2 Y' + \varepsilon'_3 Z'}{K_{B1} X' + K_{B2} Y' + K_{B3} Z'} \quad \text{Eq II.4}$$

$$(X' = K_{A2} K_{C3} - K_{A3} K_{C2}; Y' = K_{A3} K_{C1} - K_{A1} K_{C3}; Z' = K_{A1} K_{C2} - K_{A2} K_{C1})$$

$$C_C = \frac{\varepsilon'_1 X'' + \varepsilon'_2 Y'' + \varepsilon'_3 Z''}{K_{C1} X'' + K_{C2} Y'' + K_{C3} Z''} \quad \text{Eq II.5}$$

$$(X'' = K_{A2} K_{B3} - K_{A3} K_{B2}; Y'' = K_{A3} K_{B1} - K_{A1} K_{B3}; Z'' = K_{A1} K_{B2} - K_{A2} K_{B1})$$

Ou k_{A1} , k_{B1} , k_{C1} , k_{A2} , k_{B2} , k_{C2} , k_{A3} , k_{B3} , et k_{C3} représentent respectivement les constantes d'absorptivité des composants A, B et C aux trois longueurs d'ondes λ_1 , λ_2 , λ_3 .

Les différentes valeurs des constantes d'absorptivité sont regroupées dans le Tableau II.2 suivant :

Tableau II.2: Constantes d'absorptivité (ε) des trois colorants utilisés [33,35].

Colorants	$\lambda_{\max}=553$	$\lambda_{\max}=620$	$\lambda_{\max}=455$
Rhodamine B (RhB)	0.19	0.007	0.0003
Vert malachite (VM)	0.0304	0.141	0.003
Jaune basique 28 (JB28)	0.0026	0.0009	0.0504

II.5. Protocoles expérimentaux d'adsorption

II.5.1. Equilibre d'adsorption en réacteur discontinu

II.5.1.1. Systèmes monocomposés simples

II.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 JB 28) sur CAG. Les essais d'adsorption ont été réalisés à

une température ambiante ($25\pm 1^\circ\text{C}$), à l'aide d'un secoueur de type EDMUND BUHLER GMBH sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 mL (Figure II.2).



Figure II.2 : Schéma du secoueur utilisé.

Pour chaque soluté, nous avons traité des volumes de solution identiques (50 ml) et de concentrations en micropolluant égales à $50\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ avec des masses de 0,05 g d'adsorbant.

A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, des prélèvements sont effectués et filtrés sur des membranes $0.45\mu\text{m}$. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées [4].

II.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 5 à 50 mg avec les mêmes volumes d'adsorbat (50 mL). Les expériences ont été effectuées à une concentration initiale fixe ($50\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

L'étude a été effectuée à température ambiante ($25\pm 1^\circ\text{C}$) pendant un temps de contact moyen de 6 heures. Celui-ci étant jugé suffisant pour atteindre l'équilibre adsorbant-adsorbat. Au-delà de ce temps de contact, tous les échantillons ont été analysés par UV-Visible à la longueur d'onde maximale appropriée.

Les résultats utilisés, pour chaque prélèvement représentent la moyenne arithmétique de trois mesures. Les concentrations résiduelles de chaque adsorbant étudié à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage préalablement établies.

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

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq.II.6}$$

Où les paramètres suivants représentent:

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

C_0 : 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 $Q = f(C_r)$

II.5.1.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires

II.5.1.2.1. Isothermes d'adsorption

Pour l'établissement des isothermes d'adsorption en mélanges binaires, 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, JB 28) ; (Rh B, JB 28). Avec les différents rapports ($r=9,3,1$), en fixant la concentration de l'un des éléments du couple, et en étudiant l'effet de l'ajout de l'autre.

II.5.2. Equilibre d'adsorption en réacteur continu

Le but de cette étude consiste à déterminer le temps de percé de l'adsorption des différentes micropolluantes ciblés (RhB,VM et JB 28) sur CAG. Les essais d'adsorption ont été réalisés à l'aide d'une pompe péristaltique (Figure II.3).

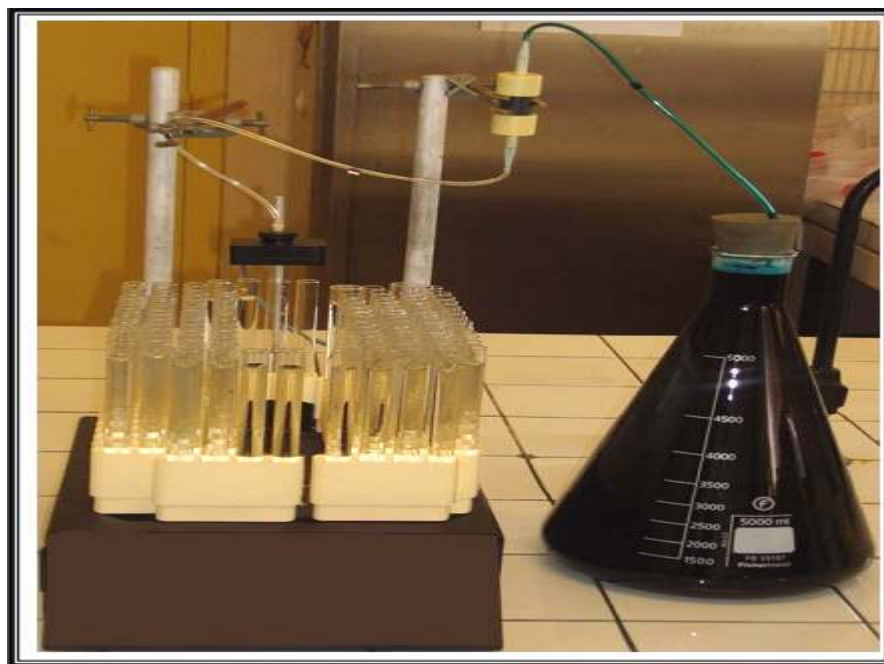


Figure .II.3 : Schéma du procédé utilisé dans l'adsorption dynamique en lit fixe.

II.5.2.1. Systèmes monocomposés simples

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 (400 et 700 μm). L'alimentation en solution colorée est réalisée par une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de 720 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.

II.5.2.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires et ternaire

Pour l'établissement de l'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, JB 28) ; (Rh B, JB 28). Avec les différents rapports ($r=9,3,1$), 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, JB 28), nous avons étudié trois rapports r (JB 28/VM/RhB) = (1, 2,1), (1, 1,2), (2, 1,1), toute en suivant le mode opératoire relatif à l'adsorption en mélange binaire.

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractérisation du charbon actif utilisé

III.1.1 Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique est basé sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet.

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 III.1 ci-après.

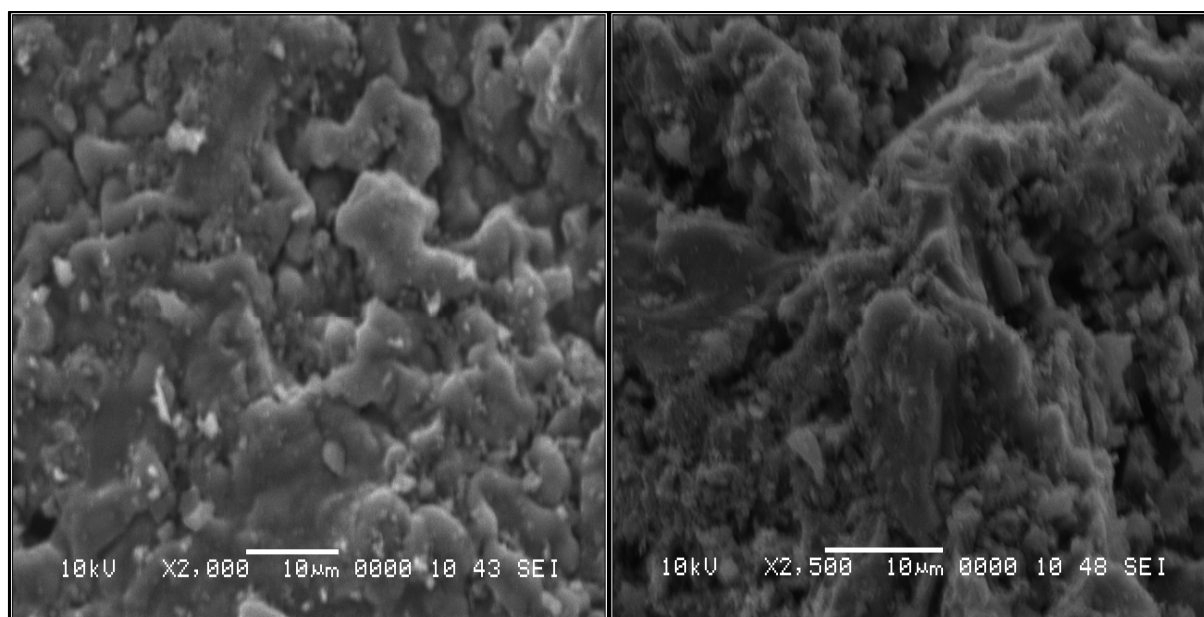


Figure III.1 : Images MEB montrant la morphologie de CAG à différent mode de résolution [4].

D'après la figure III.1 le support CAG semble avoir une morphologie régulière et ordonnée, et il présente une distribution assez homogène du point de vue de sa granulométrie.

III.1.2 Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC})

La mise en suspension d'un solide de PZC (point of zero charge) donné dans une solution de pH initial différent de ce PZC induit une variation du pH. En effet, si le pH est inférieur au

PZC, la surface du charbon actif capte des charges négatives, entraînant une diminution du pH de la solution. Des ajouts successifs de solide vont entraîner autant de baisses de la valeur de ce pH, de manière à réduire l'écart le séparant du PZC. Cet écart est la force motrice de la modification de pH. Le principe de cette méthode consiste, 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 ($Q=0$).

La figure suivante présente la variation de la quantité Q en fonction du pH

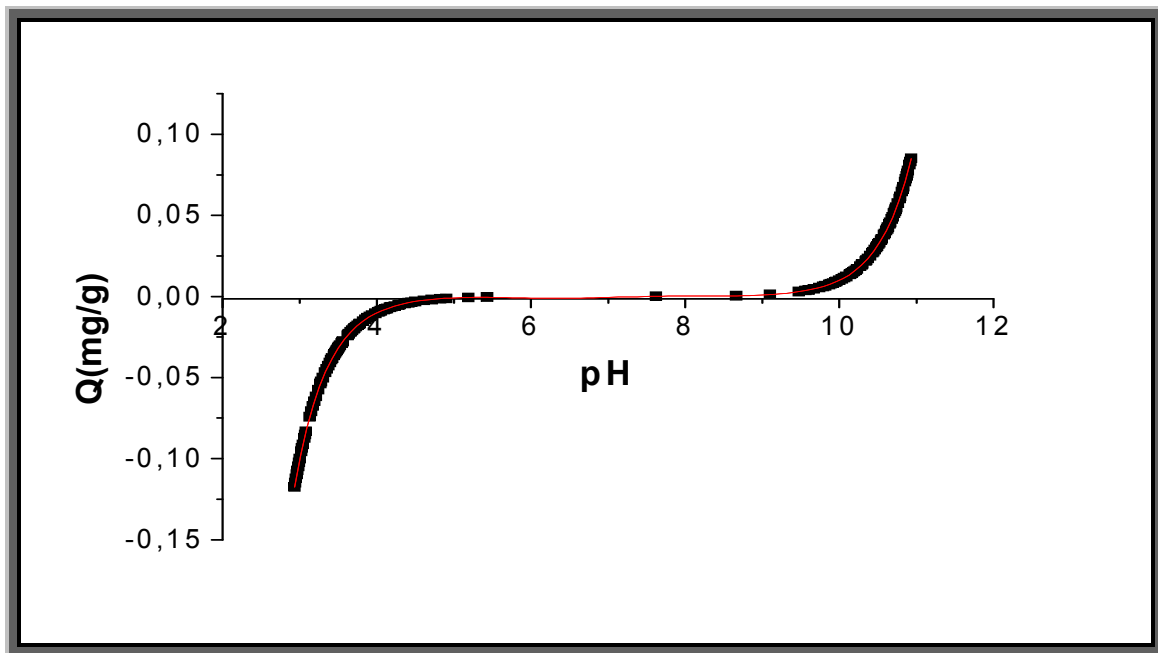


Figure.III.2 : courbe montrant l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour le charbon actif granulé (CAG) [4].

Cette courbe peut être divisée en 3 zones distinctes à savoir :

- ✓ La première zone à l'intérieur de laquelle les quantités de charge varient entre $-6,30 \cdot 10^{-5}$ et $-0,11 \text{ mg/g}$ 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.

III.2 Etude de l'adsorption en réacteur statique

III.2.1 Adsorption en systèmes monocomposés simples

III.2.1.1 Cinétique d'adsorption

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

Dans cette étude, nous avons suivi les résultats de la cinétique d'adsorption des trois adsorbats (RhB, VM, JB28) sous les conditions opératoire suivantes :

- Concentration initial de 100 mg.l^{-1} de micropolluons
- Un pH du milieu
- Une masse d'adsorbant de 0.1 g

Les résultats correspondants sont représentés dans la Figure III.3 suivante :

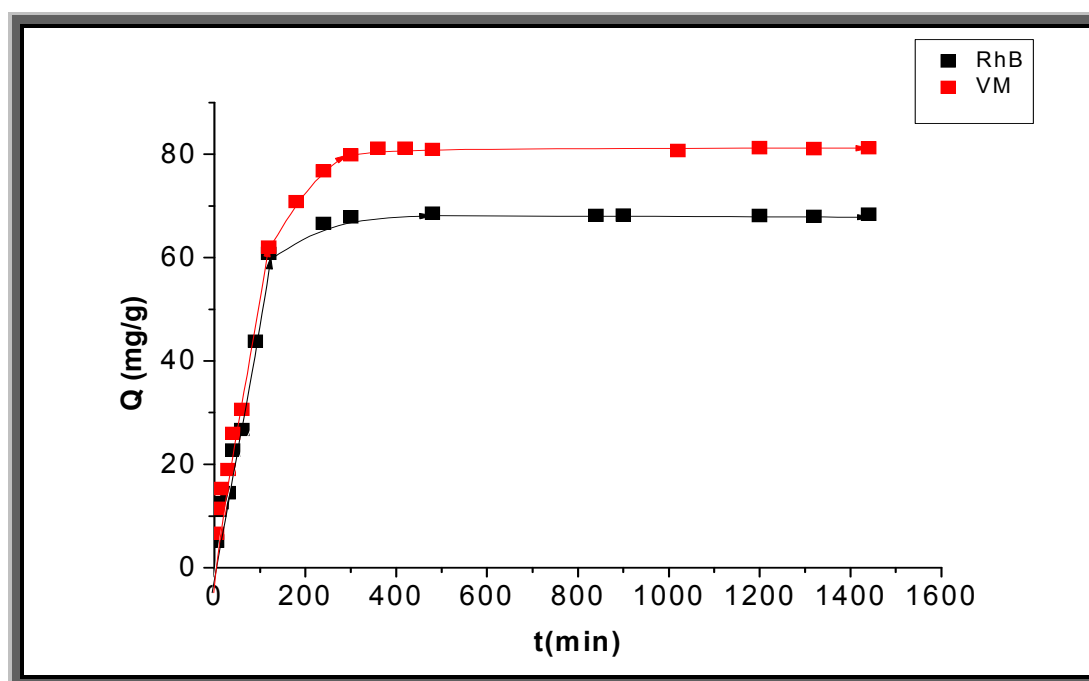


Figure.III.3: cinétiques d'adsorption des deux micropolluants (RhB, VM) sur le charbon actif granulé (CAG).

De façon générale, les courbes de l'étude cinétique que nous avons réalisée se subdivisent en deux zones :

- La première zone, située entre 1 min et 300 min montrent que l'adsorption commence très rapidement. 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 à l'état d'équilibre.
- La deuxième zone, située entre 300 et 1400 min, se représente sous forme d'un plateau, montre clairement la saturation de l'adsorbant.

D'après les courbes de la cinétique d'adsorption des différents polluants le temps de contact de six heures est généralement suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre. Cette durée de six heures de contact sera appliquée dans les différents tests d'adsorption ultérieurs.

III.2.1.2 Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes a été effectuée pour comprendre le phénomène d'adsorption des différents micropolluants organiques ciblés sur le support adsorbant employé. Ces isothermes ont été établies à pH de milieu (pH=5) et à une concentration initiale de 50mg/L en micropolluant. L'objectif principal est de tracer les isothermes d'adsorption et l'évaluation 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 étudiés. La concentration à l'équilibre a été mesurée et la quantité du colorant adsorbé sur le charbon actif granulé a été calculée selon la relation (EqII.6). La figure ci-dessous présente l'isotherme d'adsorption des trois micropolluants en système simple.

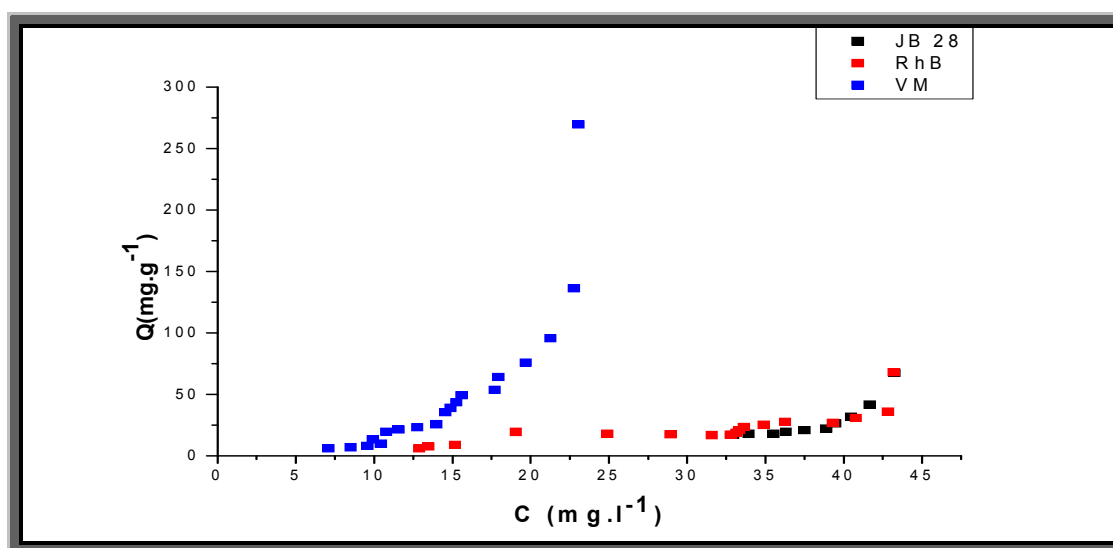


Figure III.4 : isothermes d'adsorption des trois micropolluants en système simple

Ces courbes indiquent de façon générale les différentes isothermes obtenues sont de type S selon la classification de Giles et al [9].

La comparaison des quantités d'adsorption et dans l'ordre suivant : Vert malachite

> Rhodamine B > Jaune Basique 28, l'interprétation de ces résultats et comme suit :

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 ($-COOH$) [38]. La nature de charge de RhB dépend fortement du pH de la solution.

