

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB BLIDA-1



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

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

Option : Technologies des matériaux
THEME

**ADSORPTION COMPETITIVE DE MELANGE DE COLORANTS
SUR DES BILLES GELIFIEES POREUSE A BASE D'ARGILE
PONTEE AU FER EN SYSTEME CONTINU ET DISCONTINU**

Encadré par :

Promotrice : **Dr. F. ZERMANE**

Co-promotrice : **M^{elle}: L. CHABANE**

Réalisé par :

M^{elle} KADEM Rahma

PROMOTION 2015

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A ma mère; pour ses encouragements durent toutes mes
années d'études*

A mon père pour son aide et pour ses précieux conseils

A mes chères sœurs

Khiera et Fatîha

A mes frères

Abed alkader , Sidali , AMINE et Zakaria

A ma belle sœur

Samia

A mes amies

*Hdjer, Hafsa, Selma, Lamia , Chahra, Medjeda ,Souade et
Meriem .*

*A tous ceux qui ont qui ont contribué de près ou de loin à la
realisation de cette thèse.*

Remerciement

Nous remercions ALLAH le tous puissant de nous avoir donné patience, santé et volante tout au long de nos études.

Ce travail a été réalisé au laboratoire 126 du département de chimie industrielle de l'université Saad Dahleb de Blida .

Nous adressons nos remerciements et nos reconnaissances tout d'abord à notre promotrice FAIZA ZERMANE pour ses conseils, son aide, sa générosité et sa disponibilité tout au long de ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à notre Co-promotrice LEILA CHABANE pour ces précieux conseils et ses bonnes orientations.

Nous remercions également monsieur OMAR CHECKNANE pour son aide ainsi que tous les membres de notre laboratoire pour leur soutiens.

Nous remercions les membres du jury de nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner notre travail.

Enfin, nous remercions tous les professeurs du département de chimie industrielle ainsi que tous les étudiants de la promotion 2015.

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة امتزاز نظم أحادية العنصر متكون من ملون القاعدة الأخضر (VM) و الرودامين القاعدي (RhB) على الممتزازات على شكل كريات هلامية ذات مسام تتكون من طين عضوية معمة ب الحديد، ألجينات الصوديوم، بولي فينيل الكحول وكربونات الكالسيوم، و هذا لاستعمالها في عملية تطهير المياه الملوثة بالصبغيات.

نتائج الدراسة الحركية بتجارب الامتزاز الأحادي ذات التركيز الابتدائي المرتفع (5 مغ/ل). أظهرت النتائج أن مدة التماس 7 ساعات هي كافية لتحقيق التوازن.

أجريت دراسات الامتزاز التنافسي على مخاليط متكونة من الزوج (VM/RhB)، مع دراسة النسب الكتلية للخليط. نتائج دراسة حركية الامتزاز في النظام الأحادي أثبتت ان الملون الأخضر له قدرة امتزاز أكبر بانسبة للعنصر الأخر. وأثبتت نتائج الدراسة ان قدرت الامتزاز لدى النظام الثنائي اقل منها لدى النظام الأحادي.

استخدام الكريات الهلامية ذات المسام في نظام الامتزاز غير المستمر اثبت ان له نفس السلوك حيال امتزاز الملوثات العضوية في النظام الثابت.

الكلمات المفتاحية : طين معمة, الأخضر الملون، الرودامين ب، الامتزاز التنافسي، سرير ثابت

RESUME

L'objectif de ce travail de thèse consiste à étudier, l'adsorption en systèmes monocomposés simples du Vert Malachite (VM) et du Rhodamine B (RhB), par des supports adsorbants sous forme de billes gélifiées poreuses à base de montmorillonites pontées, d'alginate, CaCO_3 et PVA (CIME-Fe/ CaCO_3 /PVA). L'application des billes à l'adsorption sur VM et RhB en systèmes monocomposés simples et pour des concentrations initiales ($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$) révèle des temps de pseudo-équilibre de l'ordre de 7 heures.

Les résultats de la cinétique d'adsorption en système seul révèlent que les molécules de VM sont mieux adsorbées que les molécules de RhB. En analysant les résultats d'isothermes d'adsorption des deux micropolluants, les quantités adsorbées de VM et RhB en systèmes binaires sont inférieures que celles obtenues en systèmes monocomposés simples pour l'ensemble des rapports massiques, par effet antagoniste. L'application des billes gélifiées dans l'adsorption en mode continu (en réacteur à lit fixe) des deux colorant confirme bien l'ordre de son affinité présentée envers les deux polluants organiques en systèmes discontinus.

Mots clés : argile pontée, VM, RHB, adsorption compétitive, lit fixe.

ABSTRACT

The objective of this work of thesis consists firstly in the adsorption of single-component systems GM Green Malachite and RhB of adsorbent on shape of gel beads hydrophobic from pillars montmorillonites, sodium alginate CaCO₃ and PVA (CIME-Fe/ CaCO₃/PVA). These new materials were used in the adsorption in batch and in dynamique, towards green malachite (GM) and rhodamine (RhB) pollutant that can pollute water.

In single-component systems and for high initial concentration ($C_0 = 5 \text{ mg. L}^{-1}$), the results of the kinetics adsorption show large retention of dyes GM and RhB with pseudo- equilibrium-time in the order of 7 hours

The results of the kinetics of adsorption in the single system reveal that the molecules of VM are adsorbed better than the molecules of RhB .By analyzing the results of isotherms of adsorption of the two micropolluants, the adsorbed quantities of VM and RhB in binary systems is lower than those obtained in simple systems monocomposés for the whole of the mass ratio.What shows the effect of the competitive adsorption of the two pollutants onto activated of gelled spherical.The application of gelled spherical in dynamic adsorption in fixed bed confirm that the activated spherical has the same order of affinity presented towards the organic micropolluants in batch.

Key words: Pillared clay, green malachite, rhodamine B, competitive adsorption, fixed bed.

Table des matières

RESUME

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION.....	01
CHAPITRE 1 : Synthèse Bibliographique	03
1.1 GENERALITES SUR L'ADSORPTION.....	03
1-1.1 Adsorption chimique	03
1-1.2 Adsorption chimique	03
1.2 DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION.....	04
1.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION	05
1.3.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	05
1.4 MODELES D'ISOTHERMES.....	05
1.4.1 Isotherme de Langmuir	05
1.4.2 Isotherme de Freundlich	05
1.5 ADSORPTION EN SYSTEME MULTICOMPOSE	07
1.5.1 Théorie de l'adsorption compétitive.....	07
1.6 Adsorption en système continu (dynamique)	09
1.6.1 Travaux effectués sur l'adsorption dynamique en système continu.....	11
1.6.2 Modélisation d'adsorption en réacteur continu.....	12
1.6.2.1 Modèle d'adsorption de Thomas.....	12
1.6.2.2 Modèle de Yoon et Nelson.....	12
1.7 Encapsulation	13
1.7.1 Historique de l'encapsulation.....	13
1.7.2 Définition	13
1.7.3 Alginate de sodium	14
1.7.3.1 Composition chimique	14
1.7.4 Techniques de gélification	15
1.7.4.1 Gélification externe ou par diffusion.....	15
1.7.4.2 La gélification interne	15
1.7.4.3 Gélification par refroidissement.....	15
1.8 Généralités sur les argiles	15

1.8.1 Structure des argiles	16
1.8.2 Composition	17
1.8.3 La montmorillonite	17
1.8.3.1 Définition.....	17
1.8.3.2 Structure de la montmorillonite.....	18
1.8.4 ARGILES PONTEES.....	19
1.8.4.1 Généralités.....	19
1.8.4.2 Intercalation et pontage	19
1.8.4.3 Activation	21
1.8.4.4 Les caractéristiques du pontage	21
CHAPITRE 2 : Matériels et Méthodes Expérimentales	23
2.1 Introduction.....	23
2.1 Préparation de l'adsorbant	23
2.1.1 Procédure de préparation des complexes inorgano montmorillonites pontés au fer (CIMP-Fe)	23
2.1.1.1 Préparation de la solution pontante.....	23
2.2 Préparation des billes gélifiées poreuses	24
2.2.1. Protocole expérimental de la préparation des billes gélifiées poreuses.....	24
2.3 Méthodes et techniques de caractérisation	26
2.3.1 Observation en microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
2.3.2 Analyse IRTF.....	27
2.3.3 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	27
2.3.4 Propriétés acido-basiques de surface (pH _{PZC})	28
2.3.5 Mesure de la Densité.....	29
2.3.6 Mesure de la porosité	29
2.3.7 Teneur en eaux	30
2.3.4 Application a l'adsorption.....	30
2.3.1 Choix des polluants	30
2.4.2 Caractéristiques des adsorbats étudiés	30
2.4.2.1 Vert de malachite (VM).....	30
2.4.2.2 Rhodamine B (RhB).....	31
2.4.3 Méthodes de dosage.....	32
2.5 Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	33

2.5.1.1. Adsorption en réacteur discontinu dans un système monocomposé simple.....	33
2.5.1.1.1. Cinétique d'adsorption.....	33
2.5.1.1.2. Isotherme d'adsorption.....	34
2.5.1.2. Adsorption compétitive en mélanges binaires.....	34
2.5.1.2.2. Isothermes d'adsorption.....	35
2.5.1.3. Calcul des quantités adsorbées.....	35
2.5.2. Protocole d'adsorption dynamique en lit fixe.....	36
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION	
3.1 INTRODUCTION	38
3.2. Préparation des Billes Gélifiées Poreuses.....	38
3.3 Caractérisation des billes CIME-Fe/ CaCO ₃ / PVA.....	38
3.2.2 Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc).....	39
3.2.3 Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	40
3.2.4 Caractérisation par IRTF	41
3.2.4 Spectre DRX.....	42
3.3 Application des billes gélifiées poreuses dans l'adsorption en système discontinu.....	43
3.3.1 Adsorption en systèmes monocomposés simples.....	43
3.3.1.1 Cinétique d'adsorption.....	43
3.3.1.2 isothermes d'adsorption.....	44
3.3.1.3 Modélisation des isothermes d'adsorption dans le système monocomposé simple.....	47
3.3.2. Adsorption dans les systèmes binaires.....	48
3.3.2.1 Cinétique d'adsorption en système multicomposant.....	49
3.3.2.2 Isothermes d'adsorption.....	50
3.4 Adsorption dynamique en réacteur continu.....	51
3.4.1. Courbes de percé des colorants en système seul monocomposé.....	51
3.4.2 Modélisation des courbes de percée d'adsorption dans le système monocomposés ...	52
3.4.3 Courbes de percé des colorants en mélange binaire.....	53

3.3.4.2 Courbes de percé des colorants en mélange binaire.....	53
3.4.4 Modélisation des courbes de percée d'adsorption dans le système mélange binaire	54
Conclusion.....	57

REFERENCES

APPENDICE

A. Liste des symboles

B. LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

C. ANNEX

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	04
Figure.1.2 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	05
Figure.1.3 : Courbe de percée pour un lit fixe	10
Figure.1.4 : Courbe de percée du charbon actif (NORIT 830) sur le diuron (20 mg/L)	11
Figure.1.5 : Courbes de perçage sur charbon d'un mélange benzène – toluène	12
Figure.1.6 : Formules chimiques des monomères de l'acide alginique.	14
Figure.1.7 : représente structure phyllosilicates	17
Figure.1.8 : Structure de la montmorillonite (<i>Grim, 1968</i>).	19
Figure.1.9 : Méthode de préparation des argiles pontées.	20
Figure.2.1 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées.	26
Figure .2.2 : Structure de vert malachite.	31
Figure.2.3 : structure du Rhodamine B (RhB)	31
Figure 2.4 : photo du secoueur utilisé.	33
Figure 2.5 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique sur lit fixe des colorants par les billes poreuses.	37
Figure 3.1 : Photo numérique des billes gélifiées humides.	39
Figure 3.2 : Courbes potentiométriques des billes gélifiées poreuses.	40
Figure 3.4 : Images de microscopie électronique à balayage	41
Figure 3.5 : Spectres IRTF, (a) alginate, (b) PVA, (c) CaCO ₃ , (d) billes gélifiées poreuses	42
Figure 3.5 : Spectres DRX. (a) : alginate de sodium (b) : billes gélifiées poreuses	43

Figure 3.6: cinétiques d'adsorption des deux micropolluants (RhB, VM) sur les billes gélifiées à base d'argile pontée en fer.	45
Figure 3.7 : isothermes d'adsorption des deux micropolluants en système simple ($pH_{VM}= 4.8$; $pH_{RhB}= 5$)	46
Figure 3.9 : la structure chimique de RhB (forme cationique).	48
Figure 3.10 : la structure chimique de RhB (forme zwitterionique).	48
Figure 3.11: cinétique d'adsorption en mélange binaire (VM/ RhB) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur les billes gélifiées à différent rapport r.	50
Figure 3.12 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (VM /RhB) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support billes gélifiées à différent rapport r.	51
Figure 3.13 : Les courbes de percée des colorants VM et RhB en systèmes monocomposés simples.	53
Figure 3.14 : les courbes de percée en mélange binaire (VM/ RhB) montre l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur les billes gélifiées à différent rapport r.	55
Tableau 2.1: Les valeurs approximatives de quelques propriétés physiques de PVA.	24
Tableau 2.2: propriétés physico-chimiques des colorants utilisés.	32
Tableau 2.4: Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption compétitive des deux colorants.	35
Tableau 2.3 : Constantes d'absorptivité (ϵ) des deux colorants utilisés	36
Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées	40
Tableau 3.2 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des	49

micropolluants : VM et RhB sur les billes gélifiées.

Tableau 3.3 : Résultats de la modélisation des courbes de percés de 54 d'adsorption des micropolluants : VM et RhB sur les billes gélifiées.

Tableau 3.4 : Résultats de la modélisation des courbes de percées 55 d'adsorption de mélange (VM et RhB) sur les billes gélifiées.

Liste des symboles et abréviations

Montm-Na	: Montmorillonite sodique
PCBF	: Solution intercalant à base de fer
COIMP-Fe	: Complexes organo- inorgano montmorillonites pontée au fer
Montm-Fe	: Montmorillonite ferrique
Fe_x(OH)_Y	: Polycations hydroxy ferriques
CIME-Fe/CaCO₃/PVA	: Composites à base des complexes inorgano-montmorillonites, alginate/ CaCO ₃ /PVA
PVA	: Poly vinyle alcool
CaCO₃	: Carbonate de calcium
MEB	:microscopie électronique à balayage
IRTF	: Infrarouge à transformer de fourrier
DRX	:diffraction des rayons X
VM	: Vert Malachite
RhB	: Rhodamine B
UV –VIS	: Ultra Violet-visible
D	: Densité
Q	: Charge de surface en mol.g ⁻¹
Q_e	: Quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g ⁻¹)

Introduction

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier attache aujourd'hui une très grande importance. L'eau potable est bien sûr le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants. A long terme tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, sera une menace et/ou une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents industriels.

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradation rend les traitements biologique difficilement application, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. [1]

Dans cette optique plusieurs procédés ont été utilisés entre autres la coagulation-floculation [2] l'adsorption sur charbon actif et tout dernièrement l'électrocoagulation [3] se sont révélés efficaces mais dans la plupart des cas , très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs ...) et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles couts [4.5]

Les Argiles pontées ont été largement étudiées et ont fait l'objet de nombreux travaux scientifiques relatifs à la dépollution des eaux colorées en raison de leur potentiel d'applications technologiques. Grâce à leurs grandes propriétés hydrophobiques et organophyliques et leurs grandes surfaces spécifiques.

Pour une application industrielle de l'adsorption, un adsorbant immobilisé est nécessaire pour une séparation solide/liquide. L'immobilisation de l'argile pontée dans une structure doit être de taille correcte, avoir une certaine porosité et une certaine rigidité nécessaire afin d'être utilisée dans un lit fixe.

Dans notre travail nous avons opté pour l'adsorption comme moyen de traitement par les argiles pontées au fer capsulées comme un adsorbant. A fin d'éviter le problème de perte au cours d'un traitement en discontinu nous avons pensé à la mise en forme de ces argiles pontées par encapsulation (billes gélifiées).

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

- Le premier chapitre fera une synthèse bibliographique des connaissances actuelles sur le sujet [l'encapsulation, l'alginate, PVA, CaCO₃, les argiles, l'adsorption compétitive].
- Le second chapitre présentera une partie expérimentale qui s'articulera sur :
 - Les protocoles de préparation des matériaux précurseurs (montmorillonite pontée au fer, alginate, PVA et CaCO₃).
 - Les protocoles de caractérisation physicochimique de la composite blende à base de montmorillonite pontée, d'alginate, PVA et CaCO₃.
 - Procédure expérimentale utilisée dans les tests de la cinétique d'adsorption.
 - Procédure expérimentale utilisée dans les tests de l'isotherme d'adsorption.
 - Procédure expérimentale utilisée dans les tests de l'adsorption dynamique sur lit fixe.
- Le troisième Chapitre est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus relatifs à :
 - La caractérisation du composite CIME-Fe/PVA/CaCO₃ préparées.
 - L'application dans les tests de la cinétique, l'isotherme et dynamique d'adsorption.

Enfin, nous terminerons par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

CHAPITRE 1

Synthèse Bibliographique

1.1 GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène de surface spontané de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans les effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [6]. Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (adsorbât) avec une surface (l'adsorbant). L'adsorption des solutés sur un support solide peut être classée selon deux grandes catégories [7].