D'après plusieurs auteurs (Y. Guo et al. [39], Li Li et al. [38], J. Anandkumar, B. Mandal [40]) le RhB peut se trouver sous deux formes dans une solution aqueuse selon l'évolution du PH.

➤ PH<4 : A des valeurs de pH inférieurs à 4 le RhB se comporte comme un cation (chargé positivement) et à cet état le RhB a une forme monomérique avec une petite taille d'environ 0,7 nm qui lui permet d'accéder facilement dans la structure des pores de charbon.

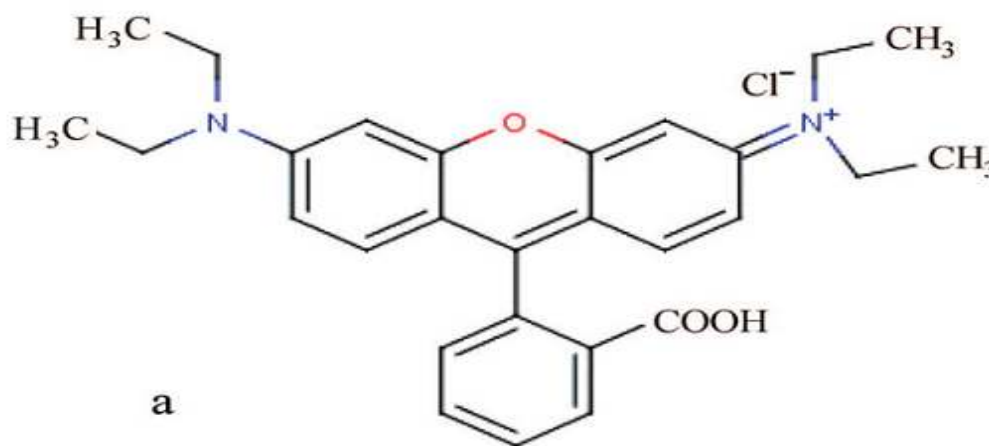


Figure.III.5 : la structure chimique de RhB (forme cationique).

❖ pH>4 : A des valeurs supérieures à 4, la molécule de Rhodamine B prends la forme zwitterionique (figure III.6). La forme zwitterionique de Rhodamine entraine 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 et elle devient incapable de pénétrer dans la structure des pores.

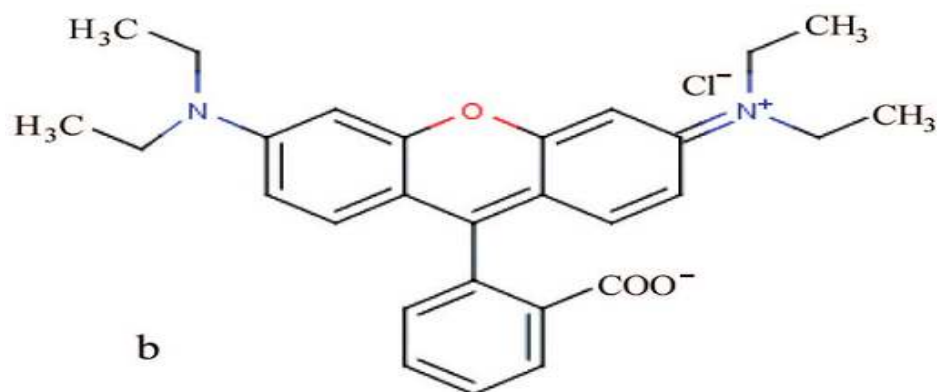


Figure III.6 : la structure chimique de RhB (forme zwitterionique).

Dans notre cas, la forme Zwitterionique (RhB^{\pm}) est la plus prédominante à une valeur de $pH = 5$, et à cette valeur du pH le support de CAG 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 représentées par un taux d'élimination d'ordre de 18,11%. Des résultats similaires ont été rapportés par Namasivayam et Kadirvelu [41] et ils ont constaté que quand le pH du système augmente le nombre des cites chargés positivement diminue, et en parallèle le nombre des cites chargés négativement augmente favorisant la rétention des ions cationiques.

Pour le vert malachite (VM) et le jaune basique (JB28) :

Les études réalisées par plusieurs auteurs [42,43] indiquent que la protonation de VM et JB28 se produit dans un milieu acide et avec l'augmentation du pH du milieu le VM, JB28 devient de plus en plus déprotoné.

A $pH 5$ ($pH < pH_{pzc}$), 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 jaune basique et la surface du CA qui est, elle-même, hydrophobe.

III.2.1.3 Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système monocomposé simple

L'étude expérimentale de l'adsorption de chaque micropolluant (RhB, VM et JB28) 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 III.1 ci-après.

Tableau III.1 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des micropolluants : RhB, VM et le JB28 sur le CAG.

polluant	pH	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
		$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$			$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$		
		$K \text{ (mg}^1\text{-nL}^n\text{g}^{-1}\text{)}$	$1/n$	R^2	$Q_{\max} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (L.g}^{-1}\text{)}$	R^2
Rh B	pH=5	0.00534	2.39147	0.65043	110122.6671	$7.09306 \cdot 10^{-6}$	0.52781
VM	pH=5	$1.70494 \cdot 10^{-4}$	4.4444	0.84002	$1.41244 \cdot 10^6$	$3.0123 \cdot 10^{-6}$	0.40624
JB28	pH=5	$1.3706 \cdot 10^{-7}$	5.2509	0.7191	147751.96026	$4.95807 \cdot 10^{-6}$	0.37215

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 d'effectuer les ajustements nécessaires qui s'adaptent le mieux à chaque cas étudié.

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 deux modèles nous ont amené à sélectionner le plus représentatif et qui se caractérise par les meilleurs coefficients de corrélation (R^2). 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 R^2 sont différentes. Visiblement, c'est le modèle de Freundlich qui semble s'approcher des résultats expérimentaux.

En se basant sur ces critères, c'est le modèle de Freundlich qui semble le plus indiqué pour représenter favorablement l'ensemble de nos résultats relatifs à l'adsorption des trois colorants (RhB, VM, JB28) sur le support CAG.

III.2.2 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 : (VM/RhB), (JB 28/RhB) et (JB 28/VM). Le but est d'étudier l'adsorption compétitive en mélange binaire. La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas des systèmes monocomposés simples.

III.2.2.1 Isothermes d'adsorption

❖ Couple (VM /RhB)

Par rapport Rh B :

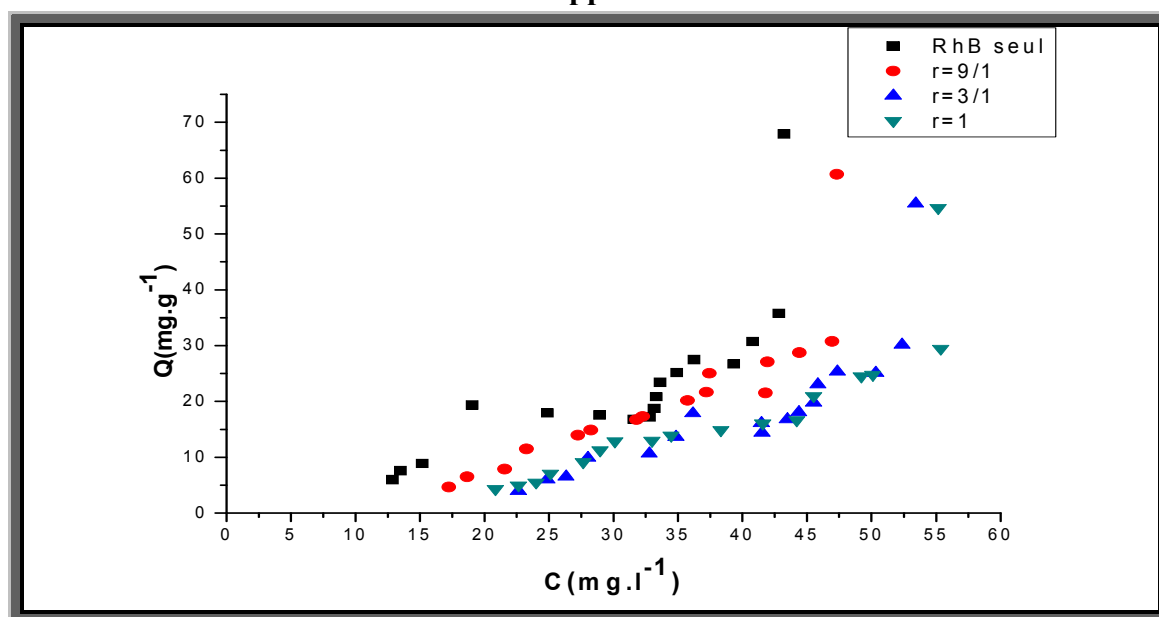


Figure III.7 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (VM/Rh B) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du Rh B sur le support CAG à différent rapport r.

Par rapport VM :

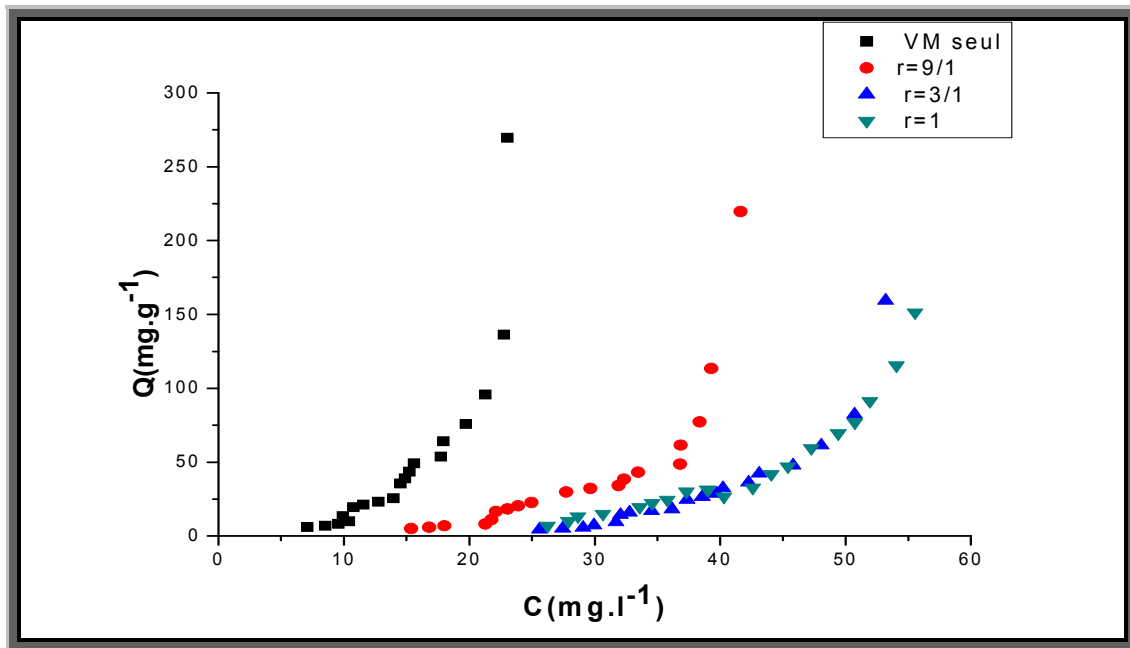


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (VM/Rh B) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différents rapports r .

❖ Couple VM/JB 28 :

Par rapport VM :

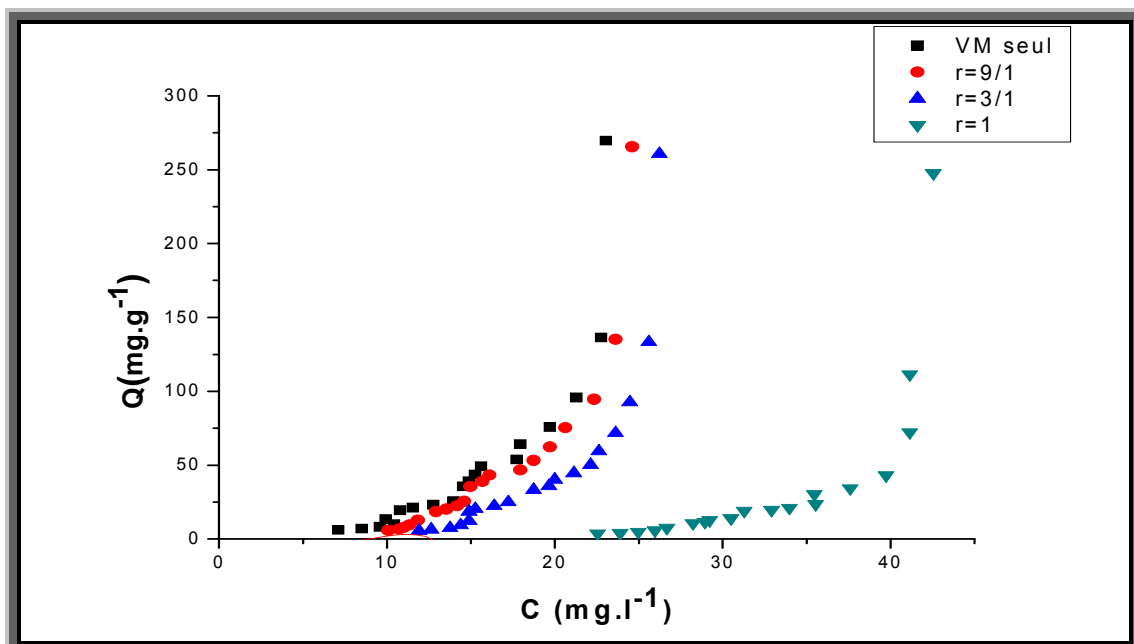


Figure III.9 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (VM/JB 28) montrant l'influence du JB 28 sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différents rapports r .

Par rapport JB 28:

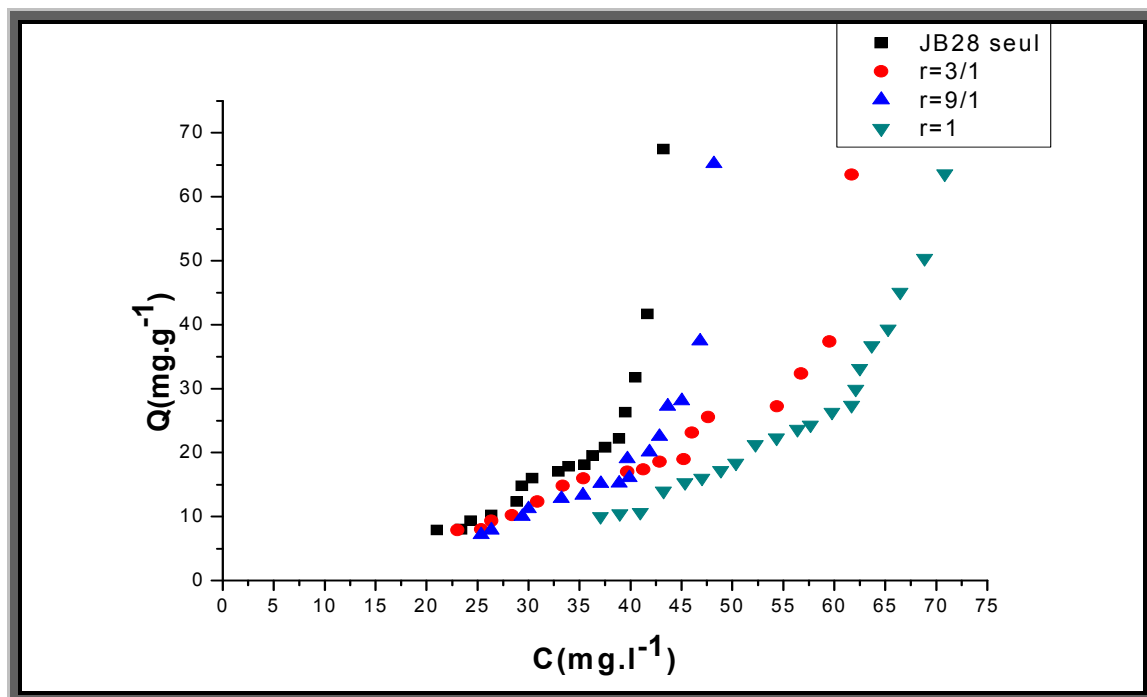


Figure III.10 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (VM/JB 28) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du JB28 sur le support CAG à différent rapport r .

❖ Couple Rh B /JB 28 :

Par rapport Rh B :

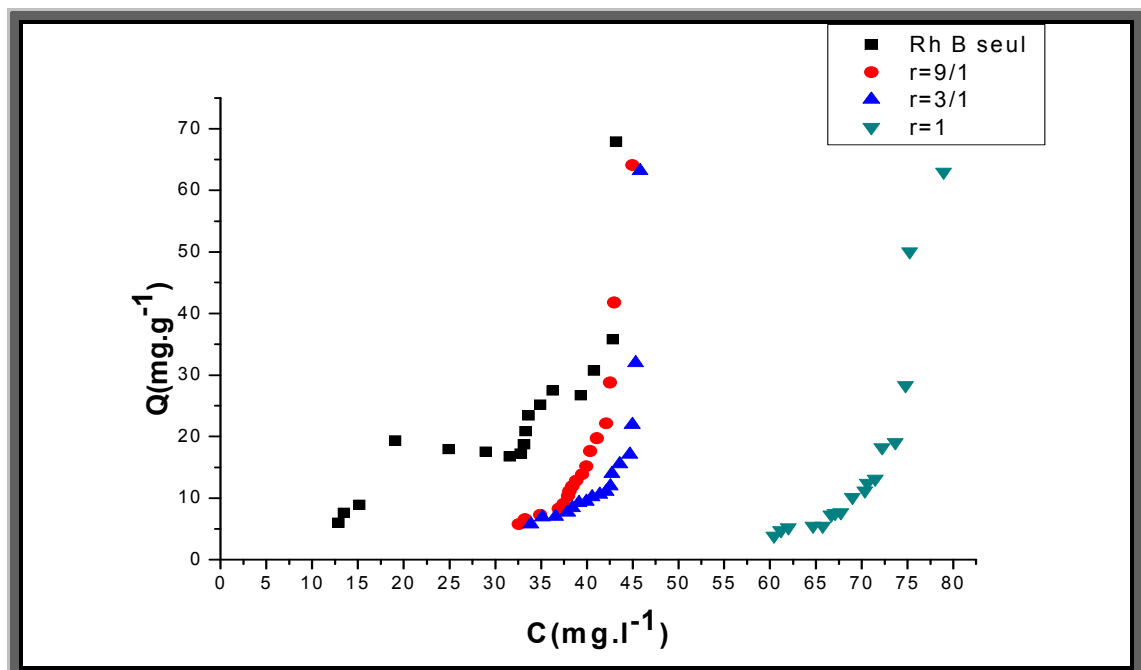


Figure III.11 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/JB 28) montrant l'influence du JB 28 sur l'adsorption du RhB sur le support CAG à différent rapport r .

Par rapport JB 28 :

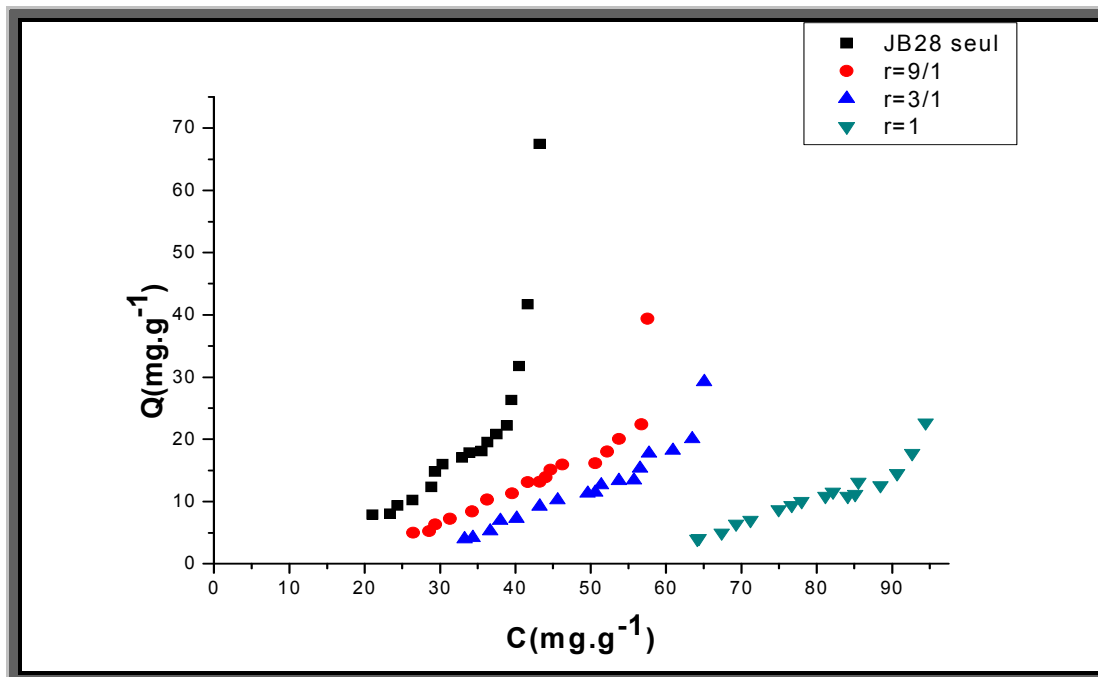


Figure III.12 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (RhB/JB 28) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du JB28 sur le support CAG à différent rapport r .

La compétition entre les espèces a été étudiée en examinant l'effet des paramètres opératoires suivants :

- pH de milieu.
- Concentration initiale en micropolluant de 50 mg.L^{-1} .
- rapports massique (adsorbat/co-adsorbat) $r = 9, 3$ et 1 .

Au vu de ces courbes, les résultats apparaissent aux ceux obtenues en système simple. D'une manière générale et pour tous les rapports massiques étudiés, en effet, nous pouvons remarquer que les quantités d'adsorption sont diminuées par rapport à celles obtenues dans les systèmes monocomposés simples. Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que l'adsorption compétitive se fait par un effet antagonistique.

Globalement, ces isothermes ressemblent aux courbes de type (S) selon la classification de Giles. Dans les conditions expérimentales employées, l'adsorption des molécules du VM, JB28 et du RhB, en système binaire, reste toujours différente de celle obtenue en systèmes monocomposés simples. Ce qui montre que la présence de l'un des colorants en système binaire semble gêner l'adsorption de l'autre sur le même support adsorbant. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Latrach et al [4].

III.3 Adsorption en systèmes continus (dynamique)

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption dynamique en réacteur continu des colorants en système monocomposé simple, système binaire et ternaire en présentant graphiquement sous la forme d'une courbe de percée 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, JB 28) de 50mg/L ;
- ✓ Hauteur de lit de 5 cm ;
- ✓ Débit d'alimentation en solution de colorant de 720 ml/h ;
- ✓ pH initial de la solution égale à 5.

III.3.1 Systèmes monocomposés simples

Pour étudier la capacité d'adsorption dynamique des CAG, plusieurs essais ont été effectués en colonne à lit fixé à un débit d'alimentation constant ($Q=720$ ml/h). Les différents résultats obtenus en systèmes monocomposés simples sont représentés sous forme des courbes de percées donnant C/C_0 en fonction du temps figure (III.13).

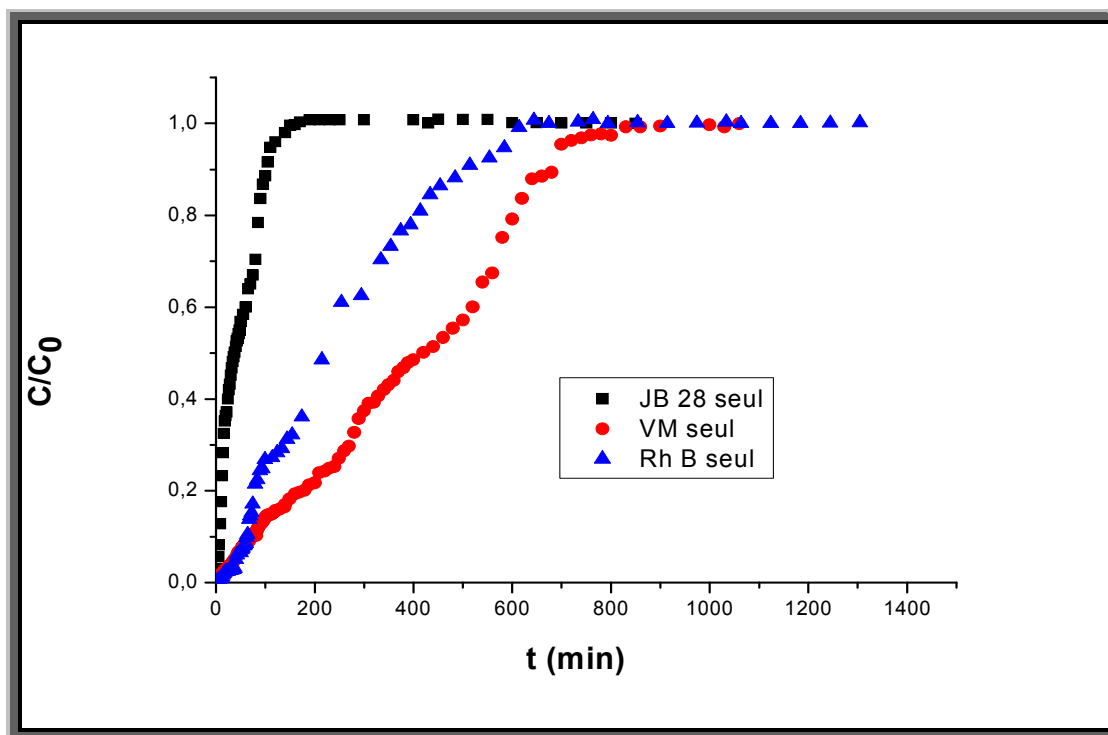


Figure III.13: courbes de percée des colorants VM, RhB et JB 28 en systèmes monocomposés simples

L'examen de ces courbes (Fig III.13) montre que le temps de percée obtenu pour le JB28 et RhB apparaît plus rapidement que celui obtenu par le VM. Cela confirme l'adsorption de VM plus préférentiellement obtenue en système discontinu.

D'après les courbes présentées dans les figure III.4 et III.13 nous pouvons constater que les trois micropolluants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis de notre adsorbant utilisé. Ces courbes montrent aussi que le VM s'adsorbe le mieux sur le support CAG par rapport au RhB et JB28 ce qui explique la grande affinité de VM-CAG.

III.3.2 systèmes binaire

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'adsorption des mélanges binaires de trois couples à savoir : (VM/RhB), (VM/JB28) et (RhB/JB28) en faisant varier les rapports massiques selon la gamme suivante : [(9/1), (3/1), (1)]. La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas des systèmes monocomposés simples.

❖ Couple VM/Rh B :

Par rapport VM :

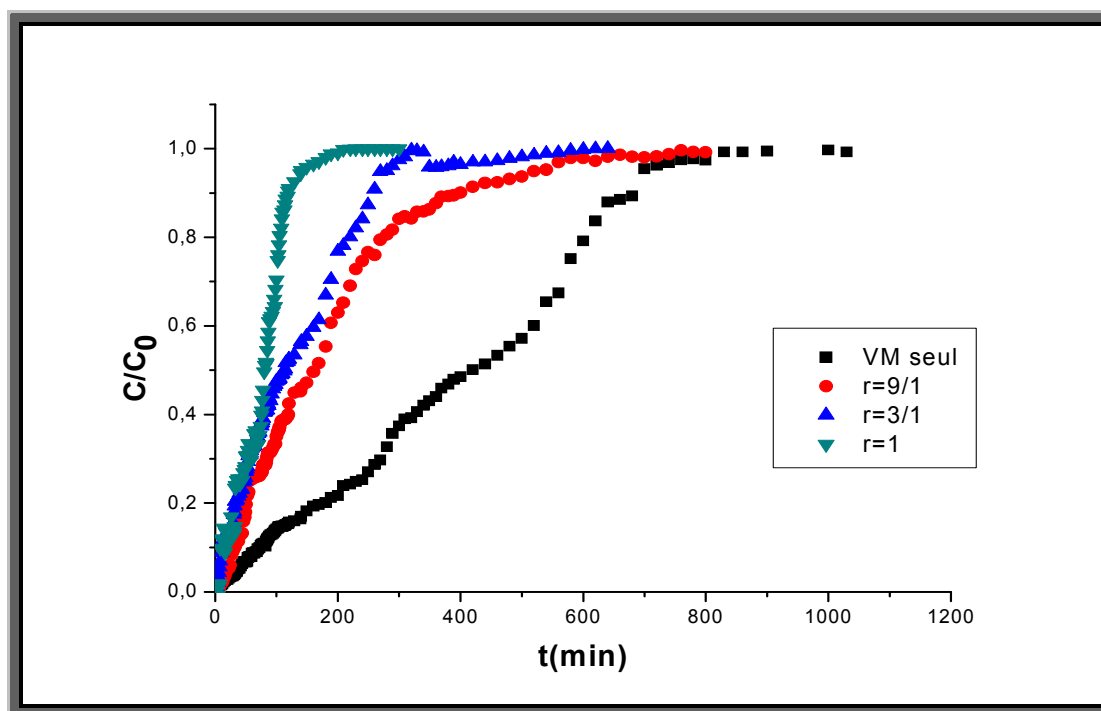


Figure III.14 : les courbes de percée en mélange binaire (VM/RhB) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différent rapport r .

Par rapport Rh B :

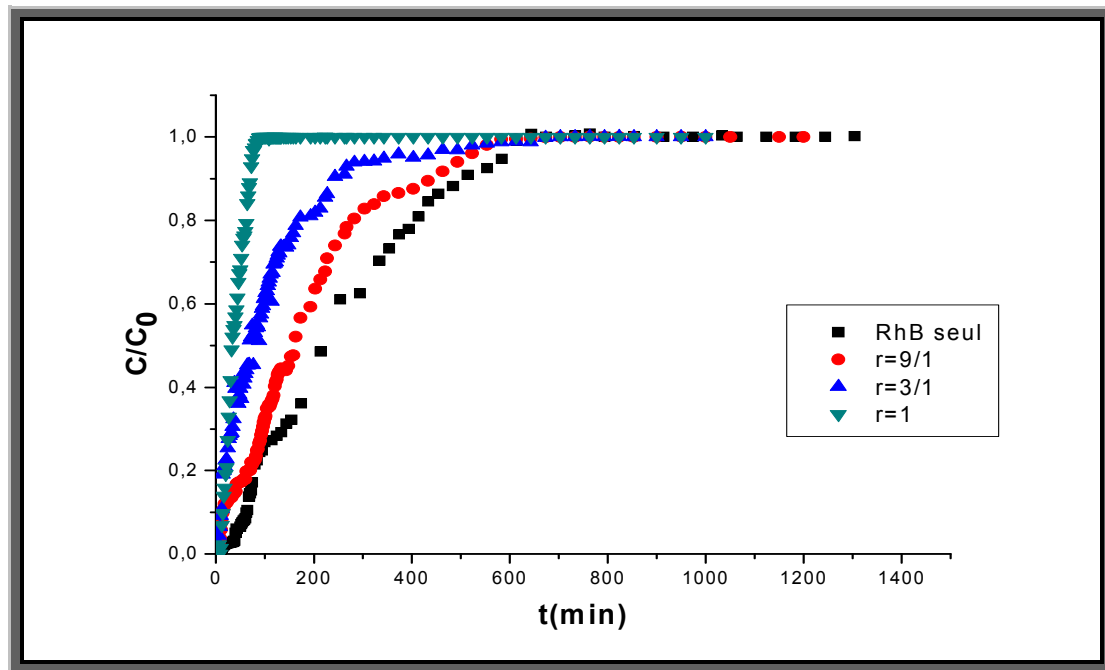


Figure III.15 : les courbes de percée en mélange binaire (VM/Rh B) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du RhB sur le support CAG à différent rapport r.

❖ Couple VM/JB 28 :

Par rapport VM :

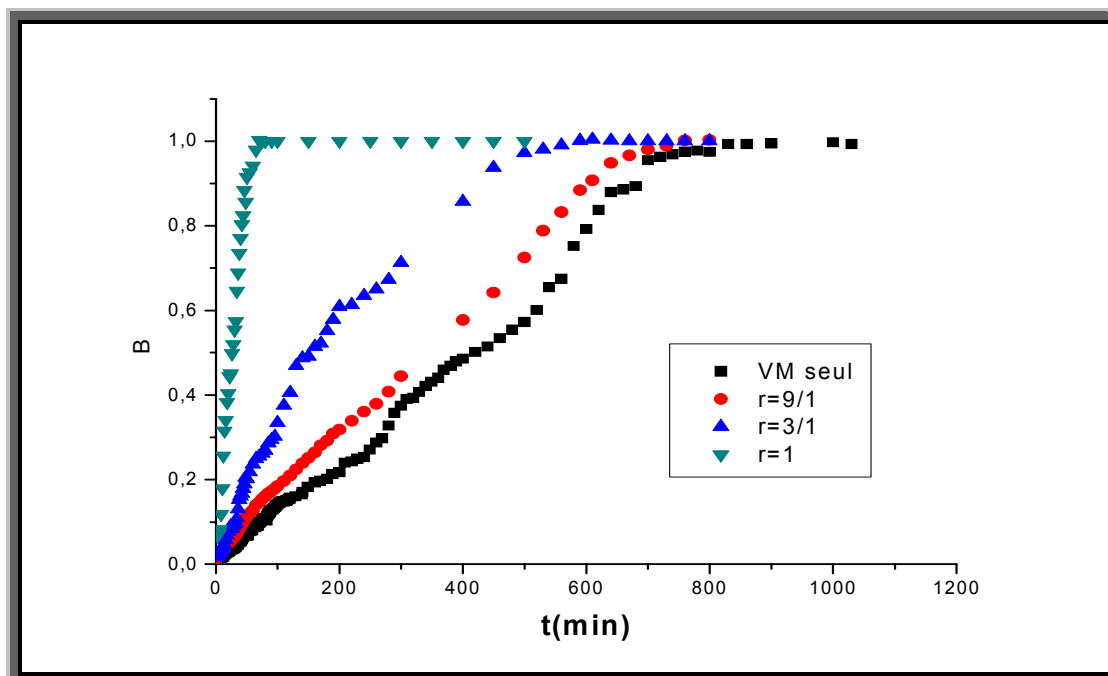


Figure III.16 : les courbes de percée en mélange binaire (VM/JB 28) montrant l'influence du JB 28 sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différent rapport r.

Par rapport JB 28:

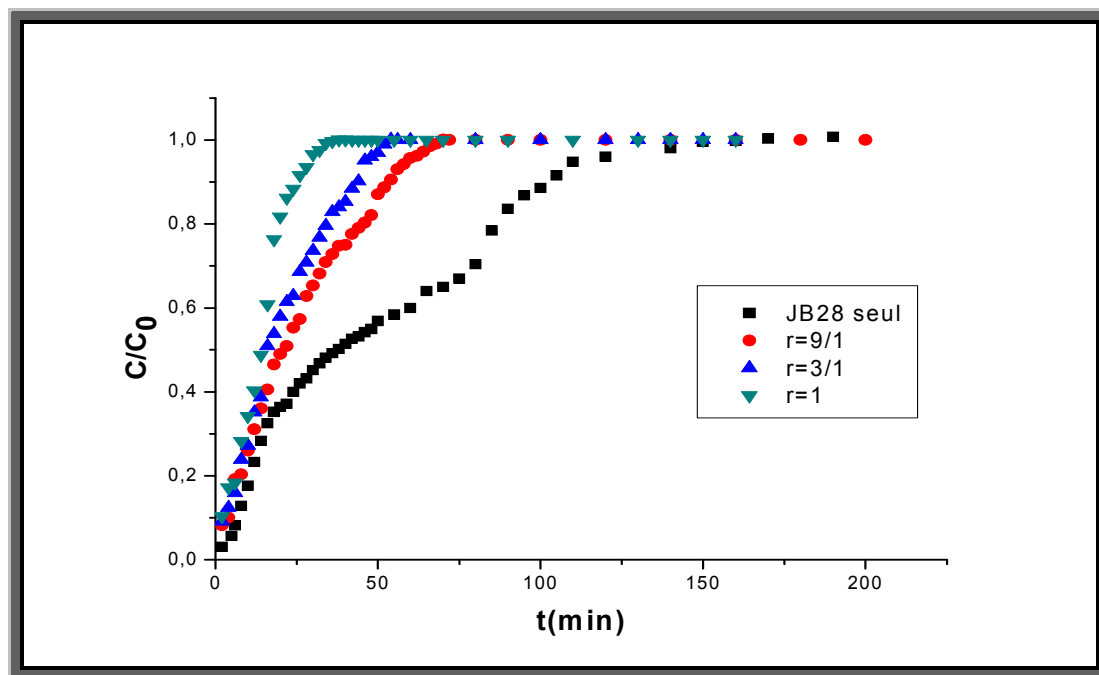


Figure III.17 : les courbes de percée en mélange binaire (VM/JB 28) montrant l'influence du VM sur l'adsorption du JB 28 sur le support CAG à différent rapport r .