1.1.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [8]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [6,8]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

1.1.2 Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [6,8]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waal. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

1.2 DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1.1 représente les différentes étapes d'adsorption d'un matériau (adsorbant) entouré par des molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

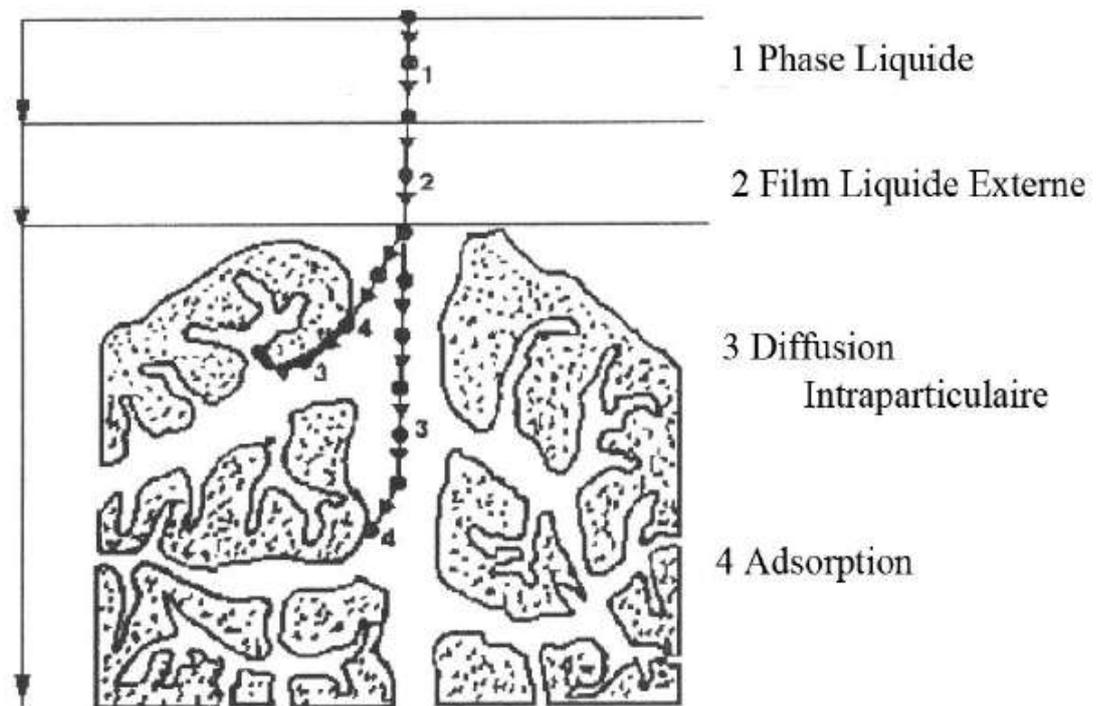


Figure 1.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [9].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 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 graines vers les sites actifs) ;

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

1.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

1.3.1 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement selon Giles, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 1.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

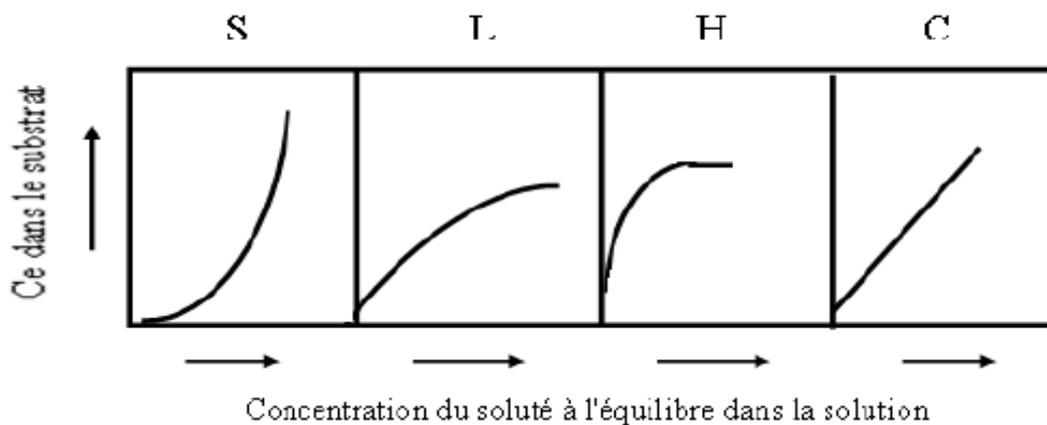


Figure 1.2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [10].

1.4 MODELES D'ISOTHERMES

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.

I.4.1 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (\text{Eq.1.1})$$

1.4.2 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 [11]. Elle se présente sous la forme:

$$Q = K_f * C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.1.2})$$

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

$1/n$: Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L).

1.5 ADSORPTION EN SYSTEME MULTICOMPOSE

1.5.1 Théorie de l'adsorption compétitive

Le principe de l'adsorption en systèmes monocomposés simples et/ou en systèmes multicomposés repose sur l'accumulation, à la surface ou à l'intérieur du matériau adsorbant, de solutés (appelés aussi adsorbats) contenus dans le solvant. Ainsi donc,

l'adsorption d'une molécule (ou de l'ion) sur un solide est liée, non seulement aux propriétés physico-chimiques du matériau, mais aussi, de celles de la molécule (ou de l'ion) adsorbée [12].

De façon très générale, les différents travaux relatifs à l'adsorption en systèmes binaires ont mis l'accent principalement sur les influences de certains paramètres comme la solubilité, le pH, la température, la nature de l'adsorbat et les caractères hydrophobiques et organophiliques des différents adsorbants utilisés.

Les premiers travaux relatifs à l'adsorption en mélanges binaires réalisés par Pirbazari et Weber [13,14] ont montré que les adsorptions des polychlorobiphényles (PCB) et la dieldrine dans des systèmes en compétition sur charbon actif sont affectées par la présence de substances humiques utilisés comme co-adsorbats.

Les travaux de Shaobin W. et Ariyanto [15] sur l'adsorption compétitive du couple (colorant malachite/Pb) sur les zéolites naturelles ont permis de mettre en évidence l'effet du soluté sur l'ordre de la cinétique d'adsorption. En effet, les auteurs ont montré que la cinétique d'adsorption de chaque monocomposé simple (Pb ou malachite) est de premier ordre. De plus, l'adsorption est de type diffusionnelle à une seule étape pour le Pb et à deux étapes pour le vert malachite. En système binaire du couple (Pb/malachite), le Pb semble avoir une affinité sélective envers les zéolites par rapport au vert malachite.

De leur côté, B. Noroozi et al. [16] 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.

Pour leur part, B. Cheknane et al. [17] se sont intéressés à granuler une poudre de montmorillonite à piliers d'aluminium et de CTAB à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement (diamètre des particules <50 μm). Les grains obtenus ont été utilisés dans l'adsorption de deux colorants cationiques JB28 et VM. Les résultats montrent que ce dernier est mieux adsorbé que le JB28 que ce soit dans le système monosoluté seul ou dans le binaire. L'étude en mode dynamique a prouvé une relation inverse entre la taille de grain et le taux d'adsorption.

De leurs cotés, Zermane et al. [18] ont étudié l'adsorption compétitive du JB28 et 4-nitro-phénol sur un complexe organo-inorgano-montmorillonite à base de fer. Ils ont montré que ce support se caractérise par de fortes rétentions des solutés étudiés. Dans les systèmes monocomposés simples, il a été constaté que cette matrice présente une affinité plus élevée envers le JB28 qu'envers le 4-NP. Dans les mélanges binaires, la présence de JB28 dans le système améliore la capacité d'adsorption de 4-NP notamment pour des rapports JB28/4-NP élevés.

Dans le même contexte une autre étude a été effectuée par Margarida Campinas et al [19] sur l'adsorption compétitive de microcystines (MC) et l'acide tannique (TA) sur un charbon actif en poudre mésoporeux (PAC). Cette étude montre que les molécules de taille similaires, tels que MC et TA sont des concurrents puissants et les eaux riches en tannins peuvent gravement affecter résidus MC dans l'eau traitée.

Dans une autre étude consacrée à l'adsorption compétitive de métaux lourds par des substances polymères extracellulaires (EPS) extraites de desulfuricans Jin Wang [20] montre par l'analyse chimique que les différentes compositions d'EPS ont des capacités différentes pour l'adsorption de métaux lourds qui a été étudiée en utilisant Cu^{2+} et Zn^{2+} . En outre, Zn^{2+} avait une capacité d'extinction de fluorescence plus élevée que Cu^{2+} .

Dans un autre laboratoire Mehrorang Ghaediet all [21] ont mené une étude sur l'adsorption en mélange de vert de malachite (VM) et jaune soleil (JS) sur le charbon actif (Cd (OH) 2-NW-AC) dans les systèmes de composants simples et binaires. A travers les résultats obtenus, Ils ont montré que dans le système à un seul, la capacité d'adsorption maximum est de 80,6 pour JS et 19,0 mg g^{-1} de VM à 25°C a été rapportée et dans l'adsorption compétitif l'JS favorable à VM (concentration à la fois JS et VM à 10 mg L^{-1}) En outre, les auteurs montrent que dans les deux cas, les données cinétiques ont été assez décrites par le modèle de diffusion. De plus, et à travers les calculs thermodynamique ils montrent que la nature de la l'adsorption est endothermique.

Maria Emilia Fernandez et al [22] ont étudié l'adsorption de deux colorants basiques représentatifs (bleu de méthylène et la rhodamine B) à partir de solutions des colorants simples et binaires en mode continu et discontinu sur un charbon actif de l'orange (Citrus sinensis). Les auteurs ont montré une grande capacité d'adsorption pour les deux colorants dans le système batch et en dynamiques. A travers les résultats obtenus, Ils ont montré aussi

que la capacité d'adsorption au moment de l'épuisement de ce colorant était de 11% plus élevé que pour le bleu de méthylène. Des expériences supplémentaires dans des conditions dynamiques dans le mélange de deux colorants montrent l'existence d'une vraie compétition entre les deux adsorbats pour les sites actifs.

I.6 ADSORPTION EN SYSTEME CONTINU (DYNAMIQUE)

Dans le cas de l'adsorption en lit fixe, l'adsorbant est un garnissage granulaire au travers duquel passe l'eau à traiter. Le suivi de la concentration en sortie du lit fixe permet de tracer la courbe de fuite appelée aussi courbe de percée. La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie C_{sortie} , d'un lit fixe alimenté en continu par une solution de concentration C_0 .

L'examen de la courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (Figure 1.3) :

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

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

La forme des courbes de percée dépend de plusieurs facteurs :

- la diffusion interne et éventuellement du transfert externe,
- la dispersion axiale ;
- l'isotherme d'adsorption.
- Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente ;
- La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de percée est vertical [23].

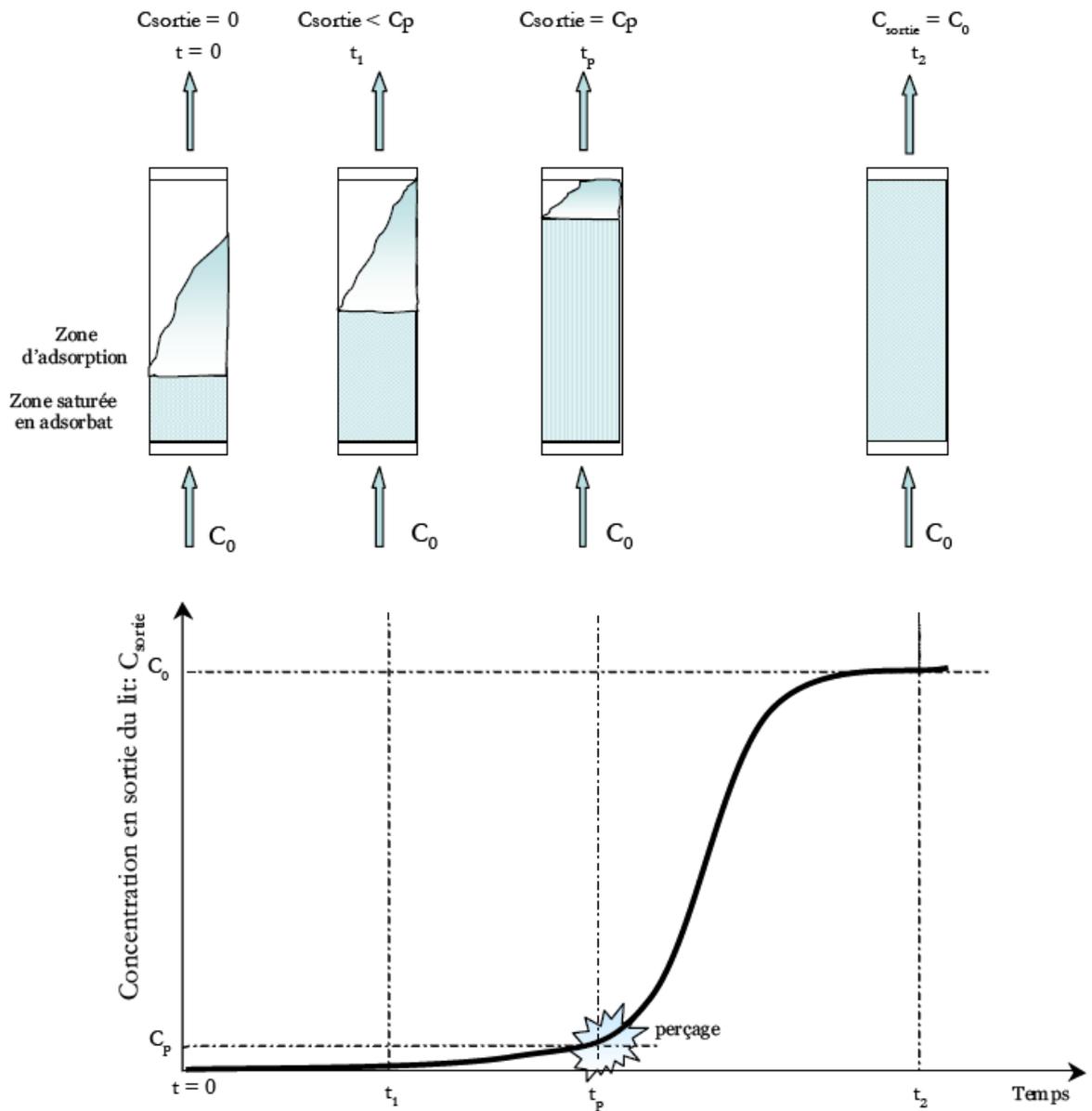


Figure 1.3 : Courbe de percée pour un lit fixe [23].

1.6.1 Travaux Effectués Sur l'adsorption Dynamique En Système Continu

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

D'après le travail de Weber [24], la courbe de percée obtenue à partir de l'adsorption du Diuron (20 mg/L) sur le charbon actif (NORIT 830) avec un flux d'alimentation de 5

ml/min, et une quantité de 1g de charbon actif (Norit) et 10L d'eau traitée, est décrite dans la figure 1.4

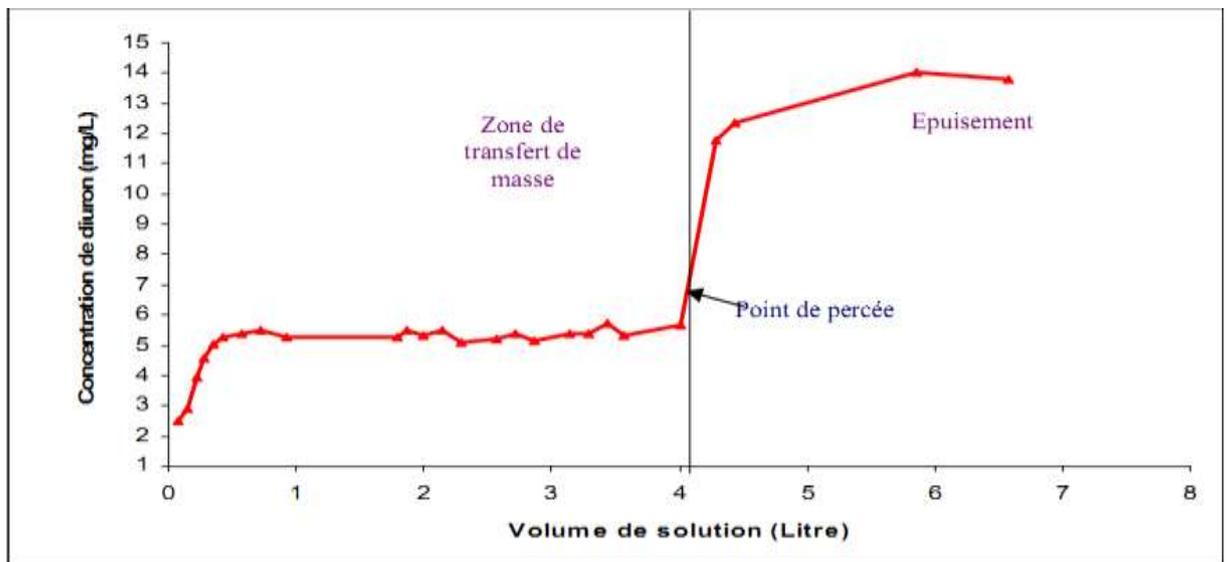


Figure 1.4 : Courbe de percée du charbon actif (NORIT 830) sur le diuron (20 mg/L)

Lorsque plusieurs espèces sont en compétition, les effets de compétition s'expriment par une désorption des espèces défavorisées en faveur de l'espèce adsorbée préférentiellement : la concentration relative C_{sortie}/C_0 de certaines espèces peut alors dépasser 1. Ce comportement a été observé par Lillo-Ródenas et al. [25] pour l'adsorption sur charbon d'un mélange de benzène et de toluène dans de l'hélium (Figure.1.4). Au début, les deux composés s'adsorbent, puis au fur et à mesure que le charbon se sature, le benzène est déplacé par le toluène.

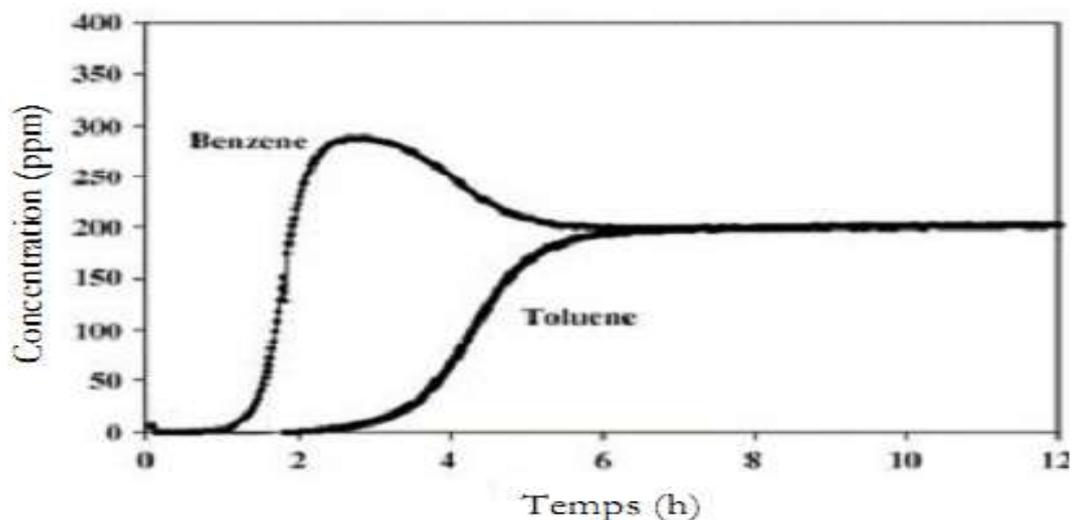


Figure 1.5 : Courbes de perçage sur charbon d'un mélange benzène – toluène [25].