❖ Couple Rh B /JB 28 :

Par rapport Rh B :

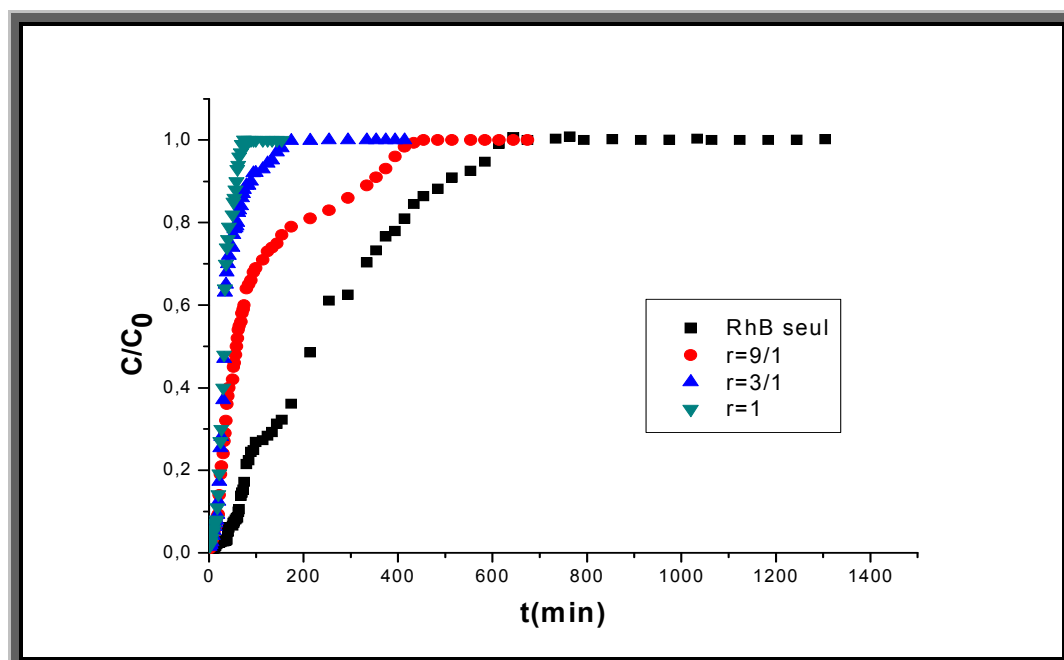


Figure III.18: les courbes de percée en mélange binaire (RhB/JB 28) montrant l'influence du JB 28 sur l'adsorption du RhB sur le support CAG à différent rapport r .

Par rapport JB 28 :

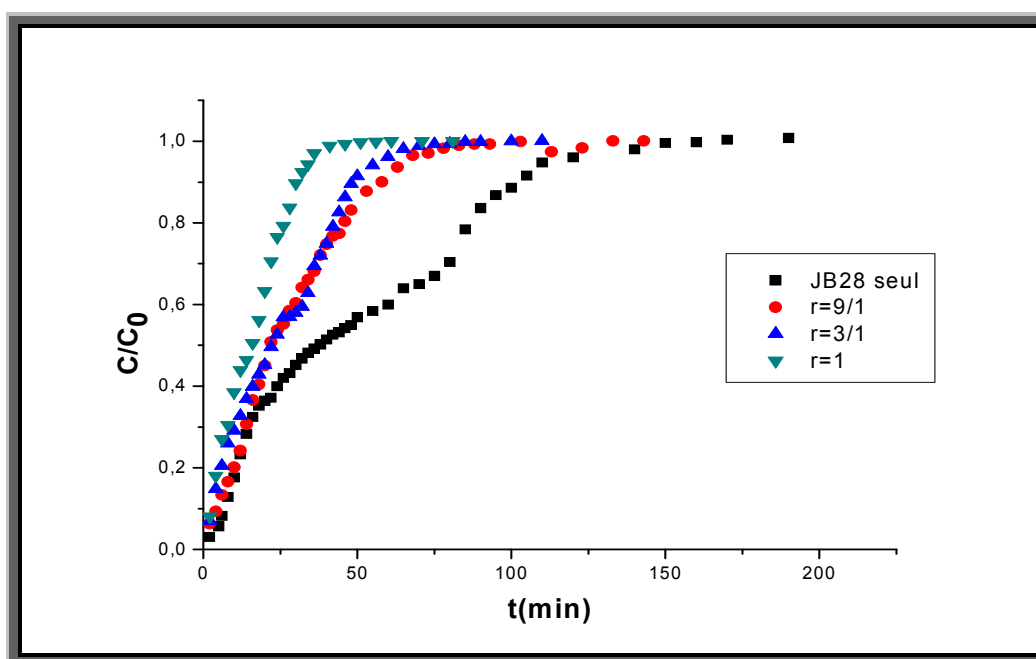


Figure III.19 : les courbes de percée en mélange binaire (Rh B/JB 28) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du JB 28 sur le support CAG à différent rapport r .

Les figures III.14, 15, 16, 17, 18, 19 représente les courbes de percée obtenues du VM, RhB et JB 28 sur le charbon actif en présence d'un autre colorons à différents rapports massiques. L'examen de ces courbes montre que la présence des autres colorants gêne l'adsorption du colorant initiale ainsi que le temps de percé apparaissent plus rapidement ce qui montre la saturation rapide des sites actifs des grains adsorbants en fonction de la concentration de colorant gênons.

Au vu de ces courbes, pour l'ensemble des rapports massiques r choisis du système binaire, les molécules du VM s'adsorbent en quantité beaucoup plus que le RhB et le JB28. Ces constatations sont concordantes avec celles déjà évoquées lorsque les deux solutés ont été utilisés séparément en systèmes monocomposés simples et identique à celle trouvé dans le système discontinu.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de VM, RhB obtenus par Latrach [4] dans l'adsorption dynamique en mélange binaire sur lit fixe.

III.3.3 systèmes ternaire

Après avoir déterminé les paramètres d'adsorption en mode discontinu en étudiant l'adsorption dynamique en système seul et mélange binaire, il convient maintenant d'aborder le problème capitale qui consiste d'étudier l'adsorption dynamique en mélange ternaire de trois colorants

ciblés (VM, RhB, JB28). Pour ce faire, nous avons effectué des tests d'adsorption en mélange ternaire en examinant l'effet du rapport massique $r = (\text{JB 28}/\text{VM}/\text{RhB})$ de $r = (1,2,1), (1,1,2), (2,1,1)$. La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas de l'adsorption en mélange binaire. Les résultats obtenus sont donnés dans les figures III.20-22.

Par rapport VM :

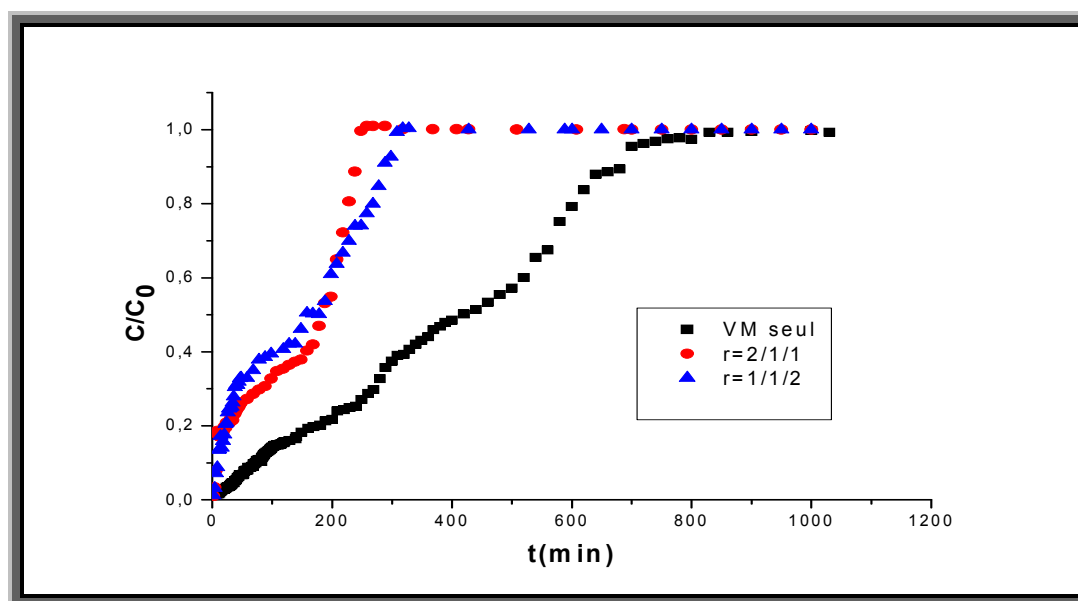


Figure III.20 : les courbes de percée en mélange ternaire (JB 28/VM/Rh B) montrant l'influence du JB 28 et RhB sur l'adsorption du VM sur le support CAG à différents rapports r .

➤ **Par rapport Rh B :**

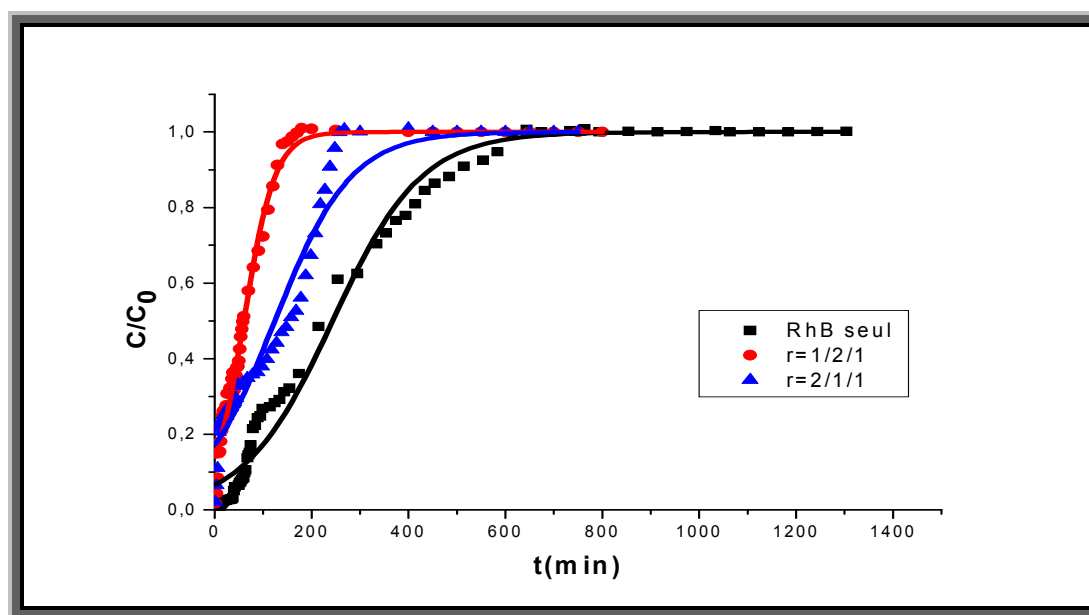


Figure III.21 : les courbes de percée en mélange ternaire (JB 28/VM/Rh B) montrant l'influence du JB 28 et VM sur l'adsorption du Rh B sur le support CAG à différents rapports r .

➤ **Par rapport JB 28 :**

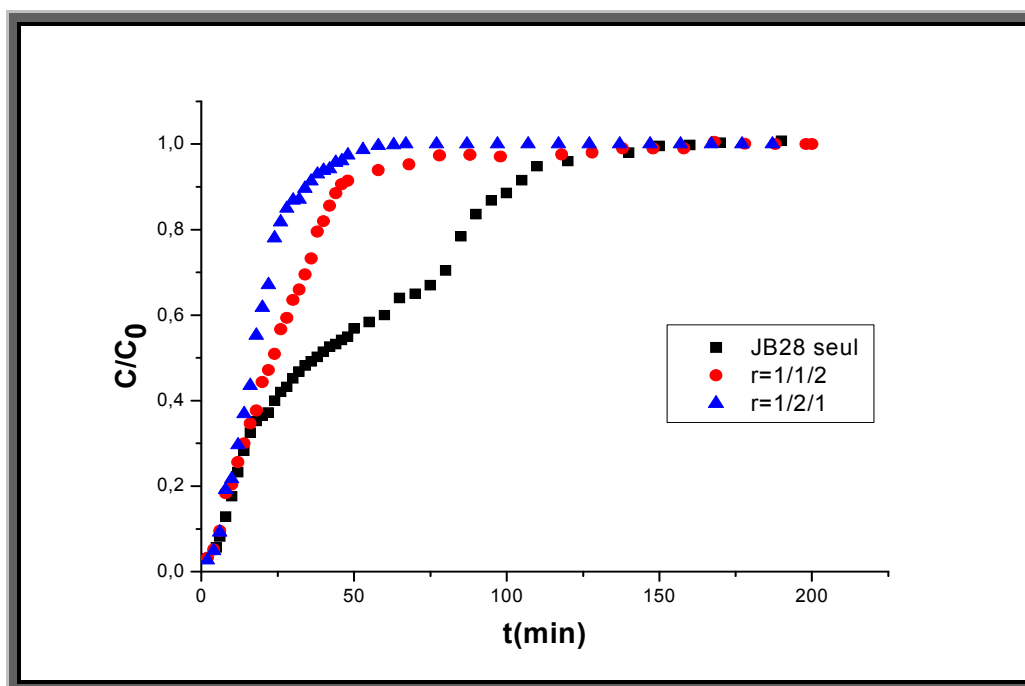


Figure III.22 : les courbes de percée en mélange ternaire (JB 28/VM/Rh B) montrant l'influence du Rh B et VM sur l'adsorption du JB 28 sur le support CAG à différent rapport r.

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés (JB 28/VM/Rh B) nous remarquons que les temps de percé en système ternaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les trois solutés sont testés séparément en système monocomposé simple et en mélange binaire. 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. Ces constatations sont concordantes avec celles déjà évoquées lorsque les deux solutés ont été utilisés séparément en systèmes monocomposés simples et système binaire dans le système discontinu. Ce qui indique l'effet antagonistique de l'adsorption des même en mélange ternaire.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Niyaz et al [37] lors de l'élimination par adsorption dynamique sur un lit d'alginate de sodium de trois colorants basiques de l'industrie de textile (Violet basique 16, Rouge Basique 18 et Bleu Basique 41).

INTRODUCTION

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre [1].

Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau [2].

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel [3].

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 [4].

Ces pollutions chimiques ont des incidences plus ou moins graves sur la faune, la flore et les cours d'eau. Leur présence dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique. Plusieurs méthodes et techniques de traitement de ces eaux sont utilisés pour la débarrasser de ces contaminants, les procédés physico-chimiques les plus utilisés sont : la coagulation, la précipitation chimique, l'échange d'ions et l'adsorption.

Dans cette optique, le traitement par la technique d'adsorption est le procédé le plus utilisé à cause de son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide- liquide.

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 [5].

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.

L'objectif de notre travail, est d'étudier les possibilités d'élimination d'un mélange de micropolluant organique : le Verte malachite, le Rhodamine B et le jaune basique, par l'adsorption sur un lit de charbon active granulé. Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale.

La première partie est subdivisée en deux chapitres :

Le premier chapitre rassemble deux parties :

- Une partie où sont rassemblées des généralités sur les charbons.
- 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.

Le second chapitre sera consacré 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.

La deuxième partie rassemble les résultats expérimentaux réalisés sur des solutions synthétiques. L'exploitation des résultats de l'adsorption, à savoir, les cinétiques de réactions et les isothermes d'absorption de ces micropolluants et l'étude dans un réacteur dynamique sur lit fixe.

On terminera par une conclusion générale.

Référence bibliographique :

- [1] MOHAMMED ABDELBASSAT SLASLI, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, 2002
- [2] Stumm W, chimie de l'interface solide-eau : processus à l'interface minérale-eau et particule-eau dans les systèmes naturels. John Wiley & Sons, inc, New York.
- [3] TALIDI ABDELLAH ; « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. » ; thèse de doctorat, 2006.
- [4] LATRACH, B ; « étude de l'adsorption compétitive binaire et ternaire des trois micropolluants organo-inorganiques sur charbon actif granulé (CAG) : Application à l'adsorption dynamique en lit fixe » ; mémoire de master, université de blida ; 2012
- [5] FADI AL MARDINI ; Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles ; thèse de doctorat ; 2008
- [6] Mme. Carmen MANOLE CREANGĂ, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) ; thèse de doctorat ; 2007
- [7] DABROWSKI, A., PODKOSCIELNY, P., HUBICKI, Z., BARCZAK, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, Chemosphere, 58, 1049-1070.
- [8] Tatianne Ferreira de Oliveira; Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse ; 2011
- [9] N.BARAKA, élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse de doctorat ,2008
- [10] C. E. CHITTOUR ; « Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse » ; 2^{ème} Edition ; (1981) ; P : 97.
- [11] LIAN-MING SUN et FRANCIS MEUNIER ; « Adsorption Aspects théorique » ; Technique de l'ingénieur ; J 2730-3 ; (2003).
- [12] LECLOIREC. P ; Polycopie adsorption ; Ecole des mines de Nantes ; (1996)
- [13] ARRIS SIHEM épouse CHEBIRA ; Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales ; thèse de doctorat, 2008
- [14] JULIEN REUNGOAT ; Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels ; thèse de doctorat ; 2007

- [15] RADJI GHANIA ; « Modélisation mathématique de l'adsorption en phase liquide. Application à l'adsorption du pentachlorophenol sur argiles pontées mixtes » ; PFE ; université de Blida ; (2007).
- [16] I. LABIB, «étude de la cinétique de dégradation photocatalitique colorants synthétique » thèse de magister, école national polytechnique ,2006.
- [17] S.U. KHAN, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5(1980), Elsevier, New York.
- [18] ABDEBAKI. R; «Etude de l'adsorption des colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparé apartir du marc de café », Thèse de Doctorat, Université de Mentouri-Contantine, (2010).
- [19] BAROUG, A, FASTREZ, J, LEMAIN, J, ROUXHET, P, G; « Adsorption of succinylated lysozyme on hydroxypatite. », J.colloid interface sci. 189(1), 37-42 (1997).
- [20] LOPEZ-MACIPI, A., GOMEZ-MORALES, J., RODRIGUEZ-CLEMENTE, R ; « the role of pH in the adsorption of Citrate ions on Hydroxypatite. », J. colloid interface Sci., 200(1), 114-120 (1998).
- [21] C. CARDOT, «Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus» Ed. Ellipses, 1999.
- [22] LECLOIREC. C, LECLOIREC. P, ELMAGHARI. M, MORVAN. J, MARTIN.G, Journal. Envi. Anal. Chem.V.14, (1983), 127.
- [23] W. J. MASSCHELEIN, «processus unitaires du traitement de l'eau potable » Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.
- [24] Grégorio Crini et Pierre-Marie badot ; traitement et epuration des eaux industrielles polluées ; 2007
- [25] R. UBAGO-PEREZ, F. CARRASCO-MARIN, D. FAIREN- JIMENEZ, C. MORENO-CASTILLA, «Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones » Microporous and Mesoporous Materials, Vol.92, pp. 64-70, 2006.
- [26] SABIHA HAMIDOUCHE ;« Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants organophiles à base d'argiles pontées et d'alginate de sodium. Application à l'adsorption du pentachlorophenol » ; mémoire de magister ; Université de Blida ; (2008).
- [27] OMAR BOURAS ; « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation » ; thèse de doctorat ; Université de Limoges ; (2003).
- [29] FABRE, B., (1990)-« Influence de la nature des sols et de matière organiques sur l'adsorption des pesticides, conséquences pour la pollution des nappes souterraines », Thèse de l'Université de Poitiers, n° d'ordre 381.
- [30] V.LELERC, (1995)- étude de la Co-adsorption de molécule organique et de cation minéraux sur charbon actifs, thèse de doctorat, université de limoges, N° d'ordre 28-1995.

[31] VIMAL–CHANDRA, S., INDRA-DEO, M., INDRA–MANI, M., (2006)- “Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash”, Chem-Eng Journal., 117, 79-91.

[32] BARKA, N., NOUNAH, A., ASSABBANE, A., AIT 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.