1.6.2 Modélisation d'adsorption en réacteur continu.

1.6.2.1 Modèle d'adsorption de Thomas

Le succès de la conception d'une colonne d'adsorption exige la prédiction du profil de la concentration-temps. La capacité maximale d'adsorption d'un adsorbant est également nécessaire dans la conception. Le modèle a la forme suivante:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{Q_0 K_{Th}}{Q} - K_{Th} C_0 t\right)} \quad (\text{Eq1.5})$$

Où

K_{Th} : représente la constante de Thomas ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Q_0 : la capacité maximale d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

x : la quantité d'adsorbant (g bille séchées).

Q : le débit d'alimentation ($\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$).

C_0 : la concentration initiale (mg/l).

1.6.2.2 Modèle de Yoon et Nelson

Yoon et Nelson ont établi en 1984 [26] un modèle théorique afin de prévoir les courbes de percée lors de l'adsorption dynamique en phase gazeuse. Ce modèle repose sur l'hypothèse suivante : la probabilité d'adsorption des molécules d'adsorbat sera affectée avec l'encombrement de l'adsorbant.

Dans le cas de l'adsorption dans un système monocomposé simple, l'équation du modèle de Yoon et Nelson s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{c}{c_0 - c} = \exp(K_{YN} t - \tau K_{YN}) \quad (\text{Eq1.6})$$

où

K_{YN} : représente la constante de réaction et τ : le temps auquel 50% du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie de colonne (h).

1.7 ENCAPSULATION

1.7.1 Historique de l'encapsulation

C'est en 1931 que deux chimistes (Bungenburg de Jong et Kaas,) découvrirent la Coacervation, un phénomène physique permettant de réaliser des systèmes colloïdaux. Ceux-ci ont permis d'effectuer les premiers essais d'encapsulation. Le développement de cette technique de l'échelle du laboratoire à la production industrielle aura duré une vingtaine d'années. Durant cette époque, la technologie a été constamment améliorée, modifiée et adaptée. L'encapsulation devint alors un domaine dans lequel les connaissances scientifiques s'accumulèrent à l'image du nombre croissant d'articles scientifiques et de brevets publiés dans ce domaine [27]. Il existe à ce jour une très grande variété de méthodes d'encapsulation [28].

1.7.2 Définition

L'encapsulation se définit comme étant une technologie qui vise à piéger un composé ou un système au sein d'un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structure et sa fonctionnalisation [28].

L'encapsulation comprend un ensemble de structures solides obtenues par séchage, agglomération ou enrobage de particules solides [29].

1.7.3 Alginate de sodium :

1.7.3.1 Composition chimique

La structure chimique des alginates est voisine de celle de l'acide pectique des végétaux supérieurs. Les alginates sont des **polysaccharides linéaires**, anioniques, constitués des sels de deux acides uroniques dérivant du mannose: l'acide D-mannuronique et son épimère l'acide L-guluronique. Dans cette partie, nous nous attarderons sur la nature chimique de l'acide alginique dont dérivent les différents alginates actuellement utilisés.

Plus précisément, l'acide alginique est, comme les autres phycocolloïdes, un polymère; ceci signifie que sa molécule est constituée d'éléments tous semblables (les monomères) reliés entre eux.

Les monomères dans le cas des alginate dérivent de la structure du mannose et sont l'acide **mannuronique** et l'acide **guluronique**.

Les figures suivantes présentent les structures chimiques du mannose, de l'acide guluronique et de l'acide mannuronique [30].

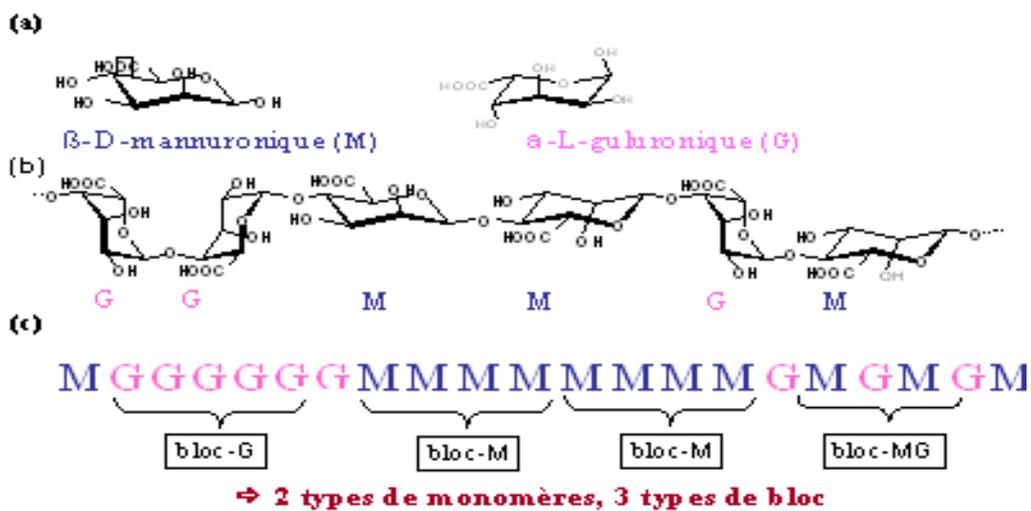


Figure 1.6 : a) monomères mannuronate M et guluronate G ; b) poly-guluronate GG et polymannuronate MM; c) exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.

Les monomères G et M de l'alginate influent sur ses propriétés physiques. Selon l'espèce d'algue cette composition peut varier.

1.7.4 Techniques de gélification

Dans la pratique, la gélification des alginate peut être effectuée selon deux technologies:

1.7.4.1 Gélification externe ou par diffusion.

Le procédé consiste à verser goutte à goutte une solution d'alginate dans une solution contenant du calcium libre. La gélification de l'alginate est immédiate à la périphérie de la

goutte. Des échanges peuvent ensuite se produire entre l'intérieur et l'extérieur de la gouttelette. Quand l'alginate joue le rôle de matrice immobilisant, on aura recours à cette technique de gélification. Par conséquent, on utilise principalement cette méthode dans la fabrication de billes, films et fibres ; ce principe est mis à profit pour réaliser des encapsulations d'enzymes ou bactéries [31].

L'inconvénient de cette méthode est le non uniformité du produit obtenu : la concentration en alginate décroît de la surface du gel.

1.7.4.2 La gélification interne

Dans cette technique, le calcium est présent dans la masse du produit et réagit avec l'alginate suivant une cinétique contrôlée. Elle a lieu, tout comme pour la méthode précédente, à température ambiante. Pour obtenir un gel d'alginate homogène, il convient de piéger le calcium du milieu. Une fois le calcium piégé, l'alginate peut se dissoudre. Ensuite, un sel de calcium à dissolution lente libère progressivement le calcium qui peut réagir avec l'alginate pour donner un gel [32].

1.7.4.3 Gélification par refroidissement

Toutes les constitutions nécessaires à la gélification (alginate, source de calcium, séquestrant) sont mélangées à chaud. L'organisation du gel se met en place par refroidissement. Le gel n'est pas thermoréversible mais il est moins sujet à la synérèse que les gels mis en œuvre à froid [31].

1.8 GENERALITES SUR LES ARGILES

Il existe plusieurs définitions des argiles. Le terme «argile» n'a pas le même sens en mécanique des roches, en physique du sol, ou en poterie ; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique. Sous cette appellation générique se cache donc une grande variété de matériaux, dont le point commun est de posséder des minéraux argileux, qui sont eux de nature bien précise (à base de silicates) et dont la structure confère à ces matériaux des propriétés bien spécifiques quant à leur interaction avec les molécules d'eau.

Les argiles sont des composés minéraux fins. Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilos, ce dernier signifie blanc. Selon G.Millot [34], les céramistes regroupent

les matériaux selon leur comportement au chauffage [35]. Ces minéraux sont des silicates d'alumines, formés d'un empilement de feuillets, d'où leur appellation de phyllite ou d'agrégats fibreux dont la dimension moyenne est de $2\mu\text{m}$ [36]. La recherche des propriétés texturales à celles des zéolithes orienté leurs préoccupations vers l'emploi des argiles par exemple la catalyse. La présence des charges électriques sur la surface et aussi l'échange des cations interfoliaires sont les principaux éléments de l'hydratation et le gonflement.

1.8.1 Structure des argiles

Les argiles proviennent essentiellement de l'altération et de la dégradation des roches (altération physique sous l'effet des variations de température et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines). Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [37].

La cellule de base des minéraux argileux est appelée cristallite. Elle est constituée d'un feuillet et d'un interfeuillet appelé aussi espace interfoliaire. Chaque feuillet est lui même formé de la superposition de deux ou trois couches cristallisées (c'est-à-dire dans lesquelles les atomes, solides à température ordinaire, sont régulièrement distribués).

L'interfeuillet est constitué de fluide (généralement par les molécules d'eau) qui assure une liaison électrochimique entre deux feuillets. Selon la nature des substitutions isomorphiques à la surface des cristallites, il existe différents types de liaisons interfeuillets. [18].

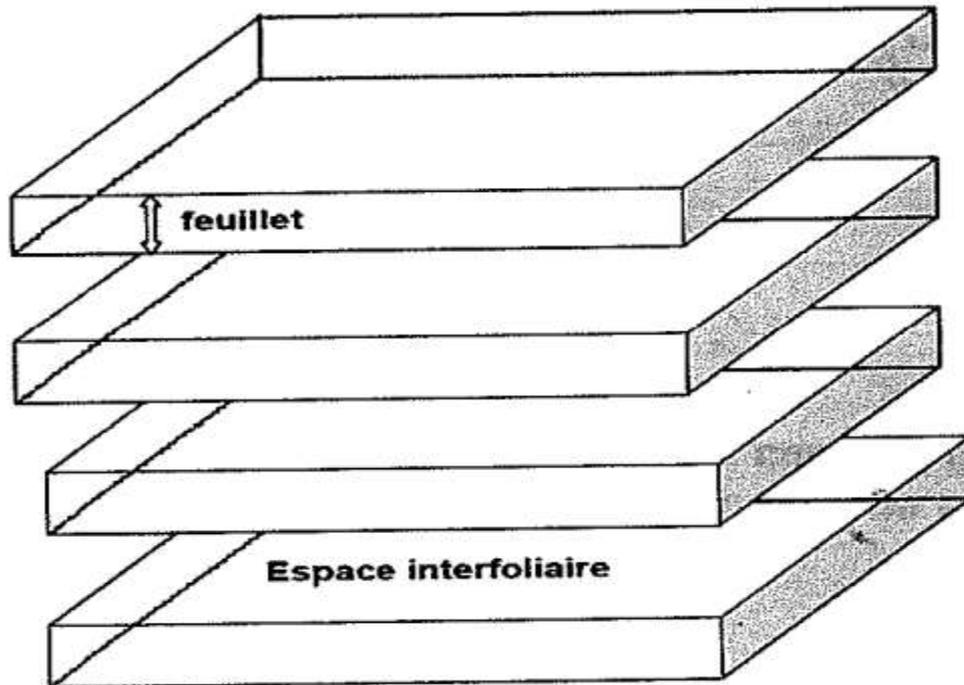


Figure 1.7: représente structure phyllosilicates .

1.8.2 Composition

Les argiles sont des aluminosilicates á structure phylliteuses bidimensionnelle [38], ou fibreuse monodimensionnelle la plupart de ces minéraux faite partie du type des phyllo silicates, donne la formule $(\text{SiO}_4 \dots \text{Al}_2\text{O}_3 \dots n\text{H}_2\text{O})$.

1.8.3 La montmorillonite

La montmorillonite fût découverte par D'amour Salve tat en 1847 dans la région de Montmorillon (vienne, France). Ces minéraux argileux sont connus avec le nom commercial «BENTONITE» qui dérive d'une roche trouvée dans le FORT BENTON dans WYOMMING (USA) en 1883 [39].

1.8.3.1 Définition

Les montmorillonites sont des minéraux voisins des micas, elle est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédriques et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique.

Formule : $\text{Si}_2 \text{O}_{10} (\text{Al}_{(2-x)}\text{R}^{++}_x) (\text{OH})_2 \text{CE}_x n\text{H}_2\text{O}$

R : cation divalent (Mg,Fe) se loge dans la couche octaédrique.

CE : cations échangeables.

x : le nombre de cations compensateurs qui varie entre 0.5 et 0.85

Les paramètres de maille dépendent par ailleurs de la nature des cations octaédriques :

a= 5.18Å b= 8.95Å

Les feuillets sont suffisamment étalés, Les angles de caractéristiques à 120°.

1.8.3.2 Structure de la montmorillonite

A cause de sa structure a fait l'objet de plusieurs hypothèses dont le plus utilisée est de HOFFMAN [40], MARCHALL [41], HENDRICKS [42], d'après ces hypothèses la montmorillonite est constitué d'un plan de cation Al^{3+} comprise entre deux plans de cation Si^{4+} , le cation Al^{3+} se situant dans un octaèdre formé de 4 atomes d'oxygène et de 2 groupement hydroxyles et le cation Si^{4+} liée dans un tétraèdre formé de 4 atomes d'oxygènes.

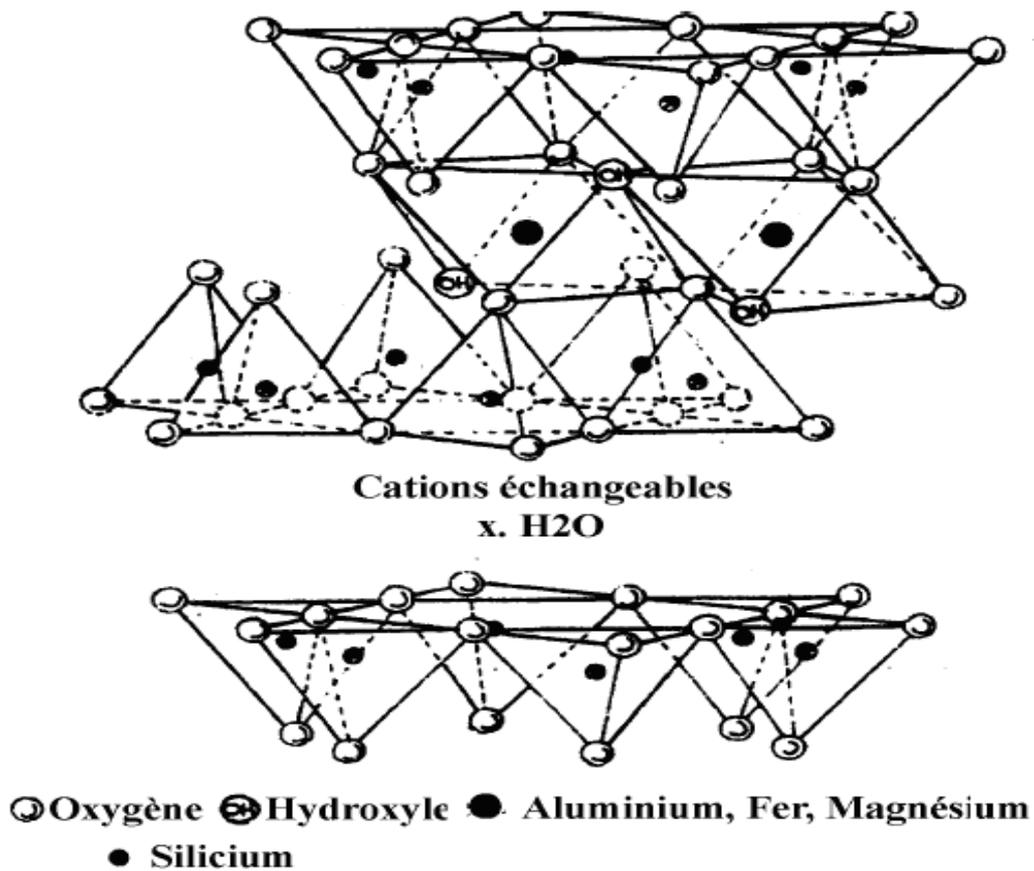


Figure 1.8: Structure de la montmorillonite (*Grim, 1968*)

1.8.4 Argiles pontées

1.8.4.1 Généralités

Les argiles modifiées ont fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques dans le seul but d'améliorer leurs méthodes de synthèse. Globalement, les argiles modifiées peuvent être préparées par deux différentes méthodes chimiques à savoir : intercalation et pontage et activation chimique [43].

1.8.4.2 Intercalation et pontage

L'intercalation est définie comme étant l'insertion de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans la région intercalaire d'un minéral argileux. La séparation entre les feuillets (espace interfoliaire) peut être maintenue stable et dépend du type et des conditions de l'intercalation.

Les polycations métalliques les plus fréquemment utilisés comme agents intercalants des argiles sont des hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que les ions des éléments Al, Ti, Cr et Fe [44-45].

Cette nouvelle classe de matériaux bidimensionnels (inorgano-argileux) qui se caractérise par des stabilités thermiques élevées, des surfaces microporeuses développées et de fortes acidités a connu, ces dernières années, une très large application dans plusieurs domaines comme la séparation, la catalyse hétérogène et l'adsorption des micropolluants inorganiques (métaux en particulier).

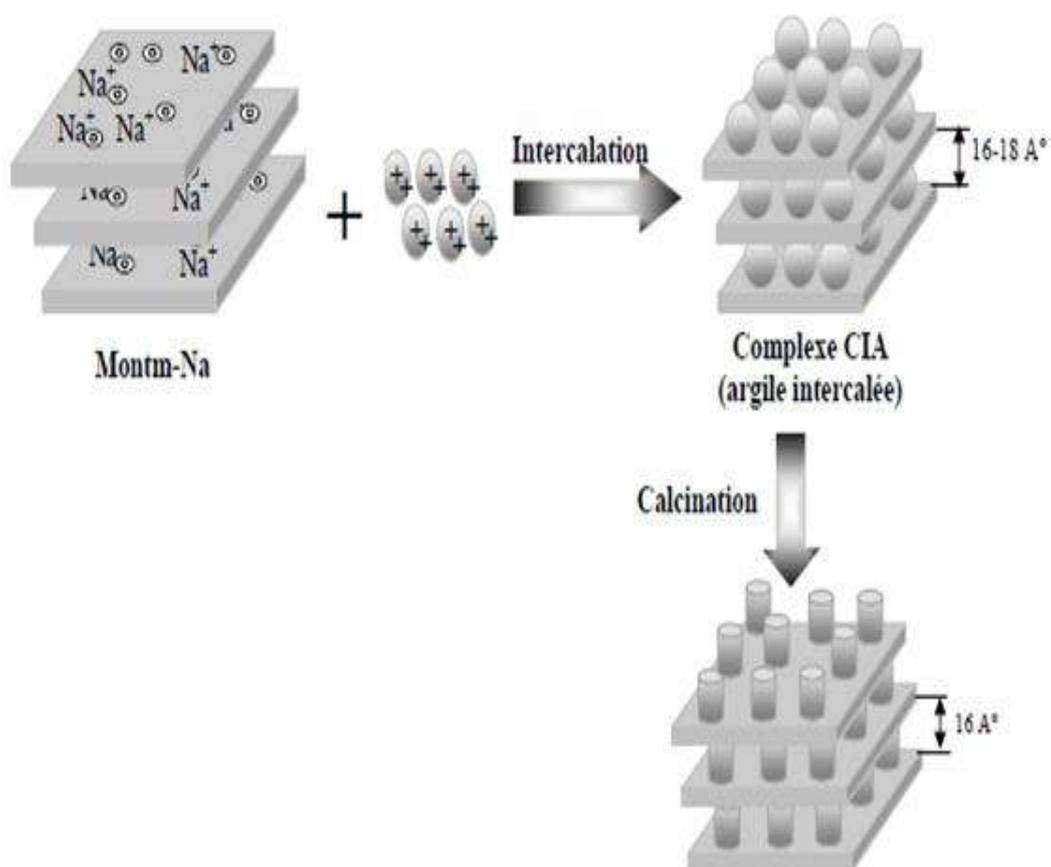


Figure 1.9 Méthode de préparation des argiles pontées [46].

1.8.4.3 Activation

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique et/ou chimique. Dans une activation chimique, on utilise généralement le carbonate de sodium ou des acides forts, tel que l'acide sulfurique.

Ce type d'activation génère des effluents toxiques non valorisables et nécessite d'énormes quantités d'eau pour le lavage des argiles activées. L'activation acide des argiles suivie d'un traitement thermique induit généralement des modifications dans les propriétés de surface de minéraux argileux ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption de ces matériaux [47-48].

Dans ce même contexte, Christidis et al. [49] ont rapporté que le traitement de la bentonite avec l'acide chlorhydrique crée de nouveaux pores à la surface et provoque une augmentation de la surface spécifique de ces argiles d'environ cinq fois.

1.8.4.4 Les caractéristiques du pontage

Les caractéristiques recherchées lors du pontage d'une argile par des polymères cationiques peuvent se résumer comme suit :

- 1- Un écartement des feuillets thermiquement stable cet écartement reste lié à la nature des piliers ;
- 2- Une surface totale accessible développée par le pontage supérieur à celle de l'argile initiale ;
- 3- Une porosité totale qui augmente la microporosité sera liée au nombre de piliers (ou densité de piliers) qui ne doit pas être trop élevée ;
- 4- En fin une acidité développée par ces matériaux pontées, qui peut être de force et de nature différents acidité de BRONSTED, et acidité de LEWIS [50].

CHAPITRE 2

Matériels et Méthodes Expérimentales

2.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous exposons la nature et les propriétés des matériaux et des réactifs utilisés, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques propre à la technique d'élimination des colorants : adsorption sur des billes poreuses à base de montmorillonite pontée en fer.

2.2 PREPARATION DE L'ADSORBANT

L'adsorbant utilisé dans notre travail est composé de l'argile pontée, alginate de sodium, PVA sous forme des billes gélifiées.

La montmorillonite utilisée dans notre mémoire est obtenue par la méthode de purification donnée par [46]

2.2.1 Procédure de préparation des complexes inorgano montmorillonites pontés au fer (CIMP-Fe)

Dans cette partie de nos expérimentations, nous avons synthétisé d'abord une solution pontante à base de fer (Fe (III)), symbolisée par PCBF.

2.2.1.1 Préparation de la solution pontante

La préparation de solution intercalant à base de Fer (PCBF) (solution pontante), fournissant des polycations hydroferrique $Fe_x(OH)_y$ est réalisée selon des conditions opératoires suivantes déjà optimisées antérieurement dans plusieurs travaux (Khalaf et al ; Bouras et al. [46]).

La solution pontante à base de fer (PCBF) est préparée, en titrant 116.2 ml d'une solution de nitrate ferrique ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 0,43M par 133.3 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,75 M à l'aide d'une pompe péristaltique sous agitation [Bouras et al. (2007)]. La solution polychlorure obtenue à base de fer est symbolisée par PCBF. Cette solution est gardée à l'obscurité pour maturation durant 10 jours.

Les paramètres optimums utilisés dans la préparation de cette solution PCBF sont :

- Concentration finale $[Fe]_f = 0,2M$;
- Rapport molaire OH/Fe = 2 ;
- Temps de vieillissement : 10 jours.

Le pontage de la montmorillonite est réalisée par l'ajout goutte à goutte, à l'aide d'une pompe péristaltique, de la solution pontante PCBF sur une suspension de montm-Na sous agitation permanente. Après floculation, le produit argileux pontée noté : montm-Fe_xOH_y est séché à 40°C, puis protégé dans un flacon fermé. Les conditions opératoires adaptées dans cette préparation sont présentées comme suit :

- Concentration de la suspension montmorillonite = 0,5% (m/m),
- Rapport Fe/ montm-Na = 5 mmol.g⁻¹.

2.2.2 Préparation des billes gélifiées poreuses

2.2.2.1 Protocole expérimental de la préparation des billes gélifiées poreuses

Le PVA (polyvinyle alcool) utilisé possède les propriétés suivantes donnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2.1: Les valeurs approximatives de quelques propriétés physiques de PVA.

Propriétés de PVA	Valeurs approximatives
Masse volumique	1.19-1.31 g/cm ³
Taux de cristallinité	60%
Température de transition vitreuse	Situe vers 85°C
Température de fusion	260°C
Température de dégradation	150°C
Formule brute	C ₂ H ₂ O (isomères)
Masse molaire	44,0526 g.mol ⁻¹

(C 54,53% - H 9,15% - O 36,32%)	
Solubilité dans l'eau	Bonne

Le protocole de préparation des billes gélifiées poreuses peut être divisé en quatre étapes :

Etape 1 : Pour la préparation des billes gélifiées à base de montmorillonite pontée en fer - alginate, une masse de (1.3g) d'alginate de sodium est ajoutée à 50 mL d'eau distillée. Cette suspension est agitée jusqu'à l'homogénéisation. Par la suite, deux grammes d'argile pontée au fer en poudre sont alors ajoutés lentement dans la suspension qui est maintenue sous agitation rapide. Ensuite, 0.25g de carbonate de calcium (CaCO_3) sont ajoutés à la solution précédente en laissant cette solution sous agitation rapide pendant 30 min afin d'assurer l'homogénéisation.

Etape 2 : Dans un autre bécher nous mettons 0.25g de polyvinyl alcool (PVA) dans 50 mL d'eau distillée. La solution obtenue est chauffée à une température de 80°C , sous agitation magnétique durant 1 heure, puis est laissée refroidir à température ambiante (25°C).

Etape 3 : Les deux solutions ainsi préparées sont mélangées comme suit :

A la solution d'alginate, argile pontée en fer et CaCO_3 , nous avons versé la solution de PVA doucement c.à.d. goutte à goutte. Le mélange final obtenu est gardé sous faible agitation magnétique jusqu'à homogénéisation.

Etape 4 : Pour former les billes gélifiées humides, le mélange montmorillonites-fer /alginate/ CaCO_3 et PVA est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain contenant du chlorure de calcium (0.1 M), (100mL) et l'acide borique (6 %), (100mL) (Figure 2.1). Après 24h de contact, la solution de chlorure de calcium (0.1 M), (100mL) et l'acide borique (6 %), (100mL) a été remplacé par le HCl à 1M pendant 18h, cette étape rendre les billes gélifiées ainsi formées poreuses.

Après 18H, les billes obtenues sous formes sphériques sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de HCl.

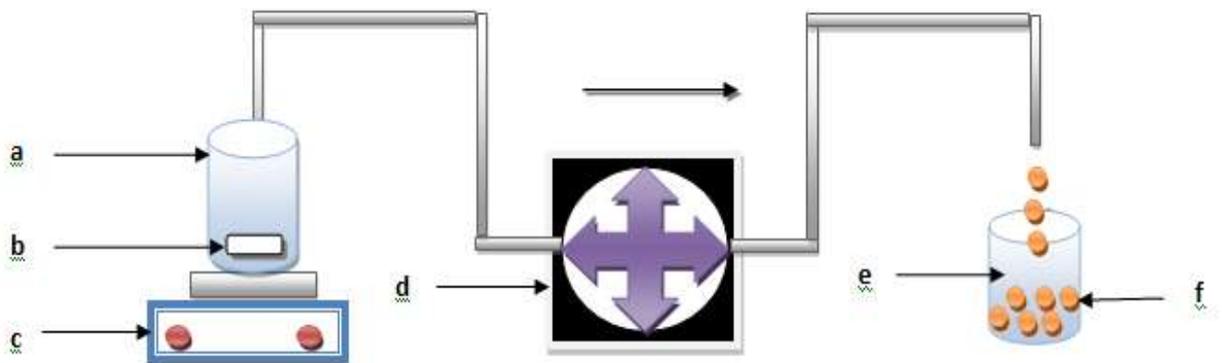


Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées.

Avec :

- (a) : Mélange de (M-Fe/ CaCO_3 / PVA).
- (b) : Barreau magnétique.
- (c) : Agitateur magnétique.
- (d) : Pompe péristaltique.
- (e) : Solution de (CaCl_2 et acide borique).
- (f) : Billes gélifiées.

2.3 METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Les billes gélifiées à base d'argile pontée au fer utilisé ont été caractérisées par des observations au microscope à balayage électronique pour apprécier la morphologie extérieure des billes. De plus, la détermination du pH au point de charge nulle (pHpzc) qui est un paramètre très important dans les phénomènes d'adsorption, sur tout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Ainsi l'utilisation de l'infrarouge à transformée de Fourier l'IRTF est également une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des billes. Encore, l'analyse minéralogique s'effectue généralement grâce à la diffraction des rayons X (DRX), pour identifier les phases minérales qui la constituent.

Nous avons effectué aussi la mesure de la densité, de la porosité et le taux d'humidité des billes préparées.

2.3.1 Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de la morphologie et la structure de la surface des billes gélifiées ont été réalisées avec une microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) de type Quanta Training- X 50 Series. La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon.

Fondé sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [51].

2.3.2 Analyse IRTF

L'analyse IR/TF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) est également une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des billes gélifiées. Les billes gélifiées préparées ont été analysées spécifiquement par la spectroscopie IRTF afin de localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque matériau adsorbant de base. Les analyses par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque (JASKO, série : FTIR-4100) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons ont été séchés à 105 °C pendant 48 heures puis broyés finement et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure (rapport KBr/billes séchées de 1-2 % en poids).

2.3.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour la caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X, les billes sont séchées à température ambiante et humidité ambiantes, broyées dans un mortier. Les diffractogrammes ont été obtenus à partir de poudres désorientées (placés directement sous forme de poudre dans un porte-échantillon classique).

L'analyse des billes gélifiées séchées par diffraction des rayons X a été réalisée avec un appareil de type « Bruker D8 Advance » équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) au laboratoire. L'enregistrement des spectres est effectué à une vitesse de (1 degré/seconde), la plage 2θ balayée de 2θ à 10° .

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

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981). Les titrages ont été réalisés à l'aide d'acide nitrique HNO_3 et d'hydroxyde de sodium NaOH 0,01M dans une solution de (0,01g de l'adsorbant dans 100mL d'eau distillée). Les dosages acido-basiques ont été réalisés à l'aide de burettes graduées. Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q :

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

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

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

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

m : prise d'essai en g.L^{-1}

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

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

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

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH (Davranche et al. 2003) [46].

Les concentrations de $[\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ont été déterminées comme suit:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{OH}^-] * [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \longrightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

2.3.5 Mesure de la Densité

En se basant sur la méthode gravimétrique, la détermination de la densité (ρ) des billes gélifiées a été réalisée comme suit :

- verser les billes sur un Buchner puis les déposer sur un papier filtre.
- Peser 2g de billes gélifiées.
- Peser une fiole de 20g vide, puis noter sa masse : m_1 .
- Remplir la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge Jorge.
- Peser la fiole, puis noter sa masse : m_2 .
- Mettre les 2g de billes gélifiées dans la fiole.
- Peser la fiole, puis noter sa masse : m_3 .
- Ajuster la fiole jusqu'au trait de jauge.
- Peser la fiole, puis noter sa masse : m_4 .

La densité est calculée par la formule suivante :

$$\rho = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_4} * \frac{M_2 - M_1}{V}$$

ou

ρ : La densité de bille gélifiée.

V : volume de la fiole (20ml).

M_1 : la masse de la fiole jaugée vide en g.

M_2 : la masse de la fiole remplie d'eau jusqu'au le trie de jaugée en g.

M_3 : la masse de la fiole qu'on ajoute les billes gélifiées poreuses en g.

M_4 : la masse de la fiole d'après éliminée la quantité d'eau qui dépassé le trie de jaugée en g.

2.3.6 Mesure de la porosité

La mesure de la porosité (ϵ) des billes gélifiées a été réalisée en réalisant les étapes suivantes :

- Peser une éprouvette de 10 ml vide et noter sa masse m_0 .

- Remplir l'éprouvette avec les billes gélifiées jusqu'à une graduation donnée. Noter le volume apparent v_a .
- Peser de nouveau l'éprouvette contenant les billes et noter la masse m_1 .
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'à la saturation. On lira le volume v_b . (les billes + l'eau dans les pores + l'eau surnageante)
- Peser à nouveau l'éprouvette contenant les billes et noter m_2 .

La porosité est calculée par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{v_b} * [(m_1 - m_2) - (v_0 - v_a)]$$

Avec :

ε : la porosité de la billes gélifiées.

m_1 : la masse de l'éprouvette contenant les billes gélifiées.

m_2 : la masse de l'éprouvette contenant les billes gélifiées et l'eau distillée.

v_b : le volume des billes gélifiées et l'eau distillée.

v_a : le volume des billes gélifiées.

2.3.7 Teneur en eau

Des échantillons de billes d'argile pontée - alginates humides sont pesés et mis dans l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention de masses constantes. La teneur en eau est calculée par la formule suivante :

$$x\% = \frac{(m_0 - m_f)}{m_0} * 100$$

m_0 : la masse initiale des billes humides en g.

m_f : la masse finale des billes séchée en g.

2.4 APPLICATION A L'ADSORPTION

Dans cette partie de notre mémoire nous avons réalisé d'abord étudié l'adsorption de chacun de colorant seul afin d'examiner son comportement seul (adsorption en système monocomposé seul) ensuite nous avons passé au mélange binaires de deux colorants en réalisant l'adsorption compétitive en réacteur discontinue. Une troisième partie sur l'adsorption en réacteur continu a été réalisé aussi (adsorption en lit fixe).

2.4.1 Choix des polluants

Dans le but d'examiner et d'étudier la capacité et l'affinité que possède les billes gélifiées a base d'argile pontée au fer dans l'adsorption des micropolluants organiques, en régime statique (adsorption en système monocomposé simple et en système multicomposé) , en régime continu en lit fixe (adsorption dynamique), nous avons choisi deux colorants commerciaux hydrosolubles largement utilisés dans les industries de textile et de la tannerie. Ces produits sont le vert malachite (VM) et le Rhodamine B (RhB).

2.4.2 Caractéristiques des adsorbats étudiés

2.4.2.1 Vert de malachite (VM)

Le vert malachite est un produit chimique toxique essentiellement réputé pour ses qualités de colorant bleu-vert. Du point de vue application il a été utilisé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson [52]. La formule semi-développée de VM est la suivante :

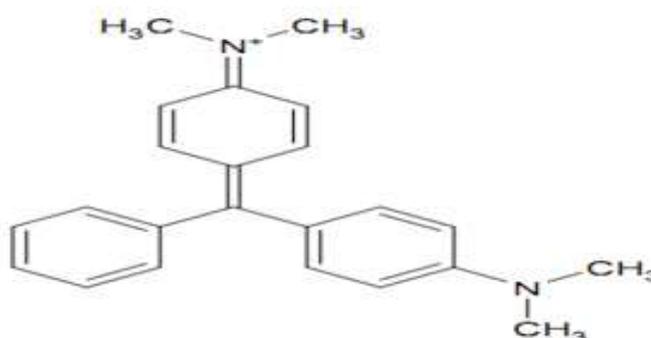


Figure 2.2 : Structure de vert malachite.

2.4.2.2 Rhodamine B (RhB)

L'un des plus importants colorants xanthéniques dont est largement utilisé dans les textiles et les produits alimentaires. Il est nocif en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires. A été prouvé expérimentalement par plusieurs auteurs cités par [53] la haute toxicité du RhB envers les êtres humains et les animaux et également sa cancérogénicité et sa neurotoxicité.

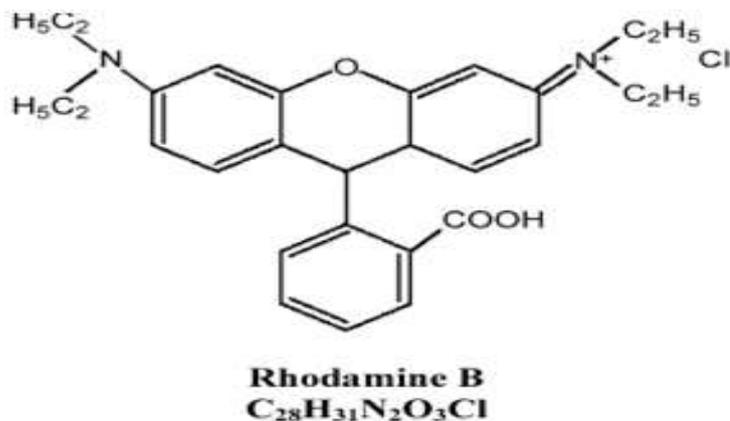


Figure 2.3 : structure du Rhodamine B (RhB)

Le Tableau 2.2 présente les différentes propriétés physico-chimiques des adsorbats utilisés.

Tableau 2.2: propriétés physico-chimiques des colorants utilisés.

Adsorbats	Masse molaire (g.mole ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	pKa	S (g.L ⁻¹)	Co (mg.L ⁻¹)
Rhodamine B (RhB)	479	553	6.41	50	100
Vert malachite (VM)	420	618	10	110	100

2.4.3 Méthodes de dosage

La détermination des concentrations des deux micropolluants organiques (VM et RhB) est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible.

➤ Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance

chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière [54].