[33] Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H., Arami, M., «Adsorption of binary mixtures of cationic dyes», University of Cincinnati, P.O, V. 76, Issue 3, (2008)

[34] 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.

[35] BOURAS, O., Bollinger, J-C., Baudu, M., (2010)- « Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites», Applied Clay Science., 50, 58-63.

[28] B.CHEKNANE, (2010)- etude de la granulation de supports hydrophobes a base d'argile pontées et de matériau inerte :application a la mobilite et l'adsorption dynamique ; thèse de doctorat, université de blida.

[36] 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

[37] NIYAZ MOHAMMAD MAHMOODIA, BAGHER HAYATIB, MOKHTAR ARAMIB; “Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of ternary system dye removal using a biopolymer »; Industrial Crops and Products 35 (2012) 295– 301

[38] Li, L., Liu, S., Zhu, T., « Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B. ». J. Environmental Sciences 2010, 22(8) 1273-126.[39] 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.

[40] 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.

[41] NAMASIVAYAM, C., KADIRVELU, K., « coir pith as an agricultural waste by-product, for the treatment of dyeing wastewater. ». J. Biores. Technol. 48, 79-81.

[42] 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.

[43] B. H. Hameed., M. I. El-Khaiary., « Equilibrium, Kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K₂CO₃ activation and subsequent gasification with CO₂. ». J. Hazardous Materials 157 (2008) 344-351.

ANNEXE

A. 1 liste des symboles abrégés

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).

Lettres grecques :

ξ : Potentiel zéta. L2.M.T-2.Q-1

λ : Longueur d'onde. L-1

Liste des abrégés :

MEB : La microscopie électronique à balayage.

IRTF : L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.

PZC: point of zéro charge.

CAP: charbon actif en poudre.

CAG: charbon actif granule.

VM : vert malachite.

RhB : Rhodamine B.

JB28 : jaune basique 28.

A. 2 les courbes d'étalonnages à différent λ_{Max}

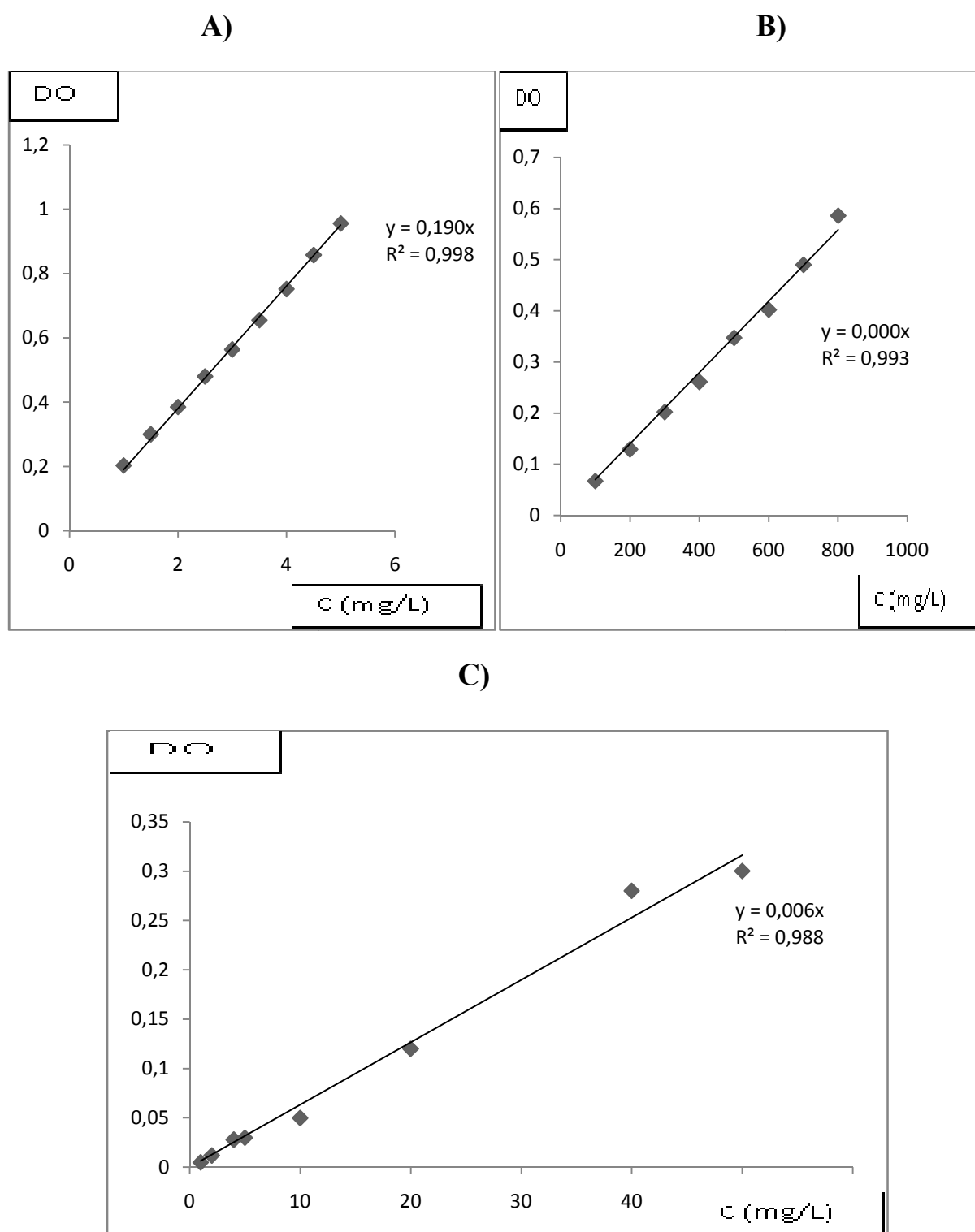
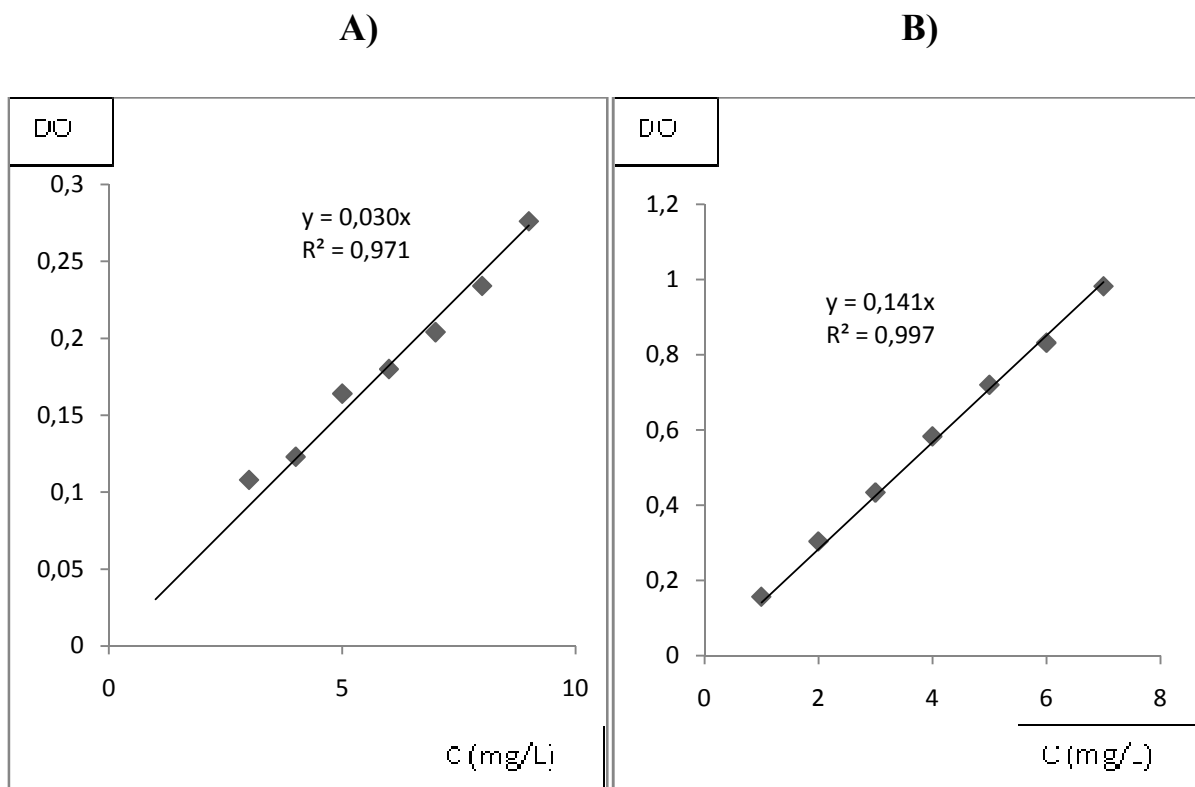


Figure A.2.1 : les Courbes d'étalonnages du RhB A) : dans $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$

B) : dans $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$, et c) : dans $\lambda_{\text{max}} = 455$.



C)

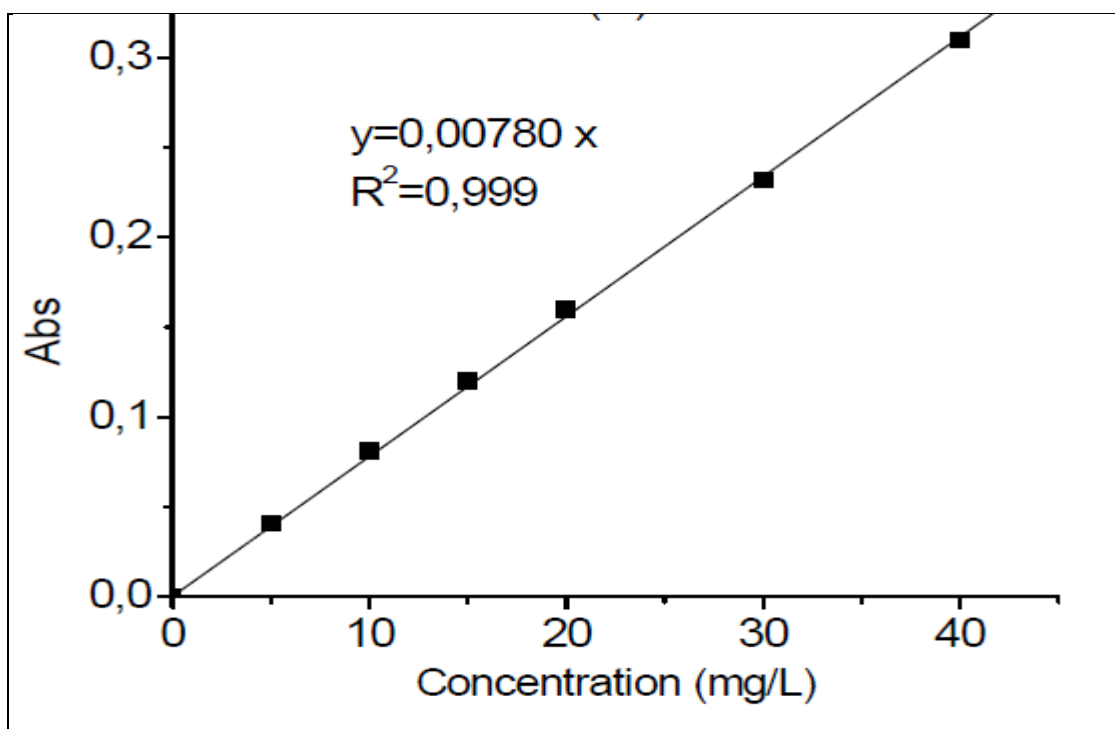
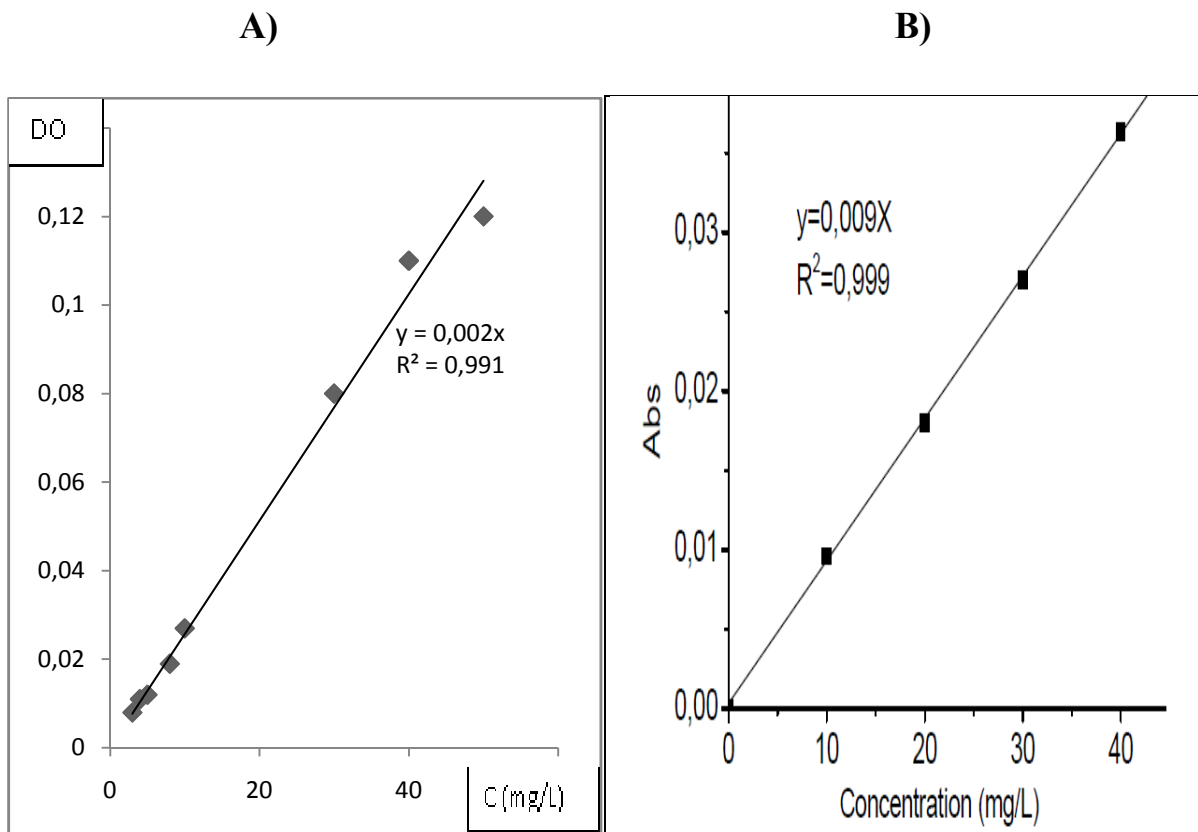


Figure A.2.2 : les Courbes d'étalonnages du VM A) : dans $\lambda_{\max} = 553$ nm

B) : dans $\lambda_{\max} = 620$ nm, et c) : dans $\lambda_{\max} = 455$.



C)

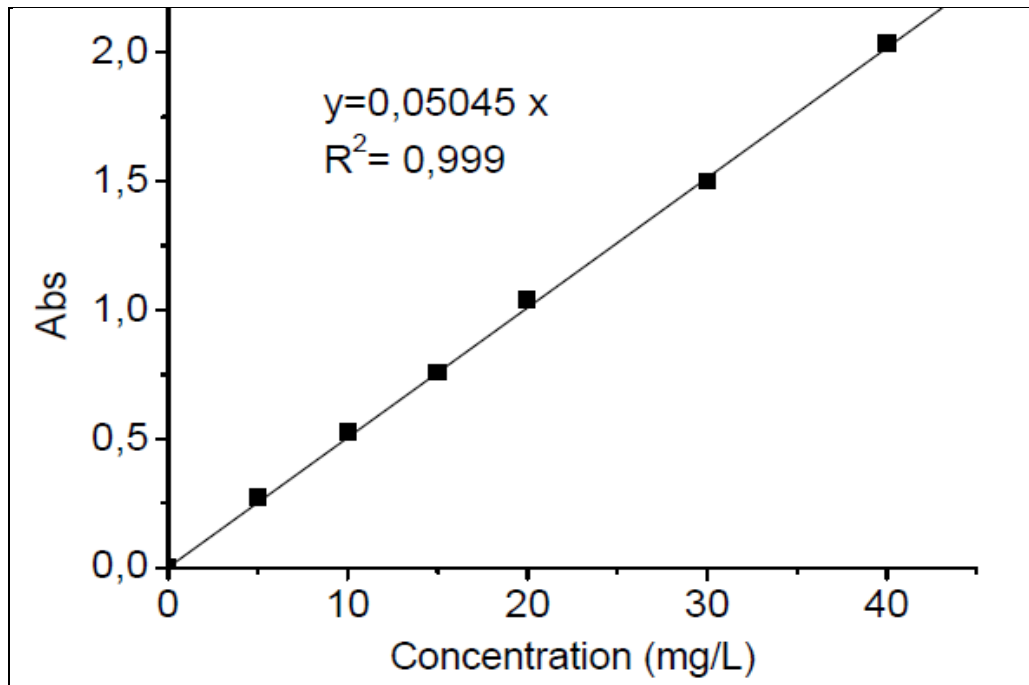


Figure A.2.3 : les Courbes d'étalonnages du JB28 A) : dans $\lambda_{max} = 553$ nm

B) : dans $\lambda_{max} = 620$ nm, et c) : dans $\lambda_{max} = 455$.