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

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

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

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

Où

ϵ_λ : coefficient d'extinction du chromophore ($\epsilon = f(\lambda)$) ;

l : longueur de l'échantillon en cm ;

C : concentration molaire de la solution.

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

2.5 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX D'ADSORPTION

2.5.1 Adsorption en réacteur discontinu dans un système monocomposé simple

2.5.1.1 Cinétique d'adsorption

Le but de cette étude consiste à déterminer le temps de pseudo-équilibre de l'adsorption des micropolluants (VM et RhB) sur les billes gélifiées. Les essais d'adsorption ont été réalisés à une température ambiante, à l'aide d'un secoueur de type EDMUND BUHLER GMBH sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 mL (Figure 2-18).



Figure 2.4: photo du secoueur utilisé.

Pour chaque soluté, nous avons traité des volumes de solution identiques (100 ml) et de concentrations en micropolluant égales à 5 mg.l^{-1} avec des masses de 0,1 g d'adsorbant.

A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées.

2.5.1.2 Isotherme d'adsorption

Les expériences sont réalisées en réacteur fermé dans une série de flacons de contenance de 250 mL. L'opération consiste à mélanger des masses d'adsorbant allant de 10 à 100 mg avec les mêmes volumes d'adsorbat (100 mL). Les expériences ont été effectuées à une concentration initiale fixe (5 mg.l^{-1}) et à un pH de milieu.

L'étude a été effectuée à température ambiante pendant un temps de contact 24 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 (pour VM et RhB).

Les concentrations résiduelles de chaque adsorbant étudié à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage.

2.5.1.3 Adsorption compétitive en mélanges binaires

La procédure utilisée dans le tracé des cinétiques d'adsorption en systèmes multicomposés est la même que celle utilisée dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples. Ainsi donc pour les différents mélanges binaires, nous avons choisi d'étudier le couple d'adsorbant suivant : (VM/RhB). Dans l'expérimentation, nous avons utilisé les mêmes rapports $r = \text{adsorbant/co-adsorbant}$ suivants : 1/9, 3/7, 1, 7/3, 9/1.

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'adsorption compétitive des deux colorants sont regroupées dans le Tableau 2. 3 suivant :

Tableau 2.3: Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption compétitive des deux colorants.

Rapport molaire $r = (VM / RhB)$	1/9	3/7	1	7/3	9/1
Ph pH	4.46	6.33	5.7	5.3	4.89
Temps d'équilibre (heures)	8	8	8	8	8
Température (°C)	25 ±1	25 ±1	25 ±1	25 ±1	25 ±1

2.5.1.4 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 le couple d'adsorbant suivant : (VM / RhB). Avec les différents rapports ($r = 1/9, 3/7, 1, 7/3, 9/1$), en

fixant la concentration de l'un des éléments du couple, et en étudiant l'effet de l'ajout de l'autre.

2.5.1.5 Calcul des quantités adsorbées

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

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Eq 2.3})$$

Où les paramètres suivants représentent:

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

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

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

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

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

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

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

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

$$C_{Rh B} = \frac{\epsilon_{GM2}d_{\lambda1} - \epsilon_{GM1}d_{\lambda2}}{\epsilon_{Rh B1}\epsilon_{GM2} - \epsilon_{Rh B2}\epsilon_{GM1}} \quad (\text{Eq 2.4})$$

$$C_{VM} = \frac{\epsilon_{Rh B1}d_{\lambda2} - \epsilon_{Rh B2}d_{\lambda1}}{\epsilon_{Rh B1}\epsilon_{GM2} - \epsilon_{Rh B2}\epsilon_{GM1}} \quad (\text{Eq.2.5})$$

Où

(ϵ_{RhB1} , ϵ_{VM1}) et (ϵ_{RhB2} , ϵ_{VM2}) représentent respectivement les constantes d'absorptivité de RhB ($\lambda_{max} = 553 \text{ nm}$) et du VM ($\lambda_{max} = 618 \text{ nm}$).

Les différentes valeurs des constantes d'absorptivité sont regroupées dans le Tableau 2.4 suivant :

Tableau 2.4: Constantes d'absorptivité (ϵ) des deux colorants utilisés.

Colorant	$\lambda_{max}=553$	$\lambda_{max}=618$
Rhodamine B (RhB)	0,186	0,001
Vert malachite	0,033	0,1554

2.5.2 Protocole d'adsorption dynamique en lit fixe

Les expériences de l'adsorption dynamique en lit fixe sont effectuées dans une colonne (longueurs : 20 cm, diamètre interne : 2 cm) remplies avec des billes gélifiées. L'alimentation en solution colorée est réalisée par une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de 10 ml/min.

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

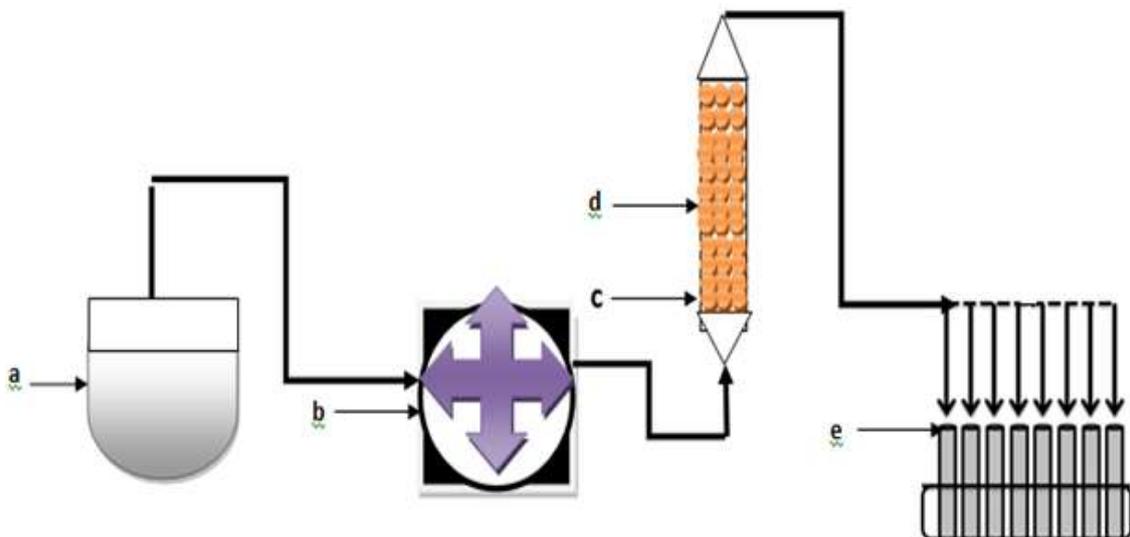


Figure 2.5: Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique sur lit fixe des colorants par les billes poreuses.

Avec :

a. Réservoir d'alimentation.

b. Pompe péristaltique.

c. Colonne

d. Lit d'adsorbant.

e. Tubes de récupération.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 INTRODUCTION

Les billes gélifiées à base de montmorillonite pontée en fer -alginate sera utilisé dans l'adsorption vis-à-vis de certains polluants organiques. L'objectif primordial étant d'examiner et d'étudier leurs capacités d'adsorption en système seul et multicomposé en batch et sur lit fixe.

3.2 PREPARATION DES BILLES GELIFIEES POREUSES

L'image des billes préparées dans les conditions opératoires optimales sont présentés dans la Figure 3.1. Cette image montre que les billes gélifiées humides préparées sont toutes sphériques et de taille millimétrique constante. Les billes gélifiées poreuses sont de couleur rouge brique caractéristique de d'argile pontée en fer. Elles révèlent des distributions uniformes et homogènes.

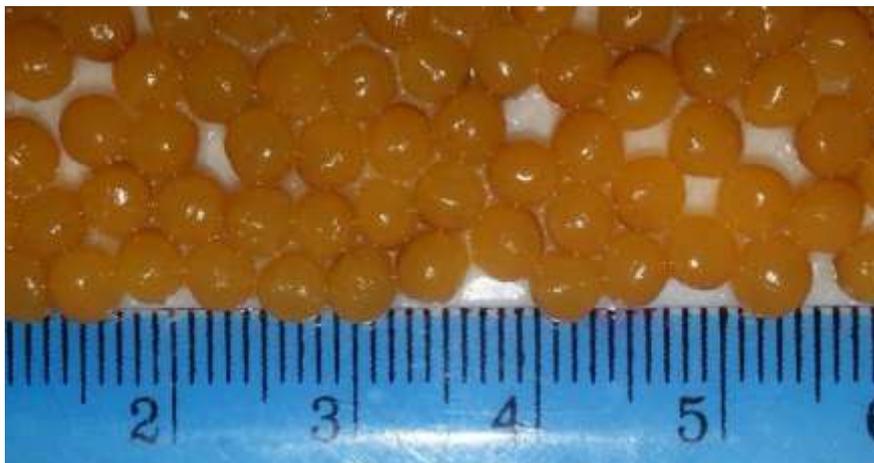


Figure 3.1 : Photo numérique des billes gélifiées humides à grossissement (X8)

3.3 CARACTERISATION DES BILLES CIME-FE/ CaCO_3 / PVA

Le tableau 3.1 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées poreuses en termes de densité, teneur en eau, la porosité et Pzc.

Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées

Echantillon	D (g/cm ³)	Porosité	Tenue en eau (%)	Pzc
Billes poreuses	1,0159	0,299	95,39	7.15

3.2.1 Propriétés acido-basiques de surface (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge nulle, correspond à la valeur de pH, pour la quelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle.

Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. A pH inférieur au pH_{pzc} la charge de surface du matériau est positive et à pH supérieur au pH_{pzc}, elle est négative. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe Q=f(pH) et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité Q (mol.g⁻¹) est nulle (Q=0).

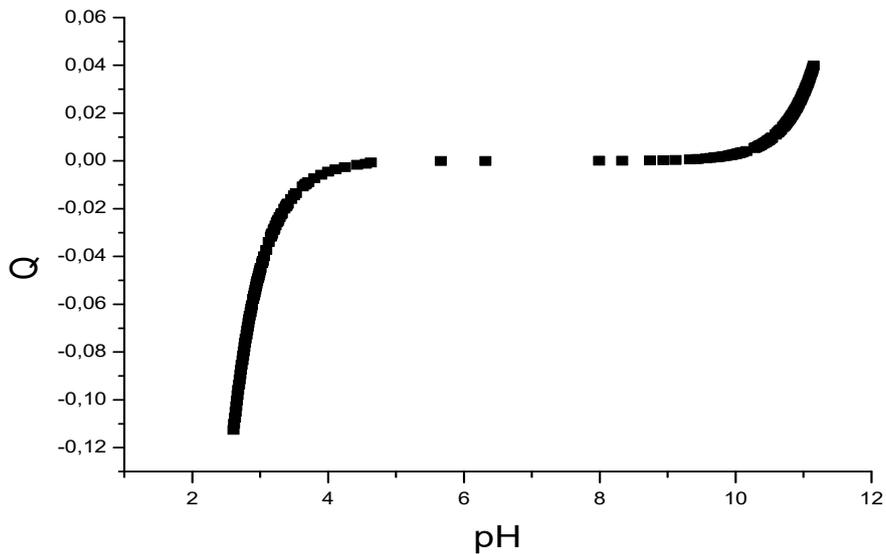


Figure 3.2 : Courbes potentiométriques des billes gélifiées poreuses.

Les résultats obtenus montrent que la valeur de pH pzc est 7,15. De plus on peut conclure que les billes possèdent une charge positive pour des pH inférieur à pH pzc trouvé.

3.2.2 Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)

Les billes gélifiées ont été séchées sous vide dans une étuve spécifique puis observées au microscope électronique à balayage à faible grossissement (X 40), (X 20), (X 10) et (5 X).

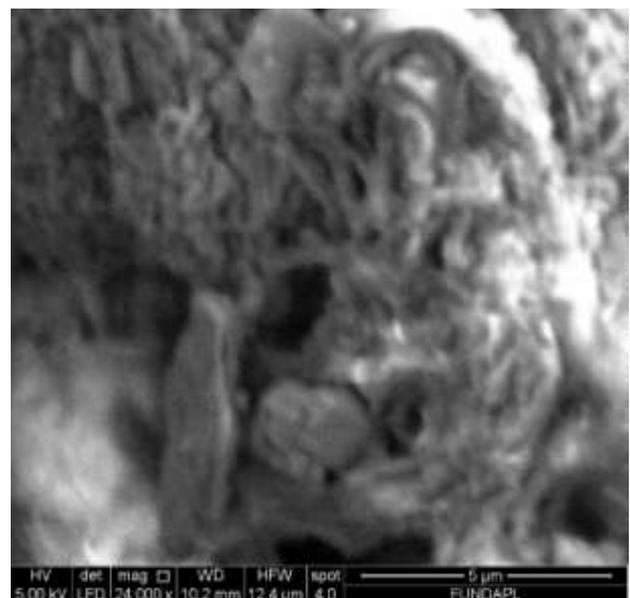
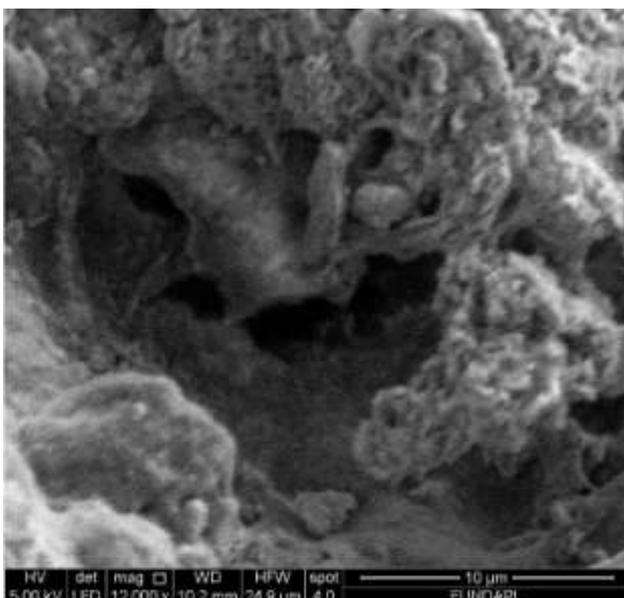
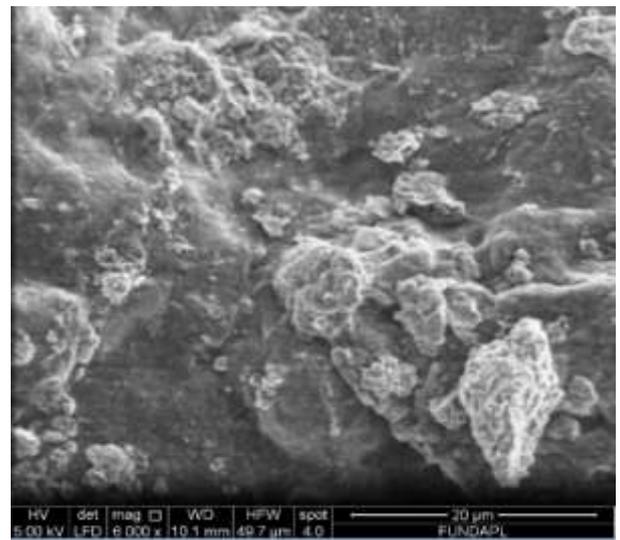
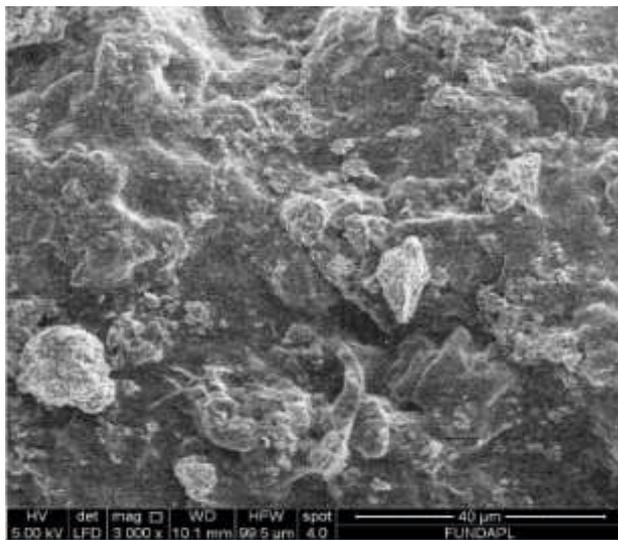


Figure 3.4 : Images de microscopie électronique à balayage

La caractérisation au MEB a été utilisée pour examiner la morphologie des supports étudiés. Les micrographies de la surface des billes gélifiées sont présentées sur la figure 3.4, les billes gélifiées semblent avoir une morphologie ordonnée, et ils ont une structure poreuse et de surfaces qui comportent de cavités.

3.2.3 Caractérisation par IRTF :

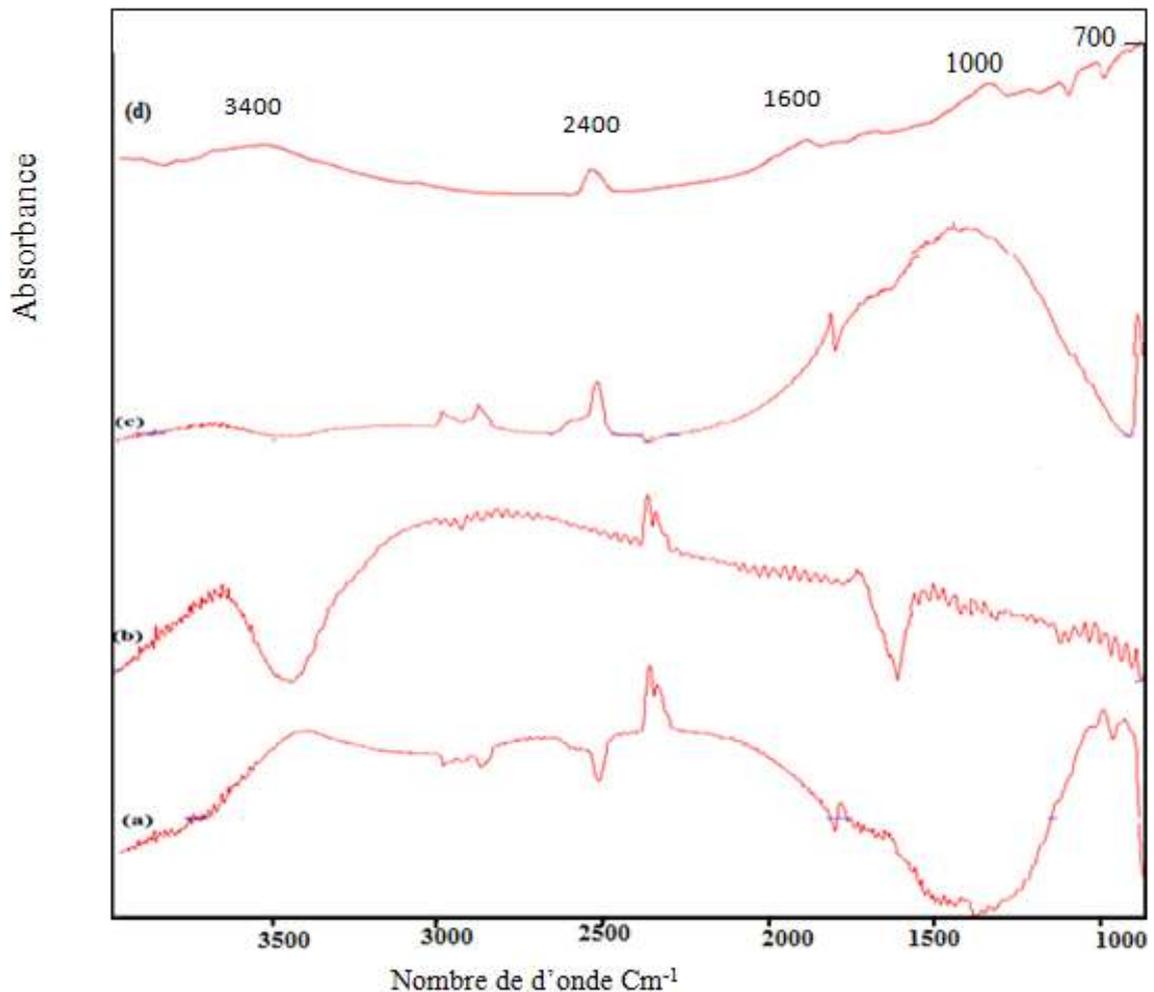


Figure 3.5 : Spectres IRTF, (a) alginate, (b) PVA, (c) CaCO₃, (d) billes gélifiées poreuses

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier des billes gélifiées à base de montmorillonite pontée en fer ainsi la poudre de PVA, AC et CaCO₃ sont présentés sur la figure 3.

- De fortes et larges bandes à 3416 (cm⁻¹) sont observées dans toutes les sphères gélifiées. Elles correspondent à la vibration de valence des groupements –OH

caractéristiques des polysaccharides naturels [55] et aux groupements OH attribué aux vibrations de déformation des molécules H_2O de la poudre montm-Fe [46].

- La bande intense localisée aux environ 2400 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison.
- La disparition de la bande d'absorption située entre 1000 et 500 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation du groupement CH_3 .
- La bande centrée vers 1615 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

3.2.4 Spectre DRX

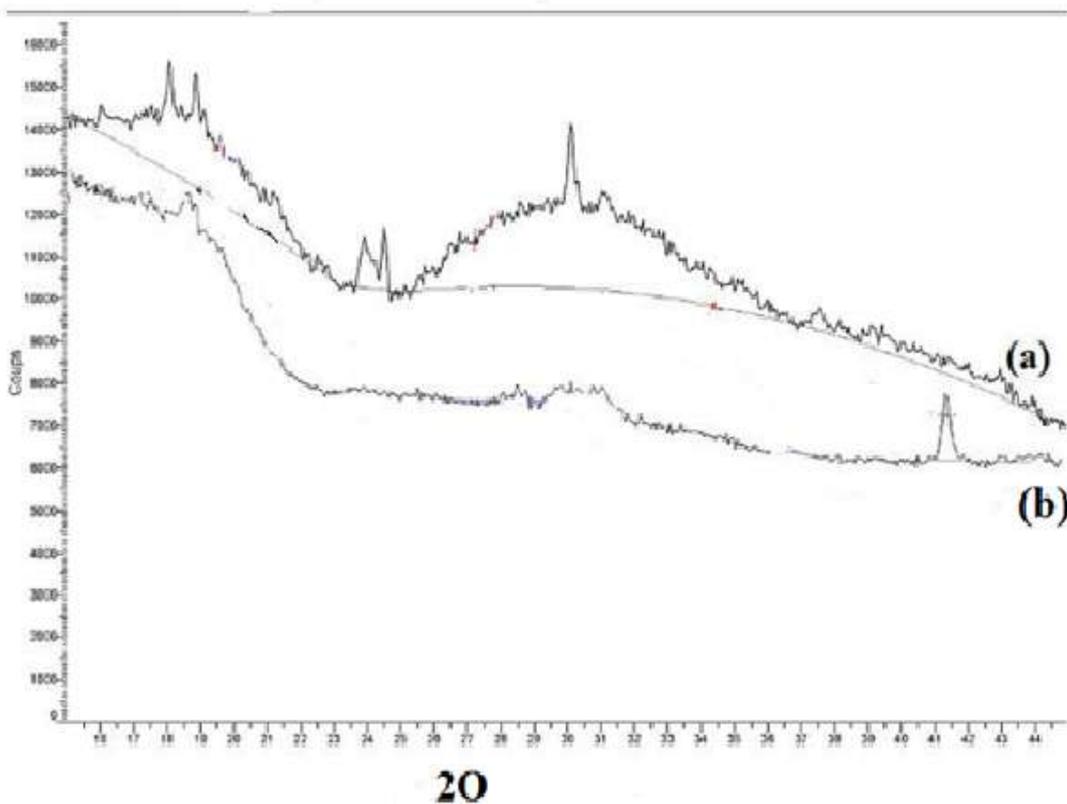


Figure 3.5: Spectres DRX. (a) : alginate de sodium (b) : billes gélifiées poreuses

La figure 3.5 montre les diffractogramme des billes à base de montmorillonite pontée en fer alginate et la poudre de PVA et $CaCO_3$.

Les diffractogrammes, des billes gélifiées poreuses et d'alginate de sodium présentés sur la Figure 3.5 révèlent la présence des minéraux argileux et de phases cristallines dans les billes gélifiées préparées à base de l'argile pontée de fer.

3.3 APPLICATION DES BILLES GELIFIEES POREUSES DANS L'ADSORPTION EN SYSTEME DISCONTINU

3.3.1 Adsorption en systèmes monocomposés simples

Dans un premier temps, des tests d'adsorption, en réacteur discontinu et en systèmes monocomposés simples seront effectués. Les résultats attendus devraient permettre de mettre en évidence le comportement des billes gélifiées envers chacun des deux micropolluants organiques (VM et RhB).

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

3.3.1.1 Cinétique d'adsorption

Dans cette étude cinétique, nous avons suivi l'évolution des quantités adsorbée en fonction du temps des deux substrats (VM et RhB) à une concentration de 5 mg.l^{-1} et au pH du milieu. Les résultats correspondants sont représentés dans la Figure 3.6 suivante :

Les résultats en système discontinu :

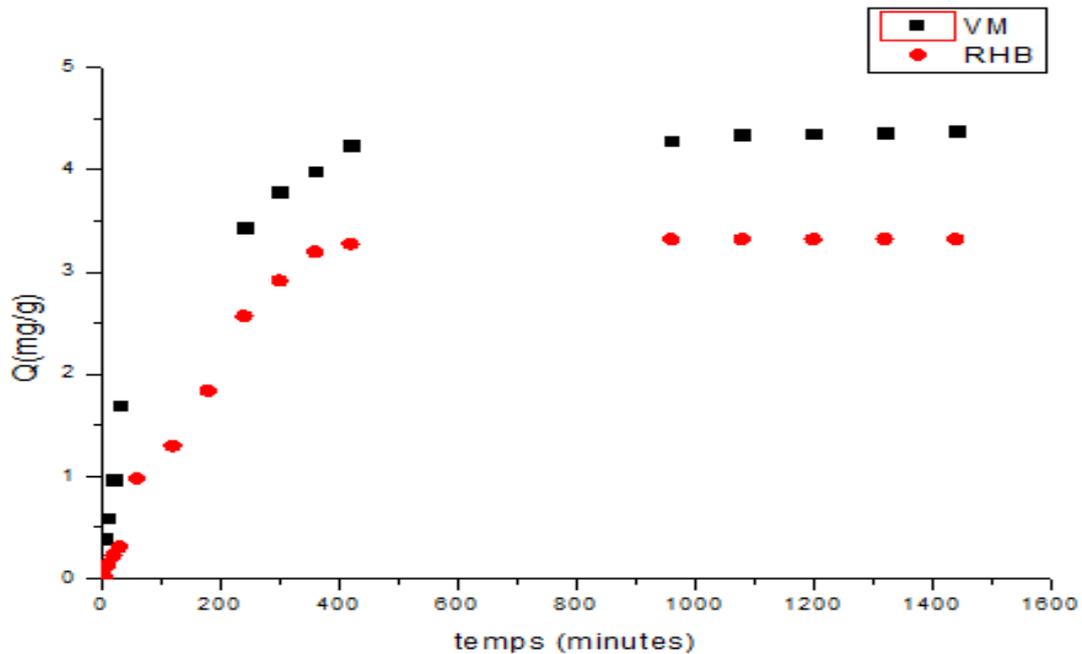


Figure 3.6: cinétiques d'adsorption des deux micropolluants (RhB, VM) sur les billes gélifiées à base d'argile pontée en fer.

Les courbes montrent une augmentation proportionnelle des quantités adsorbées en fonction du temps de contact des deux colorants (VM, RhB) sur les billes gélifiées.

A cet effet et de façon générale, on peut deviner l'allure de ces courbes en deux zones suivantes :

- La première partie des courbes révèle une adsorption rapide avec des rendements d'élimination de l'ordre (VM) 88% avec $Q = 4.37 \text{ mg/g}$ et 66 % (RhB) $Q = 3.32 \text{ mg/g}$. La fixation s'explique par les rétentions très rapides des molécules de VM et RhB qui dues à l'accessibilité facile des sites localisés à la surface des billes comme le proposent certains auteurs (Chan et al ; Pang et al).
- Dans la deuxième étape, les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à un état de pseudo-équilibre. Cette étape est plus lente à cause de la saturation des sites les plus accessibles. Dans ces conditions, la vitesse devient faible à cause de la diffusion lente des molécules de VM et RhB sur les billes gélifiées pour pouvoir atteindre d'autres sites d'adsorption insaturés.

En définitive et pour toutes les cinétiques réalisées, les temps de pseudo-équilibre sont presque identiques et varient entre 6 h et 7 h. A titre comparatif, les courbes de cinétique

de VM et RhB montre clairement que l'affinité de l'adsorbant bille gélifiées vis-à-vis de ces deux adsorbats étudiés évolue dans le sens séquentiel suivant : VM > RhB.

3.3.1.2 isothermes d'adsorption :

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

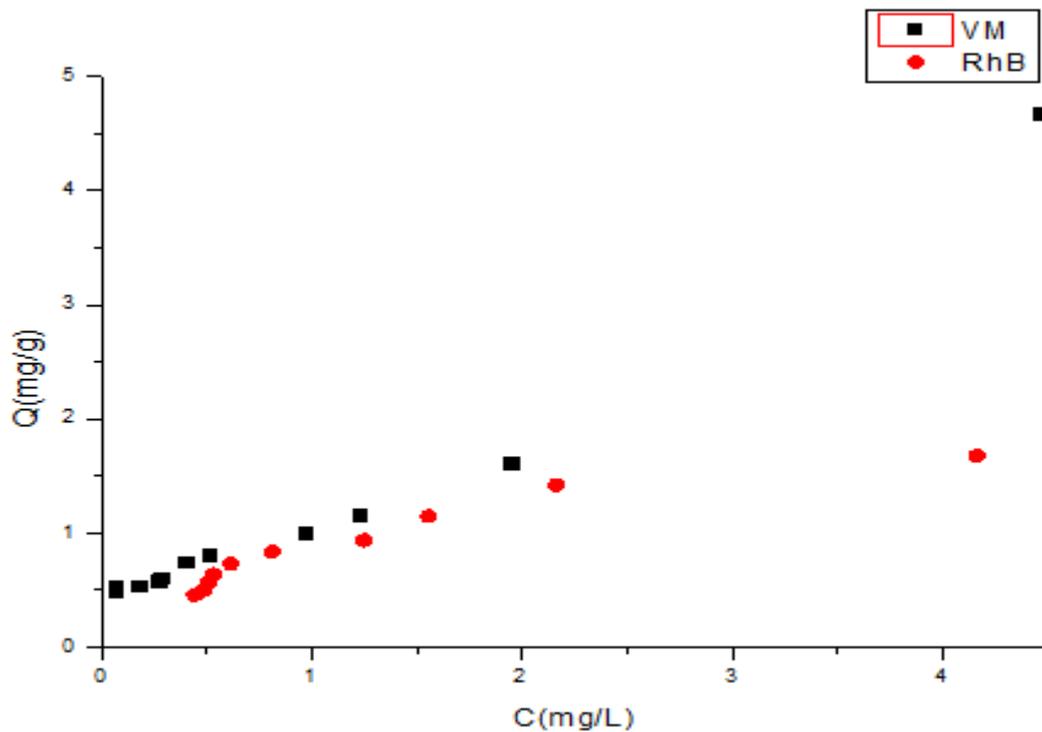


Figure 3.7 : isothermes d'adsorption des deux micropolluants en système simple ($\text{pH}_{\text{VM}} = 4.8$; $\text{pH}_{\text{RhB}} = 5$)

A la lumière de courbes présentées dans la figure 3.7, il apparaît clairement que les isothermes d'adsorption sont de types S pour VM et RhB selon la classification de GILES [10].

A titre comparatif, les courbes de l'isothermes de VM et RhB montre que le VM s'adsorbe mieux sur les billes gélifiées par rapport au RhB. cela est peut être expliqué par la différence au niveau des structures moléculaires, solubilités et polarités. Les quantités

adsorbées à l'équilibre du VM sont supérieures à celle du RhB et cela est peut être expliqué par les mécanismes suivants :

- pour le vert malachite (VM)

L'augmentation des quantités adsorbées dépend des propriétés de la surface d'adsorbant et la structure du colorant qui prend une forme cationique dans pH égale à 4.8 (pH du milieu inférieur de pKa de VM). Les études réalisées par plusieurs auteurs (Y. Önal et al. [56], B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary [57]) indiquent que la protonation de VM se produit dans un milieu acide et avec l'augmentation du pH du milieu le VM devient de plus en plus déprotoné.

A pH ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), c'est la charge positive qui domine la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, il pourrait y exister des interactions électrostatiques répulsives entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et celles positives du colorant. Plus d'autre interaction de type donneur – accepteur d'électro entre la charge positive des doubles libres. Le VM devient de plus en plus déprotoné en milieu acide et en parallèle le nombre des sites de l'adsorbant chargés positivement continue à diminuer tandis que le nombre des sites chargés négativement augmente favorisant la rétention des ions cationiques de VM.

- Pour le rhodamine B

D'après plusieurs auteurs (Y. Guo et al. [58], Li Li et al. [59], J. Anandkumar, B. Mandal [60]) le RhB peut se trouver sous deux formes dans une solution aqueuse selon l'évolution du PH.

- $\text{PH} < 4$: 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 qui permet d'accéder facilement dans la structure des pores des billes gélifiées.

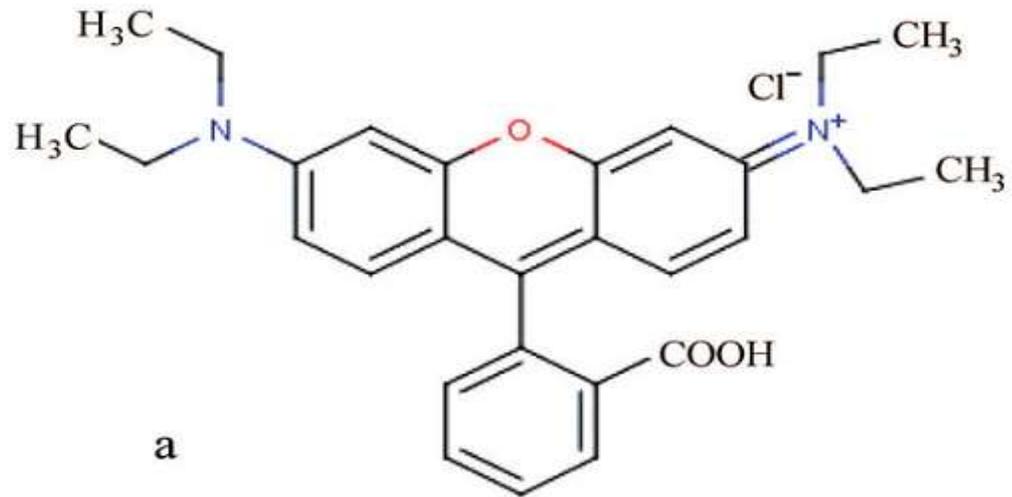


Figure 3.9 : la structure chimique de RhB (forme cationique).

- $\text{pH} > 4$: A des valeurs supérieures à 4, la molécule de Rhodamine B prends la forme zwitterionique. La forme zwitterionique de Rhodamine entraîne une augmentation de la dimérisation (opération d'addition de deux molécules monomériques de RhB pour constituer un dimère), ce qui rend la molécule de RhB trop grande avec une taille d'environ de 1.8 nm (figure 3.10) et elle devient incapable de pénétrer dans la structure des pores.

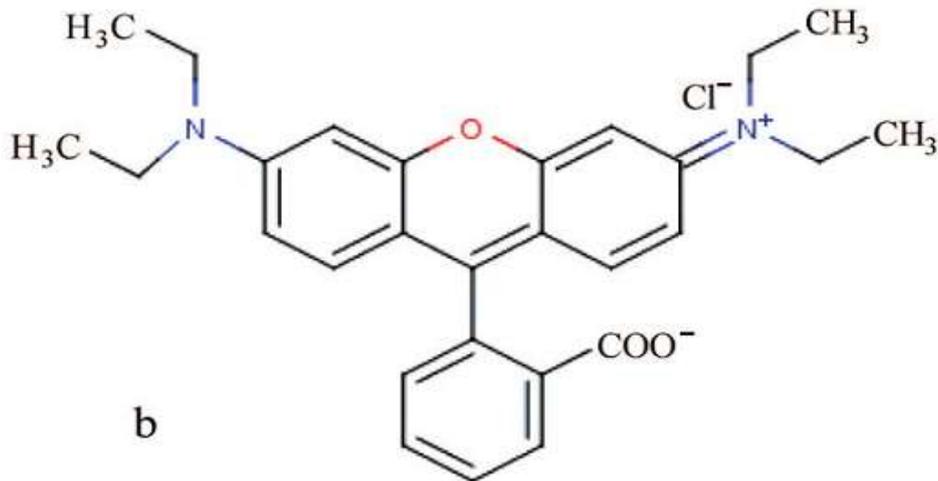


Figure 3.10 : la structure chimique de RhB (forme zwitterionique).