A. 3 Résultats d'adsorption de l'influence de co-adsorbat sur l'adsorbat en système discontinue

➤ Cas du couple VM/RhB :

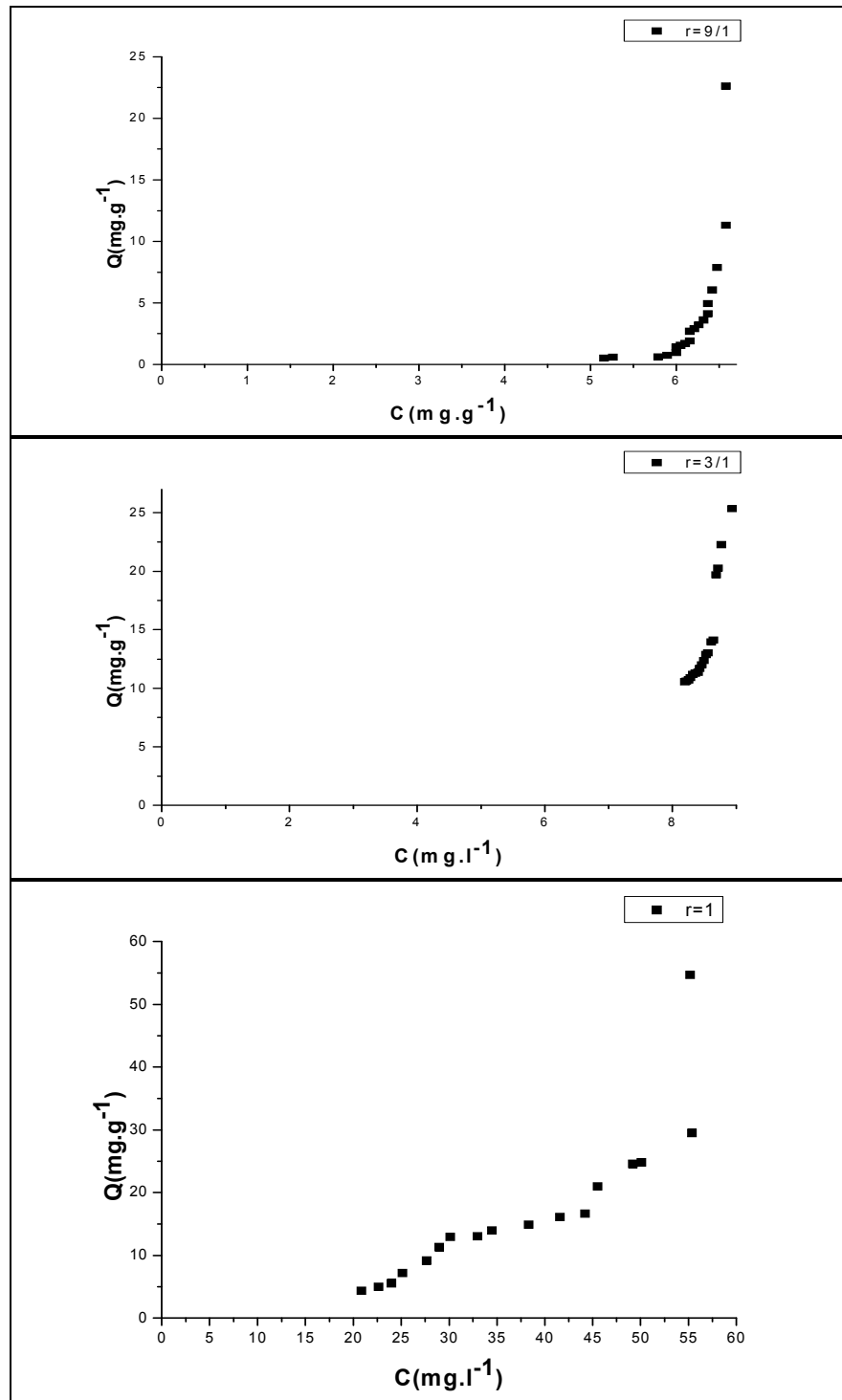


Figure A.3.1 : isotherme d'adsorption de RhB en mélange binaire (VM/RhB)

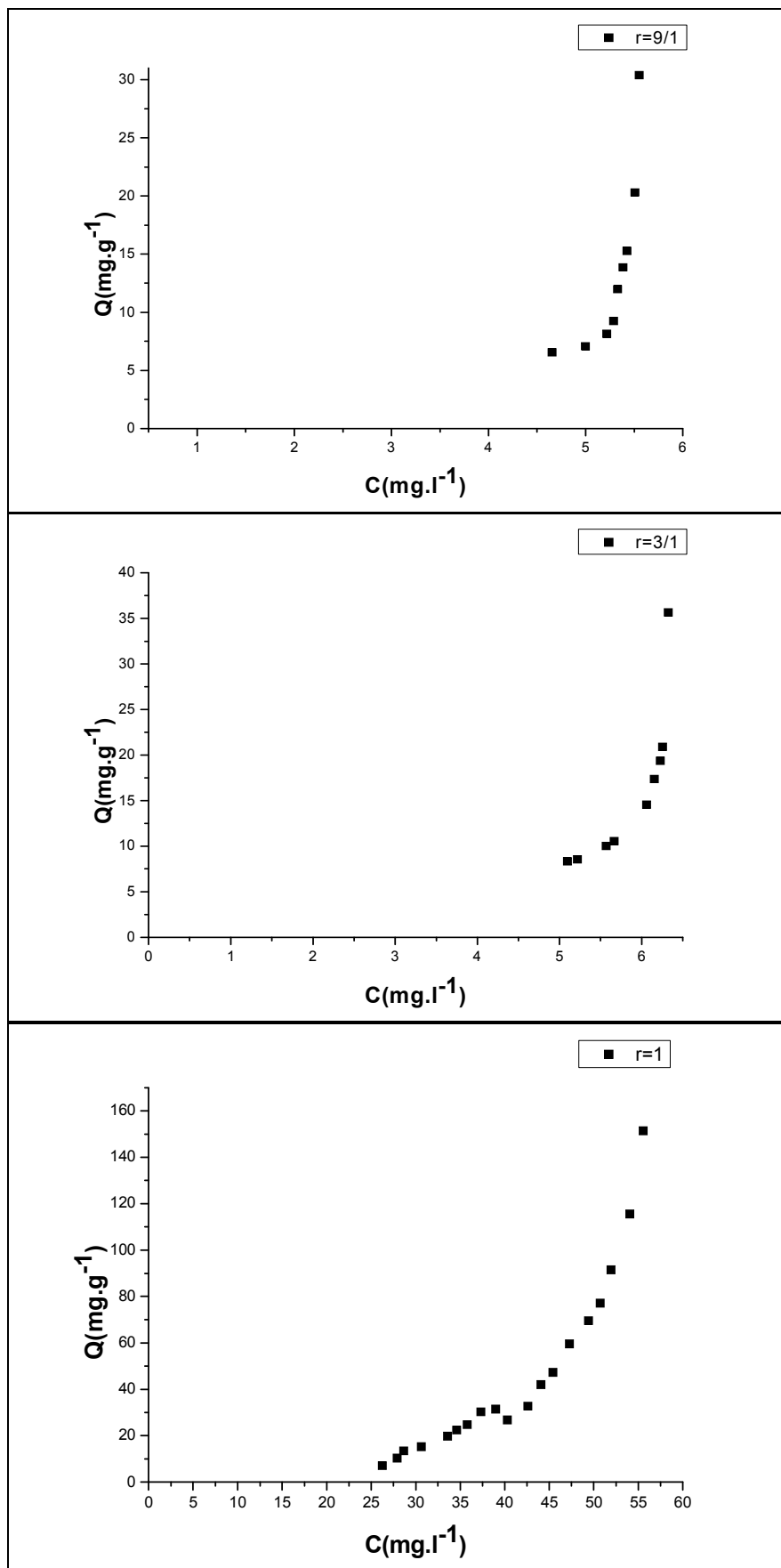


Figure A.3.2 : isotherme d'adsorption de VM en mélange binaire (RhB/VM)

➤ Cas du couple VM/JB28 :

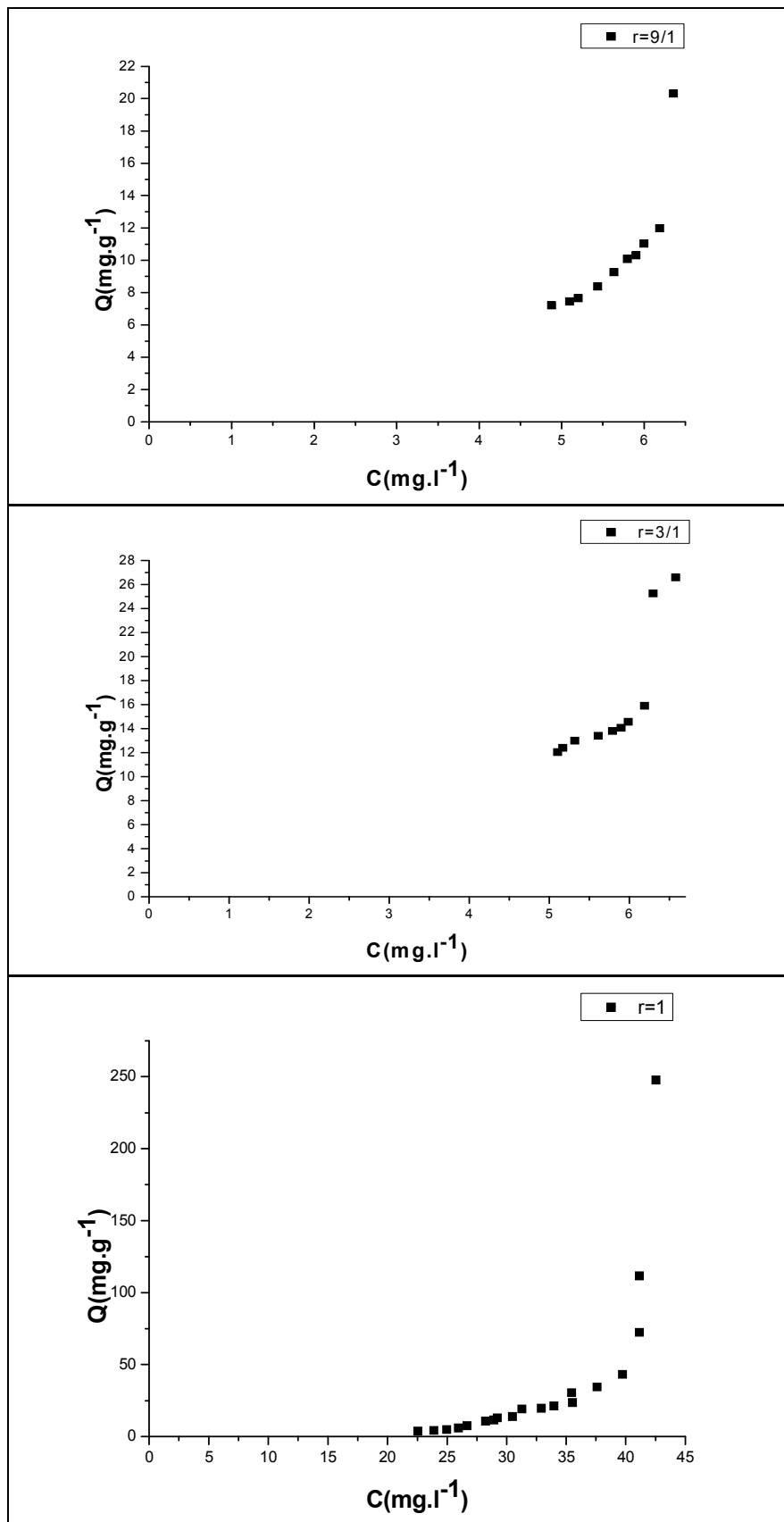


Figure A.3.3 : isotherme d'adsorption de VM en mélange binaire (JB28/VM)

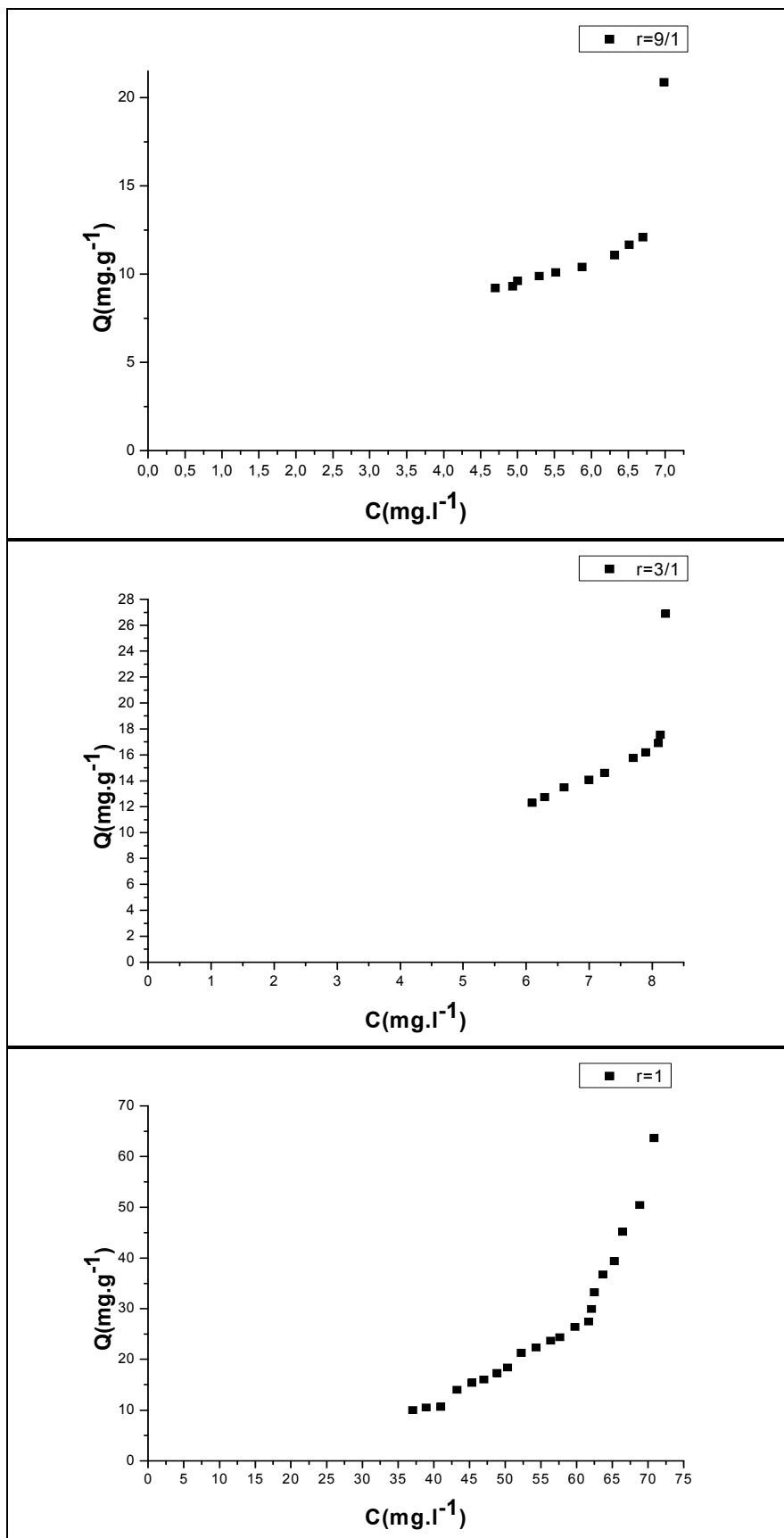


Figure A.3.4 : isotherme d'adsorption de JB28 en mélange binaire (VM/JB28)

➤ Cas du couple RhB/JB28 :

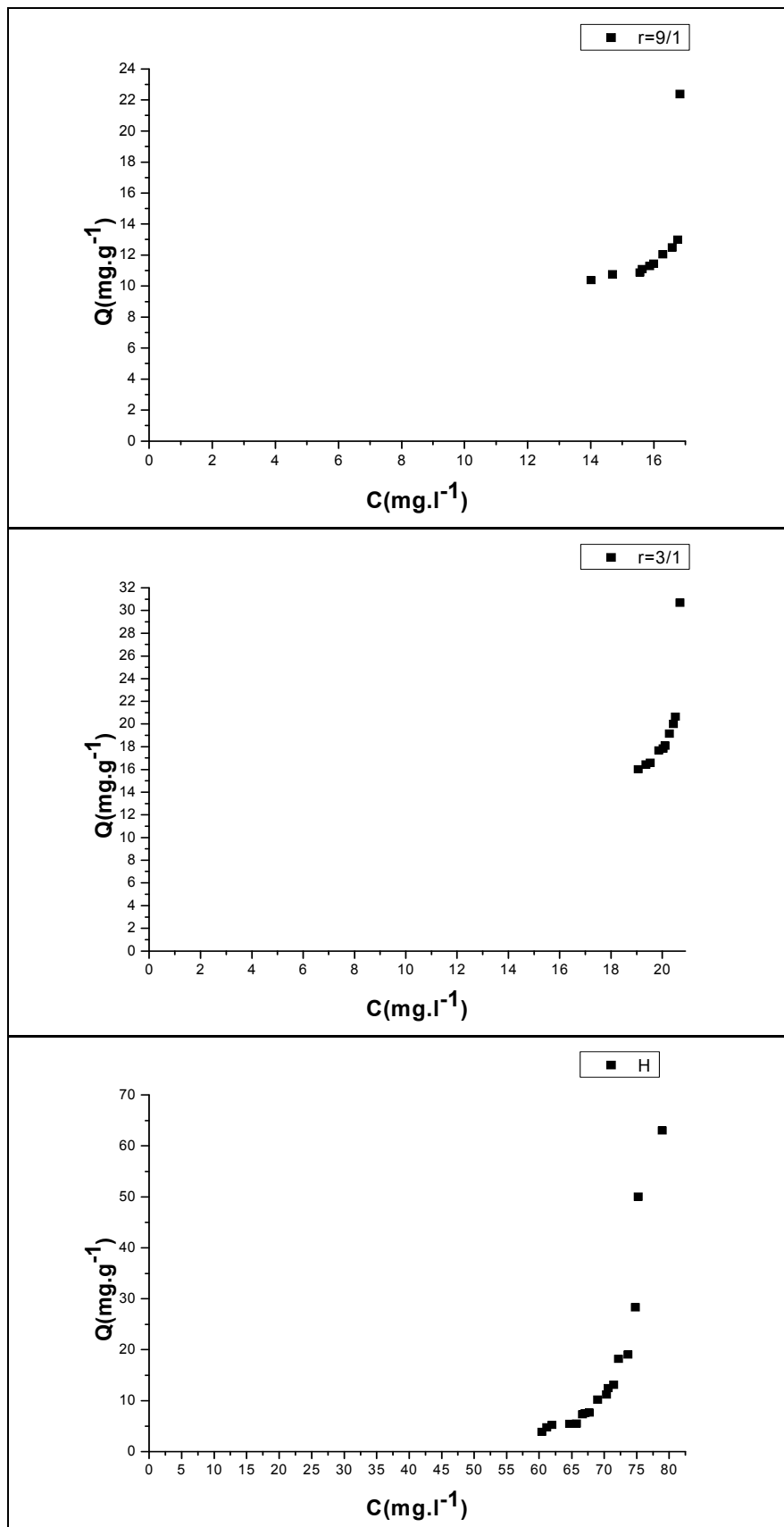


Figure A.3.4 : isotherme d'adsorption de RhB en mélange binaire (JB28/RhB)

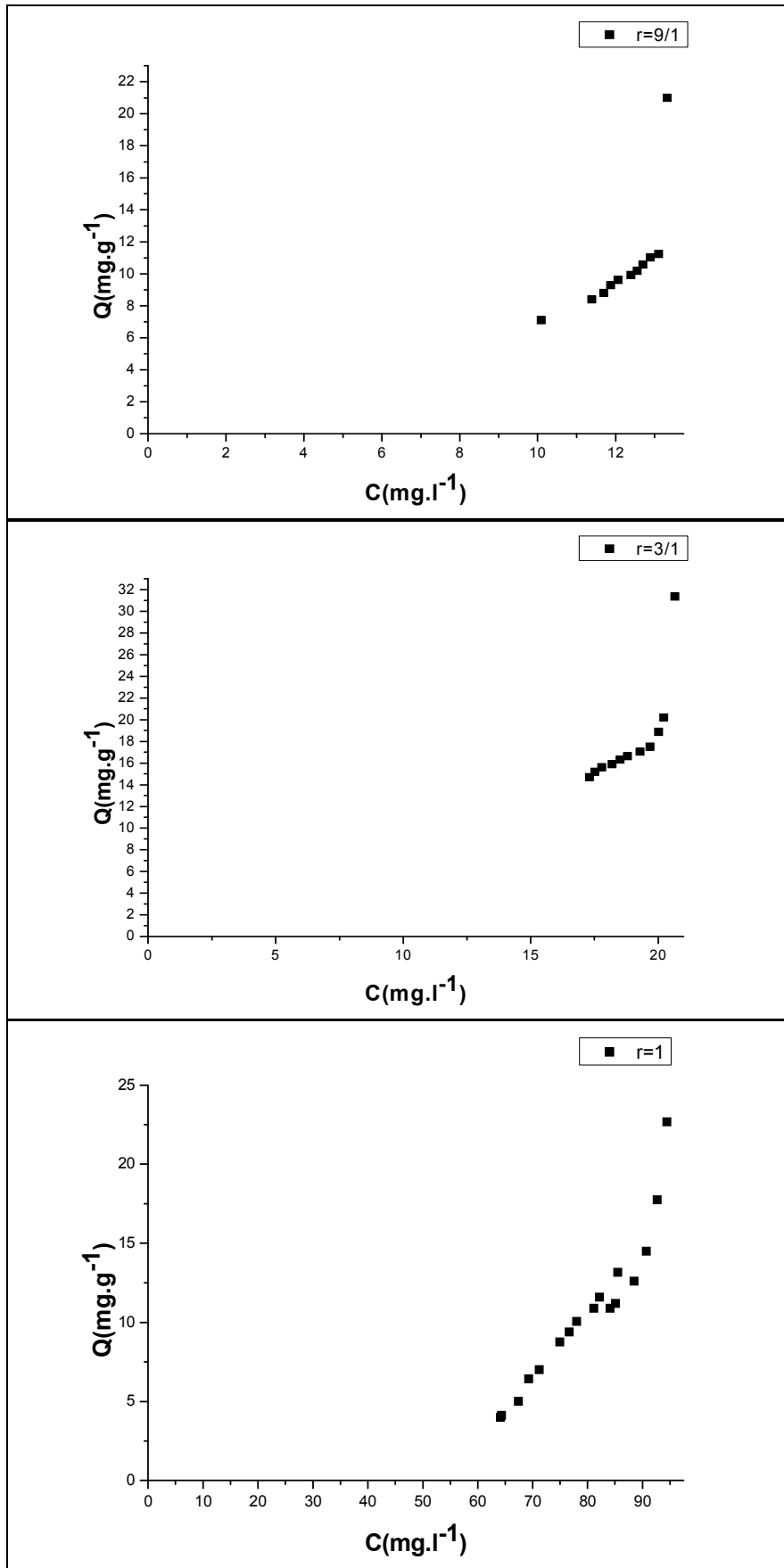


Figure A.3.4 : isotherme d'adsorption de JB28 en mélange binaire (RhB/JB28)

A. 4 Résultats d'adsorption de l'influence de co-adsorbat sur l'adsorbat en système continue

Dans le système binaire :

❖ Cas du couple VM/RhB :

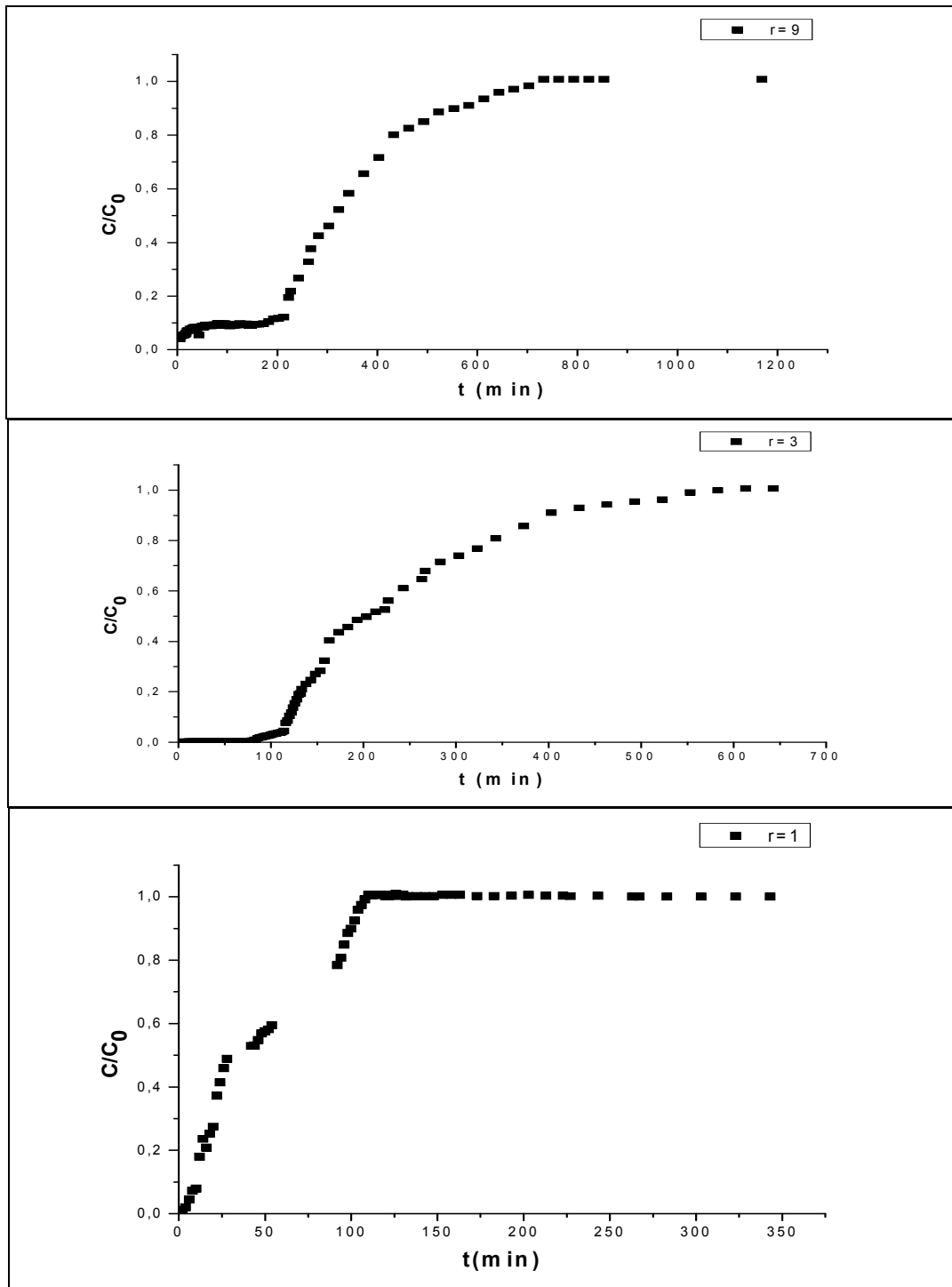


Figure A.4.1 : les courbes de percée en mélange binaire (Rh B/VM) montrant les différents résultats du VM.

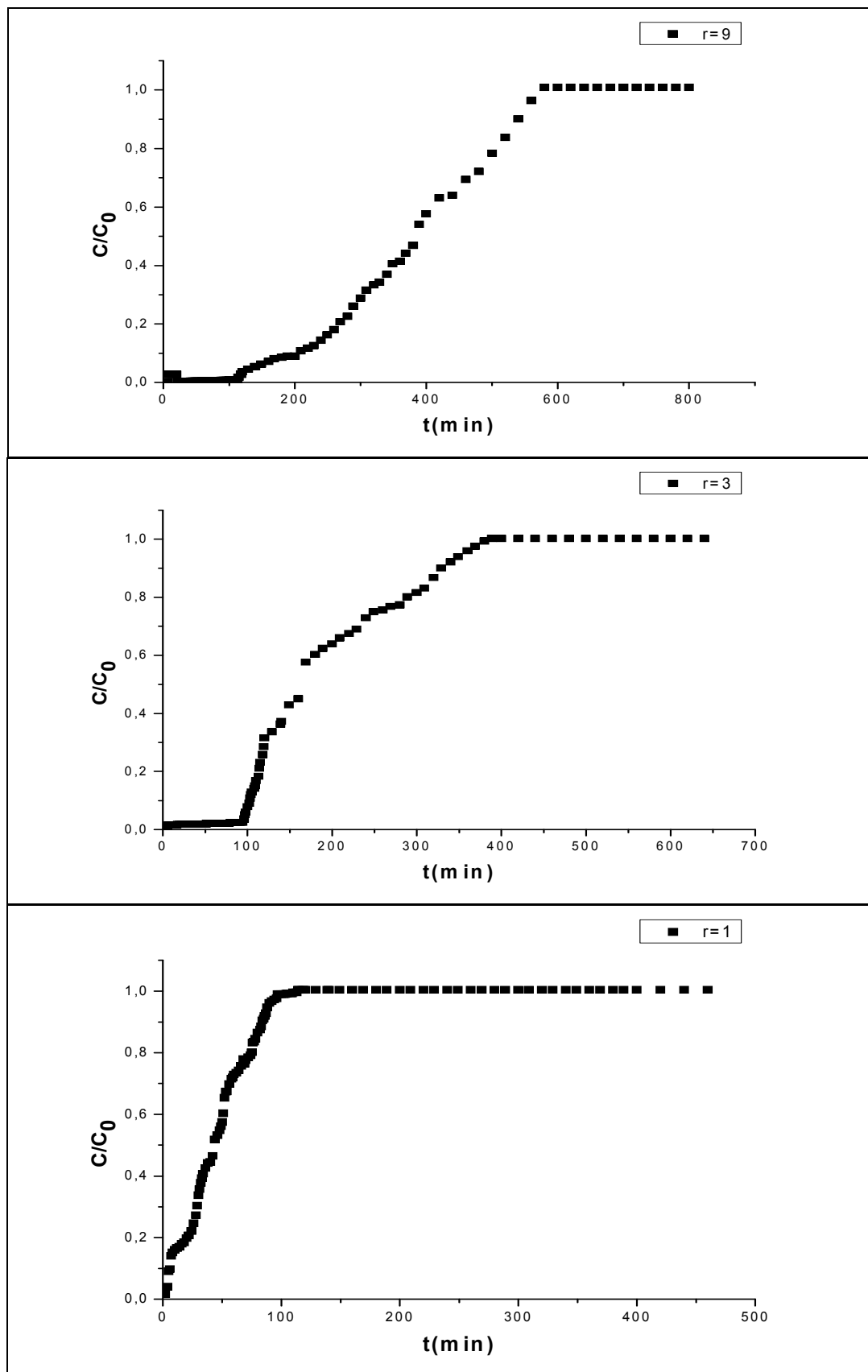


Figure A.4.2 : les courbes de percée en mélange binaire (VM/Rh B) montrant les différents résultats du RhB.

❖ Cas du couple VM/JB28 :

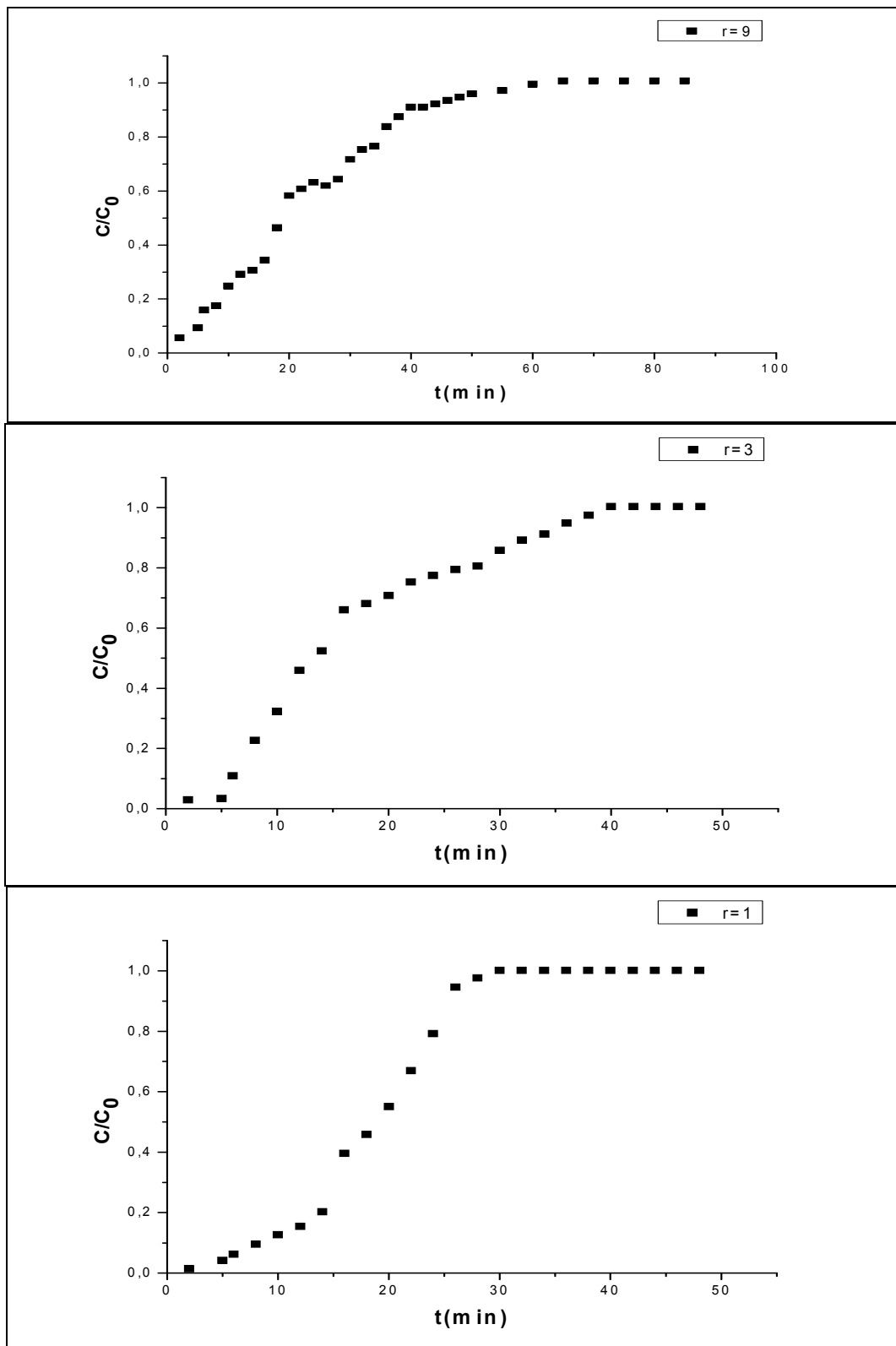


Figure A.4.3 : les courbes de percée en mélange binaire (JB28/VM) montrant les différents résultats du VM.

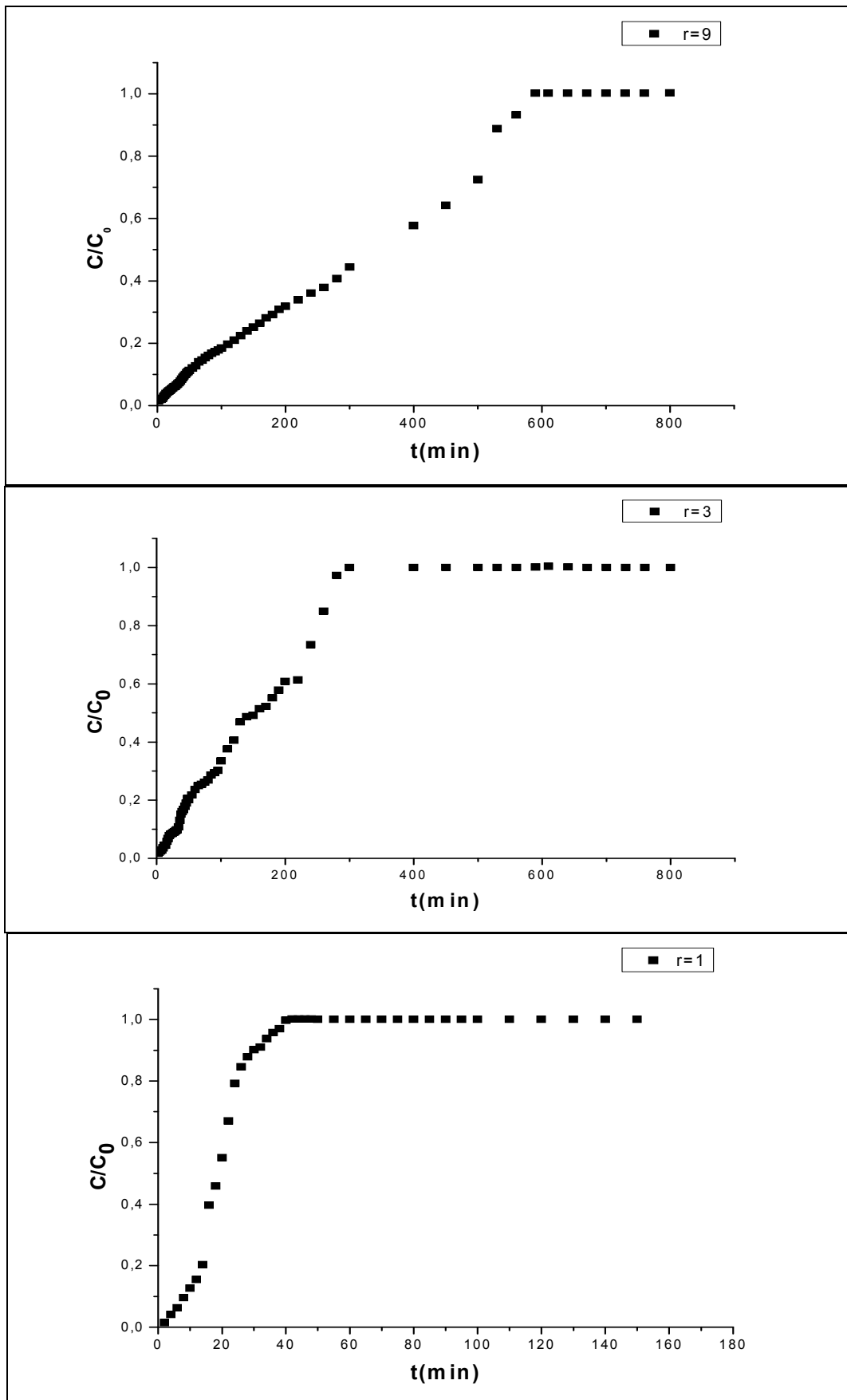


Figure A.4.4 : les courbes de percée en mélange binaire (VM/JB28) montrant les différents résultats du JB28.