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

La modélisation des isothermes d'adsorption chaque micropolluant seul (VM et RhB) sur les billes gélifiées a été effectué par la régression non linéaire en utilisant le logiciel Origine 8 à l'aide des deux modèles classiques : Freundlich, Langmuir. Celui-ci, nous a permis en effet d'effectuer les ajustements nécessaires qui s'adaptent le mieux à chaque cas étudié. Les résultats obtenus sont illustré dans le Tableau 3.2 ci-après

Tableau 3.2 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des micropolluants : VM et RhB sur les billes gélifiées.

polluant	pH milieu	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
		$Q_e = K_f \cdot C_e^n$			$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$		
		K (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ g ⁻¹)	n	R ²	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	K (L.g ⁻¹)	R ²
VM	pH=4.8	1.1803	1.1272	0.931	3.712	0.122	0.915
RhB	pH=5	0.928	0.578	0.920	1.752	1.115	0.919

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que les modèles de Langmuir et de Freundlich s'approchent visiblement des résultats expérimentaux. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation R² du modèle de Freundlich sont élevées que celles du modèle de Langmuir et s'approchent de l'unité (1).

Les résultats de ce tableau montrent de façon claire que seul le modèle de Freundlich qui est le plus représentatif pour l'ensemble des adsorbats (VM et RhB) avec des coefficients d'ajustement jugés satisfaisants successivement (R² > 0,931; R² > 0,920).

3.3.2. Adsorption dans les systèmes binaires

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

3.3.2.1 Cinétique d'adsorption en système multicomposé

Les essais des cinétiques d'adsorption ont été effectués en mélange binaire de couple VM/RhB. Cette étude nous a permis, néanmoins, d'examiner les éventuels effets de chaque co-adsorbat sur le temps d'équilibre. Les résultats correspondants obtenus sont donnés sur la Figure 3.11

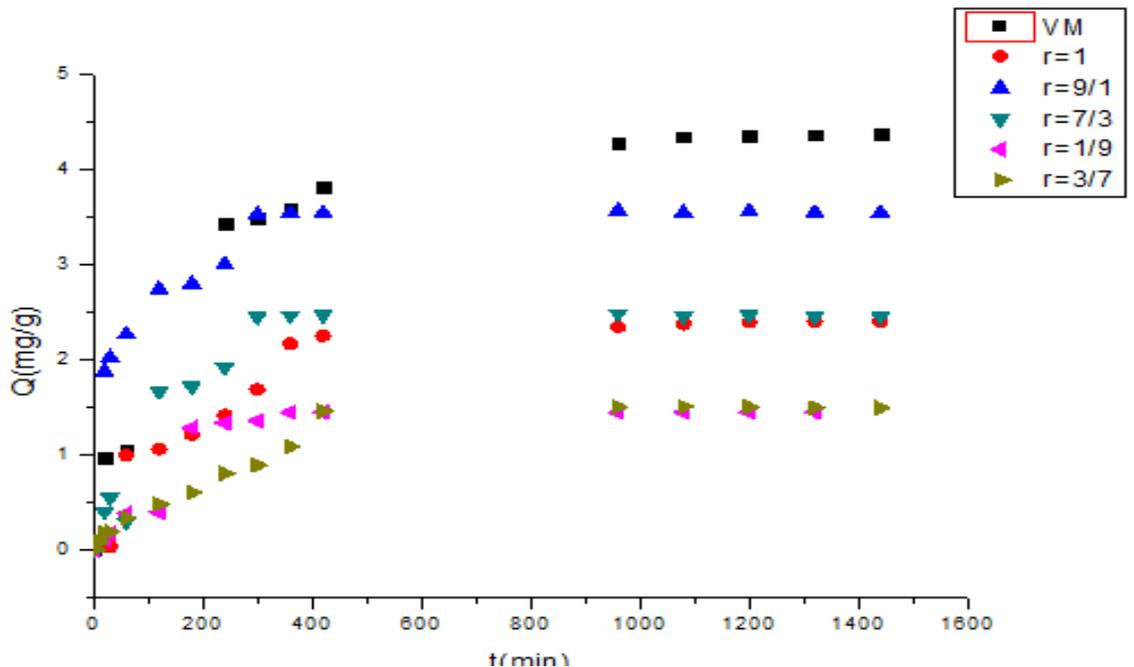


Figure 3.11: cinétique d'adsorption en mélange binaire (VM/ RhB) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur les billes gélifiées à différent rapport r.

Au regard des résultats de la cinétique obtenu nous constatons que toutes les courbes cinétiques présentent les mêmes allures que celles obtenues dans les systèmes monocomposés simples avec des temps de pseudo-équilibre généralement courts (entre 5h et 6h).

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés ($r=VM/RhB$), nous remarquons que les capacités d'adsorption en système binaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en système monocomposé

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

En conclusion, l'ajout d'un co-adsorbat dans le système monocomposé simple (adsorbant-adsorbat) semble modifier quelque peu l'état d'équilibre de ce système dans la mesure où les deux solutés en mélange pourraient rentrer en compétition vis-à-vis des sites actifs de l'adsorbant solide.

3.3.2.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de chaque adsorbat sur les billes gélifiées à base de fer en présence d'un autre co-adsorbat ont été tracées en examinant le rapport massique $r = \text{adsorbat/co-adsorbat}$ variant de 1/9 jusqu'à 9. Les isothermes correspondantes obtenues seront comparées à chaque fois à celles obtenues lorsque l'adsorbat est utilisé en système monocomposé simple

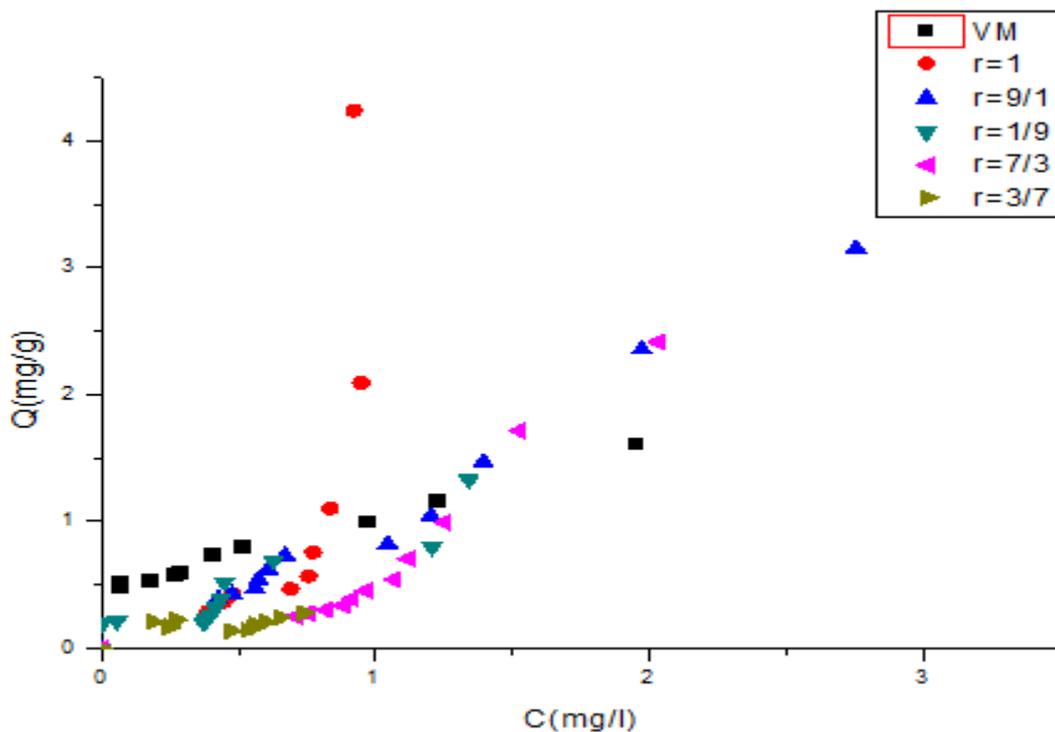


Figure 3.12 : Isothermes d'adsorption en mélange binaire (VM/RhB) montrant l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur le support billes gélifiées à différent rapport r .

Dans le cas de la présence d'un deuxième micropolluant, en systèmes binaires, les deux solutés entrent en compétition envers les mêmes sites d'adsorption même. De plus, nous

nous sommes focalisés à examiner également les effets des rapports massiques adsorbat/co-adsorba. Ces derniers sont variés selon la gamme suivante : $r = 1/9, 3/7, 1, 7/3$ et $9/1$ tout en gardant la concentration initiale de VM principale constante à 5 mg/l.

La comparaison de ces courbes d'adsorption de VM et de RhB en système binaire sur les billes est différente de celle obtenue lorsqu'il est seul en système monocomposé simple.

D'une manière générale et pour tous les rapports massiques utilisés ($r = VM / RhB$), nous remarquons que les capacités d'adsorption en système binaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en système monocomposé simple.

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

3.4 ADSORPTION DYNAMIQUE EN REACTEUR CONTINU

Dans cette partie de notre étude nous avons étudié d'abord l'adsorption dynamique en réacteur continu de deux colorants en système monocomposé simple. Les résultats obtenus sont présentés graphiquement sous la forme d'une courbe de percé qui donne 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 (VM ,RhB) de 5 mg/L ;
- Hauteur de lit de 20 cm ;
- Diamètre de colonne : 2 cm ;
- Débit d'alimentation en solution de colorant de 10 ml/min.

En suite nous avons mélangé les deux colorants (VM et RhB) afin d'examiner le comportement de chacun d'adsorbat vis-à-vis le co-adsorbat en dynamique .Dans cette partie nous avons fait varier le rapport massique $r = \text{adsorbat/co-adsorbat}$ de $1/9$ jusqu'à 9 .

3.4.1 Courbes de percé des colorants en système seul monocomposé

Comme notifié précédemment, nous avons travaillé avec le Vert Malchite (VM) et le Rhodamine B en tant que soluté seul.

Courbes de percée des colorants en système seul monocomposé

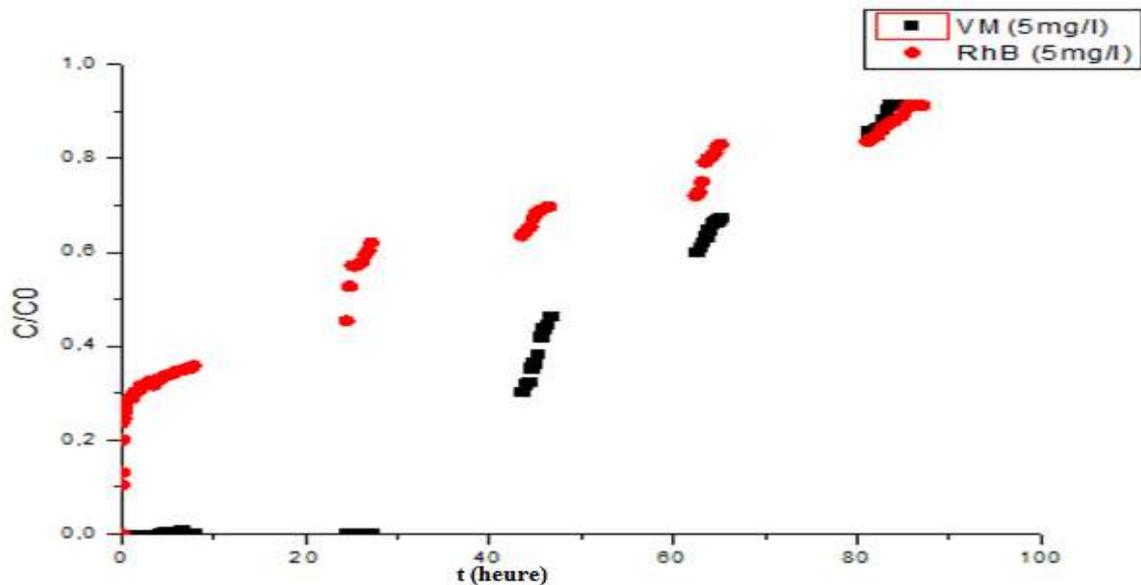


Figure 3.13 : Les courbes de percée des colorants VM et RhB en systèmes monocomposés simples.

La Figure 3.13 représente les courbes de percée obtenues pour les colorants étudiés. L'examen de ces courbes montre que le temps de percée est perdu pour le RhB ainsi que l'équilibre d'adsorption apparaissent plus rapidement que celui obtenu par le VM.

La comparaison des courbes d'adsorption de VM et de RhB en système continu sur les billes est différente de celle obtenue lorsqu'il est seul en système discontinu.

Ces résultats montrent que le RhB prend une durée de temps long pour mieux fixation sur les billes gélifiées.

3.4.2 Modélisation des courbes de percée d'adsorption dans le système monocomposés

L'application de modèle de Thomas (Eq.3.4) à nos résultats expérimentaux permet d'accéder aux paramètres de Thomas notamment la constante de Thomas K_{Th} et q_0 la capacité d'adsorption maximale (q_0).

Tableau 3.3 : Résultats de la modélisation des courbes de percés de d’adsorption des micropolluants : VM et RhB sur les billes gélifiées.

Polluant	pH	Modèle de Thomas		
		q_0 (mg/g)	k_{Th} (mL.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	R ²
VM	pH= 4.8	4.3	0.0954	0.967
RhB	pH=5	3.3	0.0072	0.954

Les résultats de ce tableau montrent de façon claire que le modèle de Thomas qui est représentatif pour l’ensemble des adsorbats (VM et RhB) avec des coefficients d’ajustement jugés satisfaisants successivement ($R^2 > 0,967$; $R^2 > 0,954$).

3.4.3 Courbes de percé des colorants en mélange binaire

Dans cette expérimentation, nous avons étudié l’adsorption dynamique en mélanges binaires (VM , RhB) en faisant varier les rapports massiques selon la gamme suivante : [(1,1), (1,9),(3,7), (9,1), (7,3)].

La figure 3.14 représente les courbes de percée obtenues du VM sur les billes gélifiées en présence du RhB à différents rapports massiques.

L’examen de ces courbes montre que l’allure générale est fonction de la concentration initiale en RhB dans le mélange. En effet pour une concentration initiale de RhB entre (45 – 0.55 mg/L), le temps de percée est manqué dans la courbe, ainsi que l’équilibre d’adsorption apparaissent plus rapidement. Ces résultats montrent que la présence de RhB en système binaire semble gêner l’adsorption de VM entraînant une saturation plus rapide des sites actifs des billes gélifiées adsorbantes.

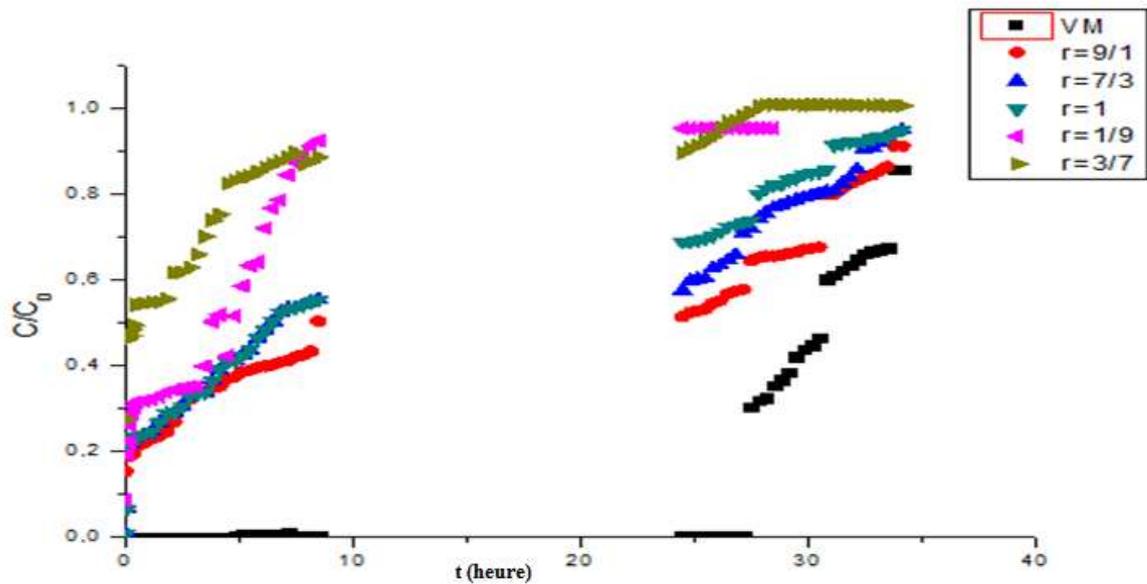


Figure 3.14 : les courbes de percée en mélange binaire (VM/ RhB) montre l'influence du RhB sur l'adsorption du VM sur les billes gélifiées à différent rapport r.

3.4.4 Modélisation des courbes de percée d'adsorption dans le système mélange binaire

Tableau 3.4 : Résultats de la modélisation des courbes de percées d'adsorption de mélange (VM et RhB) sur les billes gélifiées.

Rapport (VM/RhB)	pH	Modèle de Thomas		
		q_0 (mg/g)	k_{Th} (mL.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	R ²
r= 9/1	pH= 4.8	3.54	0.0150	0.903
r=7/3	pH=5	2.45	0.0235	0.916
r=1	pH=5.5	2.40	0.0289	0.940
r=3/7	pH=5.3	1.49	0.1762	0.967
r=1/9	pH=5.8	1.44	0.1875	0.959

Au vu de ces résultats, il apparaît que pour tous les rapports massiques utilisés ($r=VM/RhB$), les valeurs de K_{Th} et q_0 en système binaire sont différentes à celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en système monocomposé simple. Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que la présence de l'un des colorants en système binaire semble influencer sur les valeurs de K_{Th} et q_0 sur le même support adsorbant.

Les ajustements de l'équation du modèle de Thomas aux données expérimentales sont jugés acceptables puisque les coefficients de réajustement R^2 sont moyennement élevés ($R^2 \geq 0,900$).

CONCLUSION

Cette présente travail a pour objectif d'aborder une étude sur l'adsorption compétitive en mélanges binaires en utilisant des billes gélifiées à base d'argile pontée en fer pour l'élimination de certains micropolluants susceptibles d'être présents dans les effluents industriels.