❖ Cas du couple **Rh B /JB 28** :

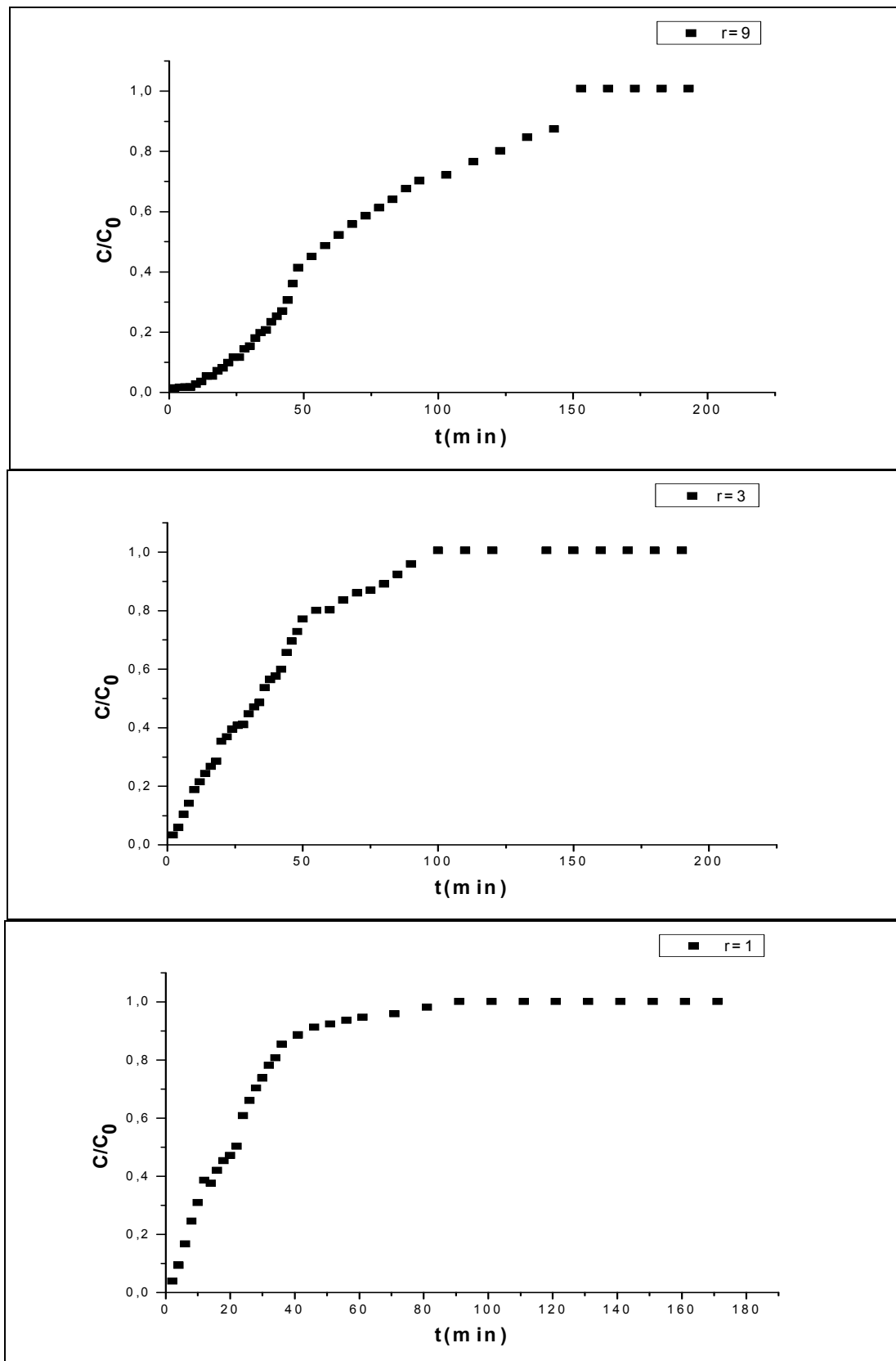


Figure A.4.5 : les courbes de percée en mélange binaire (JB28/RhB) montrant les différents résultats du RhB.

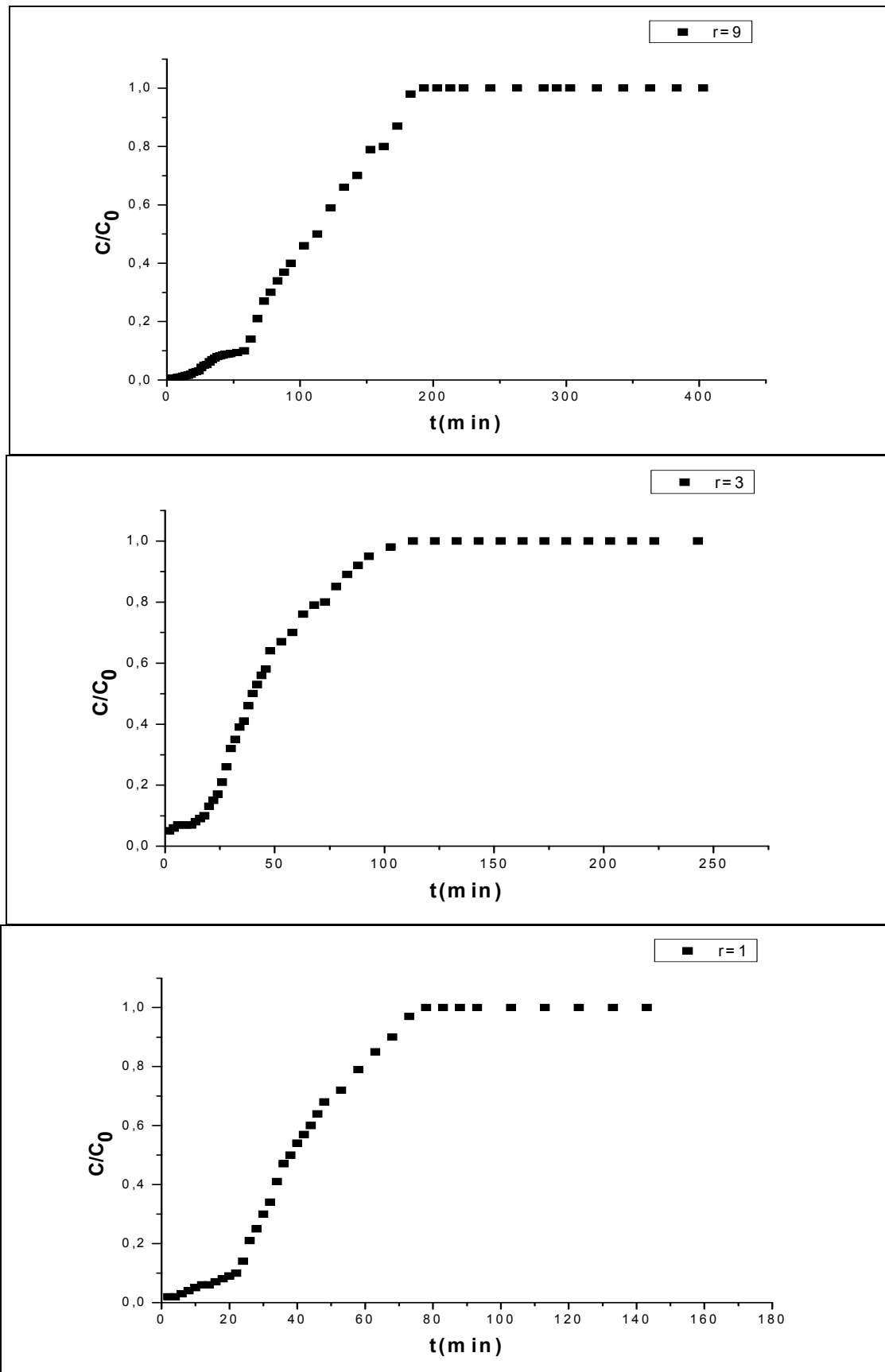


Figure A.4.6 : les courbes de percée en mélange binaire (RhB/JB28) montrant les différents résultats du JB28.

Dans le système ternaire :

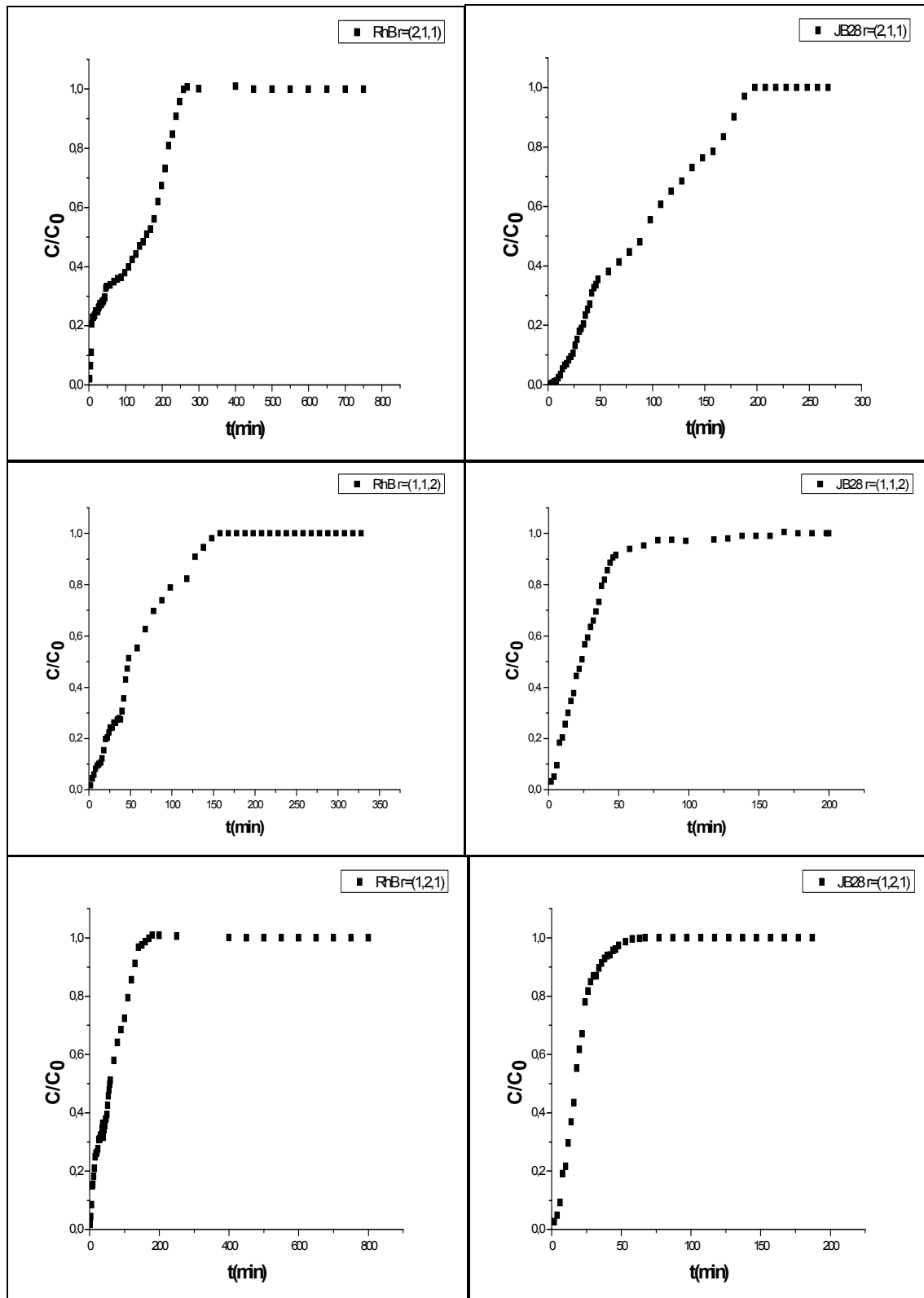


Figure A.4.7 : les courbes de percée en mélange ternaire (JB 28/VM/Rh B) montrant l'influence du Rh B et JB28 sur l'adsorption du VM.

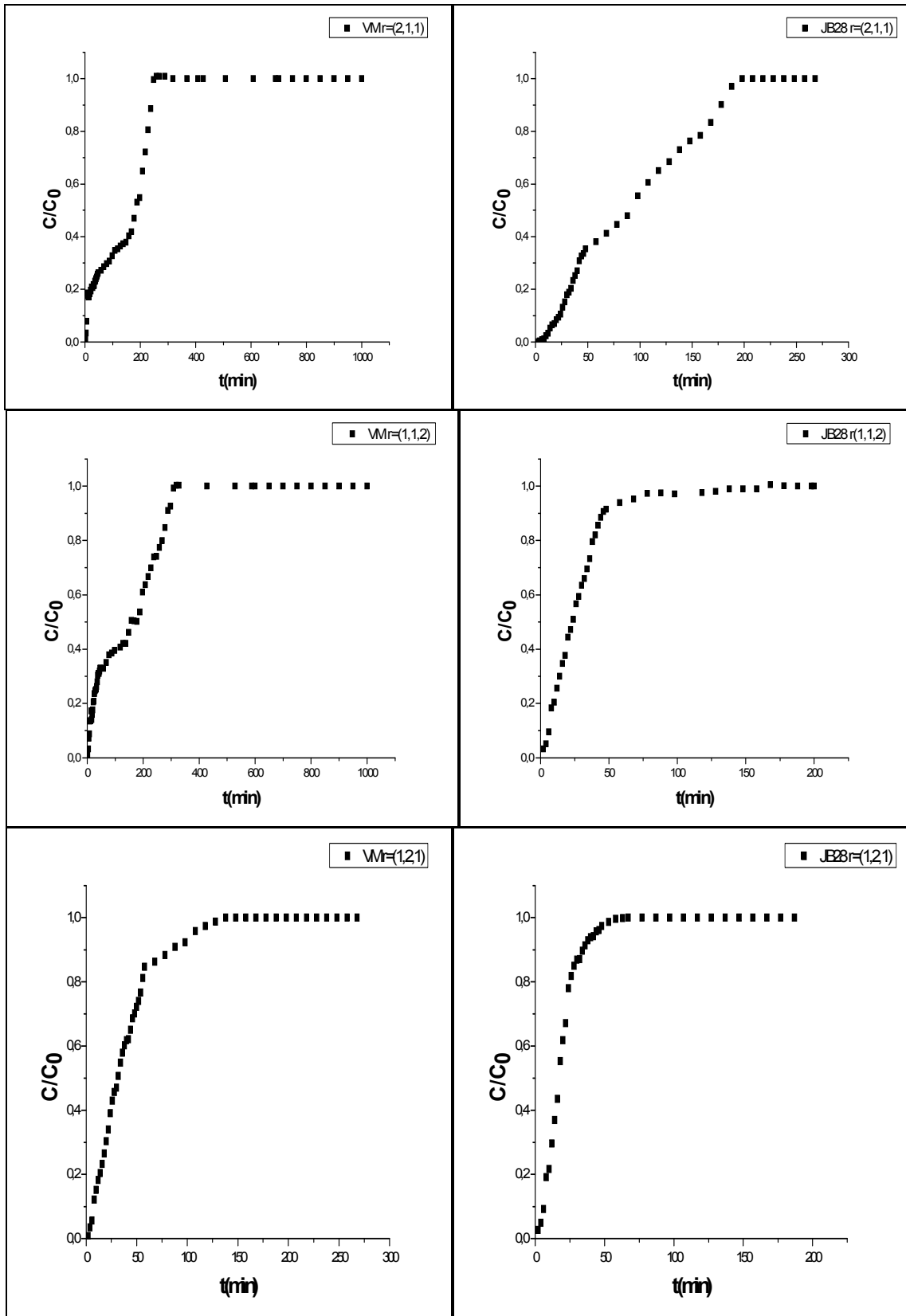


Figure A.4.7: les courbes de percée en mélange ternaire (JB 28/VM/Rh B) montrant l'influence du VM et JB28 sur l'adsorption du RhB.

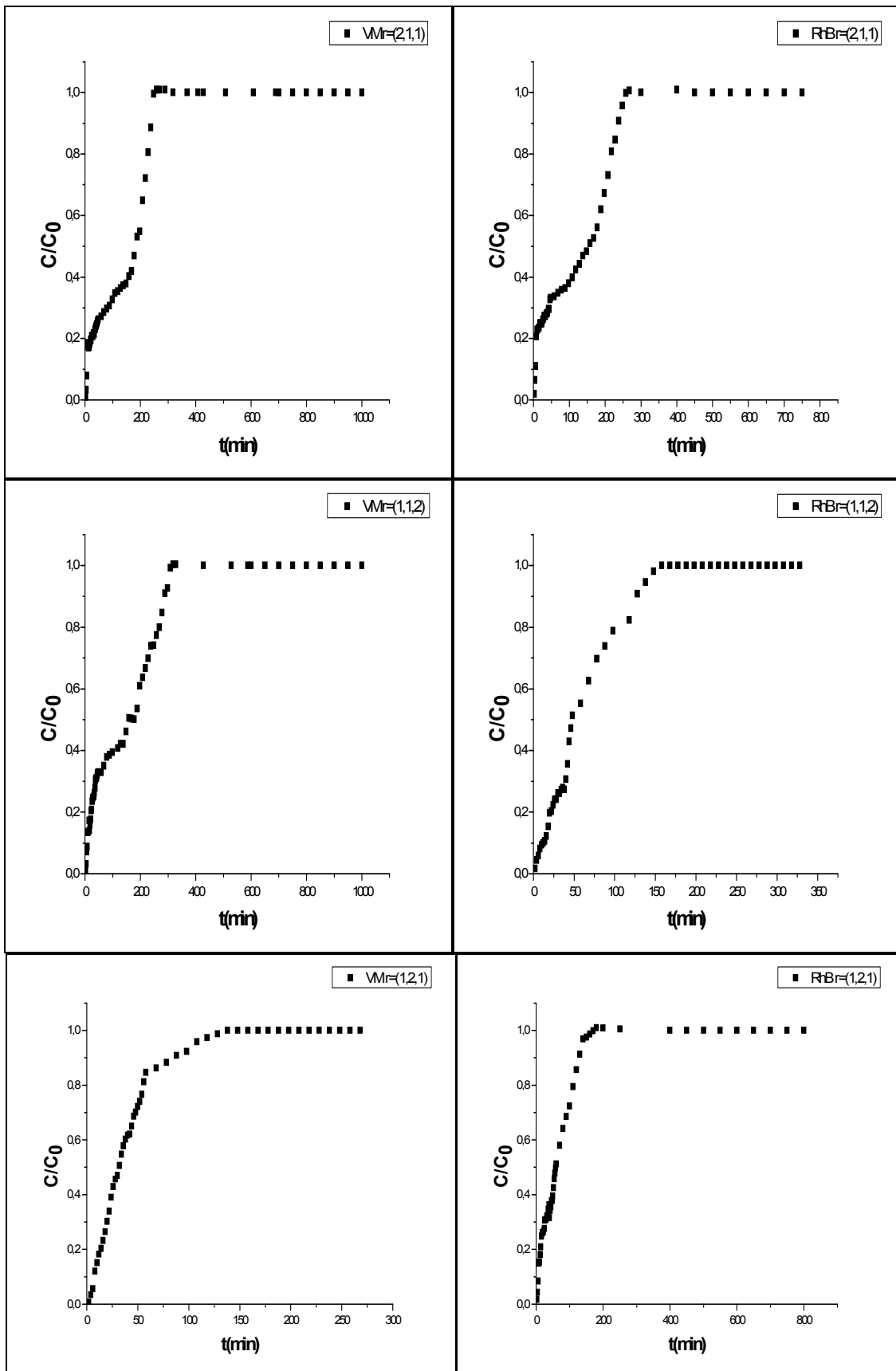


Figure A.4.8 : les courbes de percée en mélange ternaire (JB 28/VM/Rh B) montrant l'influence du VM et RhB sur l'adsorption du JB28.