L'étude du comportement des billes gélifiées dans l'adsorption discontinu en systèmes monocomposés simples et en mélanges (adsorption compétitive) nous a permis de dégager les conclusions suivantes :

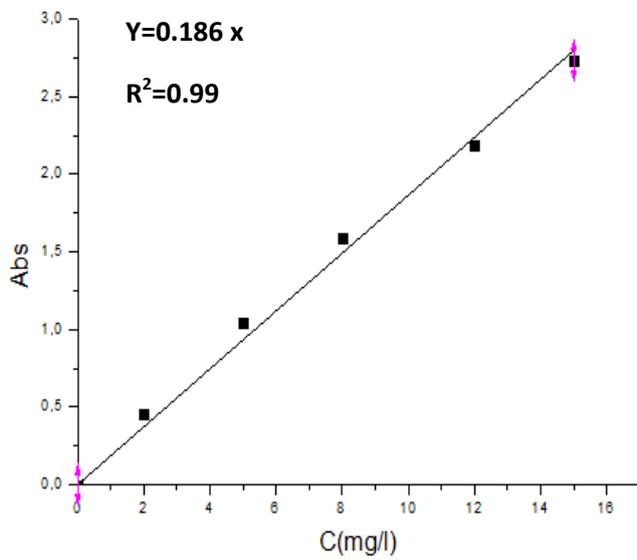
- ✓ les résultats des cinétiques d'adsorption en systèmes monocomposés simples montrent de façon générale, qu'un temps de 7 heures est suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre.
- ✓ Les isothermes d'adsorption relatives à chaque colorant au pH du milieu montrent clairement que le VM reste le mieux adsorbé sur la matrice adsorbant suivie par le RhB. La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich est le plus représentatif pour l'ensemble des adsorbats utilisés.
- ✓ Les isothermes d'adsorption des deux adsorbats obtenues dans les systèmes binaires montrent globalement que la présence d'un co-soluté dans le mélange semble modifier l'état d'équilibre du système monocomposé simple. En raison des phénomènes d'adsorption compétitive, il a été montré que la capacité d'adsorption diminue.

Afin de tester l'efficacité de l'adsorbant billes gélifiées en adsorption dynamique sur lit fixe, pour les deux colorants VM et RhB. Les résultats des courbes de percée en système seul et multicomposé nous permettrons de tirer les constatations suivantes :

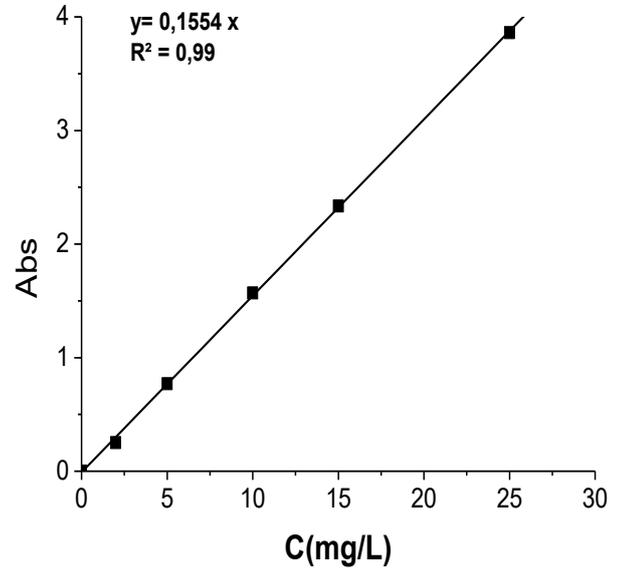
- ✓ le temps de percée obtenu pour le VM est perdu pour le RhB ainsi que l'équilibre d'adsorption relatif au VM est plus rapidement que celui obtenu par le RhB.
- ✓ l'allure générale des courbes de percée du VM en mélange binaire à différents rapports massiques dépend fortement à la concentration initiale en RhB. En effet pour des concentrations élevées de RhB, le temps de percée est perdu ainsi que l'équilibre d'adsorption apparaissent plus rapidement.

ANNEXE 1

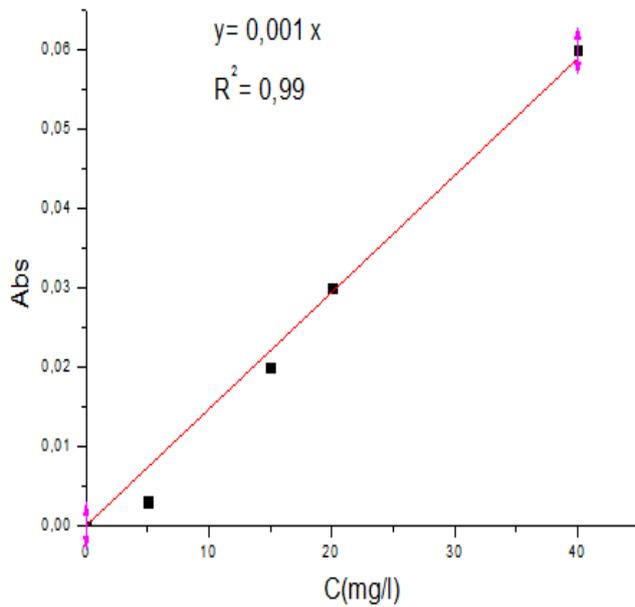
COURBES D'ETALONNAGE DES DEUX MICROPOLLUANTS



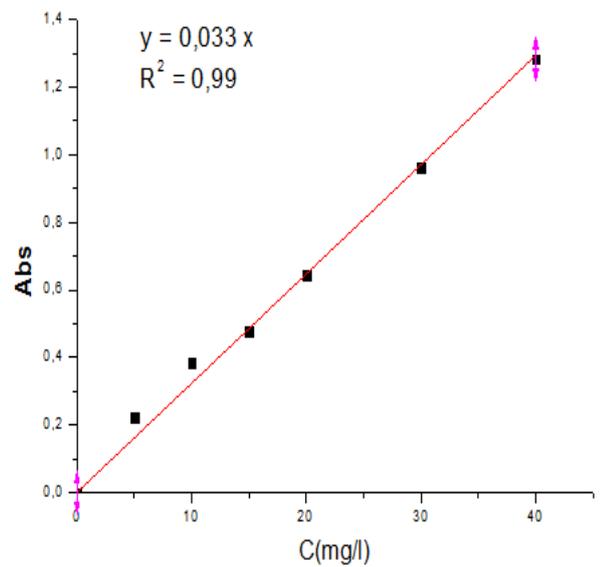
RhB $\lambda_{max}=553nm$



VM $\lambda_{max}=618nm$



RhB $\lambda_{max}=618nm$



VM $\lambda_{max}=553nm$

ANNEXE 2

1. CINETIQUE D'ADSORPTION EN SYSTEME MONOCOMPOSEES ET MULTICOMPOSE

t(h)	C (mg/l) VM	C(mg/l) RhB	C(mg/l) r=9/1	C(mg/l) r=7/3	C(mg/l) r=3/7	C(mg/l) r=1	C(mg/l) r=1/9
0,083	4,607	0	0	0	0	0	0
0,166	4,408	4,978	2,562	2,129	1,856	2,706	1,996
0,333	4,035	4,865	2,561	2,735	1,779	2,836	1,951
0,5	3,308	4,774	2,452	2,839	1,681	2,920	1,893
1	3,958	4,688	2,306	2,691	1,671	3,008	1,835
2	3,578	4,021	2,063	2,946	1,527	2,043	1,622
3	3,385	3,698	1,586	1,573	1,380	1,980	1,609
4	2,568	3,161	1,531	1,520	1,258	1,826	0,720
5	2,297	2,430	1,328	1,318	1,057	1,621	0,669
6	1,564	2,086	0,800	0,790	0,972	1,352	0,645
7	1,068	1,801	0,787	0,775	0,775	0,870	0,556
16	1,184	1,725	0,785	0,770	0,400	0,788	0,556
18	1,120	1,677	0,762	0,756	0,357	0,693	0,557
20	1,680	1,677	0,782	0,782	0,354	0,661	0,557
22	1,306	1,677	0,770	0,771	0,3594	0,642	0,557
24	0,586	1,677	0,783	0,787	0,363	0,642	0,557

**2. ISOTHERME D'ADSORPTION EN SYSTEME MONOCOMPOSEES ET
MULTICOMPOSE**

m(g)	C (mg/l) VM	C(mg/l) RhB	C(mg/l) r=9/1	C(mg/l) r=7/3	C(mg/l) r=3/7	C(mg/l) r=1	C(mg/l) r=1/9
0,05	4,459	4,161	2,754	2,033	1,858	0,9214	1,340
0,1	0,508	3,720	1,972	1,526	1,829	0,9481	1,206
0,2	0,264	2,161	1,393	1,252	1,435	0,8346	0,627
0,3	0,965	1,554	1,202	1,120	1,169	0,7723	0,447
0,4	0,399	1,247	1,045	1,069	0,739	0,7553	0,435
0,5	0,064	0,812	0,669	0,966	0,572	0,6894	0,416
0,6	1,345	0,613	0,607	0,915	0,399	0,4783	0,396
0,7	1,223	0,532	0,572	0,883	0,271	0,4477	0,384
0,8	0,283	0,505	0,560	0,819	0,187	0,4090	0,371
0,9	0,174	0,484	0,477	0,754	0,247	0,3902	0,055
1	0,064	0,441	0,425	0,709	0,243	0,3839	0,004

3. L'ADSORPTION DYNAMIQUE EN LIT FIXE

- Courbes de percé des colorants en système seul monocomposé (VM-RhB)

- **Vert malachite**

t(h)	C/C ₀	t(h)	C/C ₀	t(h)	C/C ₀
0,03333	0	8,16667	0,325	34,16667	0,862
0,08333	0	8,5	0,354	50,16667	0,865
0,16667	0	24,5	0,366	50,5	0,866
0,25	0	24,83333	0,385	50,83333	0,882
0,33333	0	25,16667	0,422	51,16667	0,904
0,41667	0	25,5	0,438	51,5	0,914
0,5	0	25,83333	0,448	51,83333	0,914
0,83333	0	26,16667	0,465	52,16667	0,914
1,16667	0	26,5	0,602	52,5	0,914
1,5	0	26,83333	0,612	52,83333	0,914
1,83333	0	27,16667	0,623	53,16667	0,914
2,16667	0	27,5	0,635	53,5	0,914
2,5	0	27,83333	0,648	53,83333	0,914
2,83333	0	28,16667	0,662	54,16667	0,862
3,16667	0	28,5	0,667	34,16667	0,865
3,5	0	28,83333	0,671	50,16667	0,866
3,83333	0	29,16667	0,675	50,5	0,882
4,16667	0	29,5	0,858	50,83333	0,904
4,5	0	29,83333	0,8585	51,16667	0,914
4,83333	0,0034	30,16667	0,862	51,5	0,914
5,16667	0,00454	30,5	0,865	51,83333	0,914
5,5	0,00454	30,83333	0,866	52,16667	0,914
5,83333	0,0068	31,16667	0,882	52,5	0,914
6,16667	0,00227	31,5	0,904	52,83333	0,914
6,5	0,0068	31,83333	0,914	53,16667	0,914
6,83333	0,00227	32,16667	0,914	53,5	0,914
7,16667	0,0102	32,5	0,914	53,83333	0,914
7,5	0,00227	32,83333	0,914	54,16667	0,914
7,83333	0,002	33,16667	0,914		

- **Rhodamone B**

t(h)	C/C ₀	t(h)	C/C ₀	t(h)	C/C ₀
0,03333	0	24,5	0,52739	81,161	0,802
0,08333	0,1049	24,83333	0,57168	81,5	0,812
0,16667	0,13112	25,16667	0,57226	81,83333	0,825
0,25	0,20047	25,5	0,57517	82,16667	0,83
0,33333	0,2366	25,83333	0,58042	82,5	0,836
0,41667	0,2479	26,16666	0,59499	82,83333	0,842
0,5	0,25991	26,5	0,60315	83,16667	0,844
0,83333	0,27506	26,83333	0,62	83,5	0,847
1,16667	0,28613	27,16666	0,635	83,83333	0,857
1,5	0,28904	43,5	0,641	84,16667	0,864
1,83333	0,29021	43,833	0,649	84,5	0,869
2,16667	0,30361	44,166	0,654	84,83333	0,874
2,5	0,3042	44,499	0,674	85,16667	0,878
2,83333	0,31643	44,832	0,684	85,5	0,881
3,16667	0,3176	45,165	0,689	85,83333	0,886
3,5	0,32051	45,498	0,692	86,16667	0,889
3,83333	0,32576	45,831	0,695	86,5	0,901
4,16667	0,31643	46,164	0,697	86,83333	0,912
4,5	0,32459	46,497	0,72	87,16667	0,912
4,83333	0,331	62,497	0,728	81,161	0,912
5,16667	0,3345	62,83	0,75	81,5	0,912
5,5	0,33683	63,163	0,792	81,83333	0,912
5,83333	0,33858	63,496	0,801	82,16667	0,912
6,16667	0,34207	63,829	0,802	82,5	0,802
6,5	0,34615	64,162	0,812	82,83333	0,812
6,83333	0,34674	64,495	0,825	83,16667	0,825
7,16667	0,34848	64,828	0,83	83,5	0,83
7,5	0,3514	65,161	0,52739	83,83333	0,836
7,83333	0,35256	64,162	0,57168	84,16667	0,842
				84,5	0,886
				84,83333	0,889
				85,16667	0,901
				85,5	0,912
				85,83333	0,912
				86,16667	0,912

Courbes de percé des colorants en mélange binaire

	r=9/1	r=7/3	r=3/7	r=1	r=1/9
t(h)	C/C ₀				
0,03333	0,15306	0,0077	0,27511	0,0077	0,08691
0,08333	0,18837	0,06489	0,4611	0,06489	0,19246
0,16667	0,19157	0,21497	0,46322	0,21497	0,22213
0,25	0,19112	0,21906	0,46955	0,21906	0,2593
0,33333	0,1943	0,23147	0,48441	0,23147	0,28869
0,41667	0,21034	0,23525	0,49394	0,23525	0,30478
0,5	0,21352	0,23095	0,54234	0,23095	0,31466
0,83333	0,21993	0,23928	0,54547	0,23928	0,31728
1,16667	0,22951	0,24547	0,54889	0,24547	0,32154
1,5	0,23573	0,26657	0,54828	0,26657	0,32733
1,83333	0,24528	0,28745	0,55518	0,28745	0,33757
2,16667	0,26773	0,28954	0,61595	0,28954	0,34316
2,5	0,30622	0,30417	0,61923	0,30417	0,346
2,83333	0,32218	0,32725	0,62886	0,32725	0,35012
3,16667	0,33501	0,33373	0,65962	0,33373	0,35084
3,5	0,33817	0,33569	0,70112	0,33569	0,39845
3,83333	0,34779	0,36504	0,73909	0,36504	0,5026
4,16667	0,35098	0,39043	0,75284	0,39043	0,51896
4,5	0,37022	0,40729	0,82546	0,40729	0,42226
4,83333	0,3734	0,41142	0,83231	0,41142	0,51599
5,16667	0,38619	0,42387	0,83904	0,42387	0,58591
5,5	0,38939	0,43655	0,84243	0,43655	0,63352
5,83333	0,3958	0,46401	0,85257	0,46401	0,64198
6,16667	0,39897	0,48306	0,86289	0,48306	0,72083
6,5	0,40217	0,50198	0,86974	0,50198	0,76696
6,83333	0,40858	0,52308	0,87655	0,52308	0,7865
7,16667	0,41177	0,53356	0,88685	0,53356	0,8452
7,5	0,42137	0,5355	0,89722	0,5355	0,87412
7,83333	0,42455	0,54159	0,86944	0,54159	0,8923

	r=9/1	r=7/3	r=3/7	r=1	r=1/9
t(h)	C/C ₀				
8,16667	0,43415	0,54779	0,87631	0,54779	0,91275
8,5	0,504	0,55387	0,88658	0,55387	0,92458
24,5	0,515	0,57504	0,89694	0,689	0,9541
24,83333	0,524	0,59806	0,90726	0,68965	0,9541
25,16667	0,528	0,60228	0,91415	0,6925	0,9541
25,5	0,532	0,60437	0,92443	0,6957	0,9541
25,83333	0,546	0,62763	0,9347	0,7015	0,9541
26,16667	0,552	0,63396	0,95545	0,7124	0,9541
26,5	0,568	0,64652	0,96921	0,7241	0,9541
26,83333	0,574	0,6591	0,97176	0,7283	0,9541
27,5	0,578	0,70992	0,98201	0,7342	0,9541
27,83333	0,652	0,74362	1,00605	0,8014	0,9541
28,16667	0,655	0,75622	1,00928	0,8125	0,9541
28,5	0,656	0,76883	1,00921	0,8214	0,9541
28,83333	0,658	0,77515	1,00917	0,8225	0,9541
29,16667	0,662	0,78142	1,00913	0,8324	0,9541
29,5	0,665	0,78773	1,00908	0,8375	0,9541
29,83333	0,672	0,79187	1,009	0,8471	0,9541
30,16667	0,674	0,79811	1,00889	0,8489	0,9541
30,5	0,676	0,80231	1,00887	0,8512	0,9541
30,83333	0,79905	0,80651	1,00884	0,8571	
31,16667	0,8012	0,80858	1,00878	0,9142	
31,5	0,81245	0,82551	1,00871	0,9178	
31,83333	0,8245	0,83821	1,00869	0,9215	
32,16667	0,8325	0,85926	1,00815	0,9225	
32,5	0,841	0,9045	1,00787	0,9243	
32,83333	0,8456	0,90999	1,00776	0,9286	
33,16667	0,8545	0,92057	1,00752	0,9347	
33,5	0,8651	0,93537	1,00709	0,93537	
33,83333	0,91253	0,94384	1,00698	0,94384	
34,16667	0,91253	0,9502	1,00686	0,9502	
	r=9/1	r=7/3	r=3/7	r=1	r=1/9

t(h)	C/C₀	C/C₀	C/C₀	C/C₀	C/C₀
50,16667	0,91253	0,95868	1,00683	0,95168	
50,5	0,91253	0,96291	1,00599	0,95291	
50,83333	0,91253	0,96715	1,00579	0,95815	
51,16667	0,91253	0,97351	1,00554	0,96351	
51,5		0,97774	1,00549	0,96774	
51,83333		0,97774	1,00541	0,96774	
52,16667		0,97774	1,00523	0,96774	
52,5		0,97774	1,00484	0,96774	
52,83333		0,97774	1,00413	0,96774	
53,16667		0,97774	1,00357	0,96774	
53,5		0,97774	1,00337	0,96774	
53,83333		0,97774	1,00318	0,96774	
54,16667		0,97774	1,00294	0,96774	
54,5		0,97774	1,00281	0,96774	