

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

Cinétique d'adsorption de deux polluants : bleu de méthylène et méthyle orange sur le charbon actif extrudé dans une colonne à lit fixe

Présenté par : Mr MAACHI Massinissa

Mr HAMIDOUCHE Fares

Soutenu le : 17/07/2022

Devant le jury composé de :

Mme BELAID.T	MCA	UAM BEJAIA	Présidente
Mme HAMMAIDI.N	MCA	UAM BEJAIA	Examinatrice
Mme KECHEROUD.N	MCA	UAM BEJAIA	Rapporteur
Mme GUENOUNOU.H	DR	UAM BEJAIA	Rapporteur

Promotion 2021/2022

Remerciement

Tout d'abord, nous tenons à rendre grâce à **DIEU** le tout puissant, d'être avec nous, de nous avoir donné le courage et la volonté pour accomplir notre travail.

A nos chers parents, sans eux, nous n'avons jamais cru y arriver un jour.

On tient à remercier chaleureusement, Madame **BOUROUNA.S** pour avoir accepté de diriger ce travail, on lui exprime nos profondes gratitude pour avoir bénéficié de ses profondes connaissances scientifique, pour sa disponibilité et ses conseils.

Nous tenons à remercier Mme **KECHROUD.N** et Mme **GUENOUNOU.H** de nous avoir guidés tout au long de ce travail.

Nous remercions également Mr **TIGHZART.H** d'avoir mis à notre disposition le matériel nécessaire à réaliser notre colonne de travail.

On remercie aussi nos collègues de laboratoire : **Hannane** et **Tounes** et les techniciens du laboratoire n°07 bloc 11, sans eux, on aurait peut être pas arrivé jusqu'au là.

Enfin on tient à remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Introduction générale.....	01
Chapitre I : généralité sur le procédé d'absorption	02
I.1 Bleu méthylène.....	02
I.1.1 Définition.....	02
I.1.2. Utilisation.....	02
I.1.3 caractéristique de bleu méthylène.....	02
I.2.Méthyle orange.....	03
I.2.1. Définition	03
1.2.2. Caractéristique de méthyle orange	03
I.3. Charbon actif.....	05
I.3.1. Définition.....	05
I.3.2. Fabrication des charbons actifs.....	05
I.3.3. Procède physique.....	05
I.3.4. Procède chimique	06
I.3.5. Formes du charbon actif.....	07
I.3.6. Structure des charbons actives.....	09
I.3.6.1 structure poreuse.....	09
I.3.6.2 structure chimique à la surface du charbon actif.....	09
I.3.7. Régénération des charbons actifs.....	12
I.4. L'adsorption.....	12
I.4.1. Définition de l'adsorption	13
I.4.2. Types d'adsorption.....	13
I.4.2.1. L'adsorption physique.....	13

I.4.1.2. L'adsorption chimique.....	13
I.4.3. Les facteurs influant sur l'adsorption.....	13
I.4.4. Les isothermes d'adsorption.....	14
I.4.4.1. Classification.....	14
I.4.4.2. Modèle de l'équilibre d'adsorption.....	17
I.4.5. Modèles de la cinétique d'adsorption.....	20
I.4.5.1. modèle du pseudo premier ordre.....	20
I.4.5.2. modèle de pseudo second ordre.....	20
I.4.5.3. Modèle simplifié.....	21
I.4.6. Les différents processus de transport dans les adsorbants.....	23
I.4.6.1. Transfert de masse externe.....	24
I.4.6.2. Transfert interne.....	25
I.4.6.3. Diffusion de surface.....	28
I.4.7. Les réacteurs d'adsorption.....	29
I.4.7.1. Réacteur parfaitement agité discontinu.....	29
I.4.7.2. Réacteur à lit fixe.....	29
I.4.7.3 Réacteur à lit fluidisé.....	29
I.4.8. L'adsorption dans les colonnes à lit fixe.....	30
I.4.8.1 Courbe de perçage ou de fuite.....	30
I.4.8.2. Modélisation des adsorbants à lit fixes.....	32
I.4.8.2.1. Modèle de Bohart et Adams.....	32
I.4.8.2.2. Modèle du temps de service en profondeur du lit.....	32
I.4.8.2.3. Modèle de Clark.....	33

I.4.8.2.4. Modèle de Wolborska.....	33
I.4.8.2.5. Modèle de Thomas.....	34
I.4.8.2.6. Modèle de Yoon-Nelson.....	35
Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	36
II.1. Matériels.....	36
II.1.1 Description du dispositif expérimental.....	36
II.1.2 Appareillage d'analyse.....	37
II.3. Caractéristiques du réacteur à lit fixe.....	39
II.4. Caractérisation du charbon actif utilisé.....	39
II.4.1. La masse volumique apparente ρ_{app}	39
II.4.2. Masse volumique réelle : réelle $\rho_{réelle}$	40
II.4.3. Volume poreux total du charbon: V. P. T.....	40
II.4.4. La porosité des particules ϵ_p	40
II.5 Mode opératoire.....	41
II.5.1'adsorption dans la colonne	41
II.5.2 Les courbes d'étalonnages.....	41
Chapitre 3 : discussion et résultats.....	45
III. Adsorption.....	45
III.1.1 Détermination du temps d'équilibre.....	45
III.1.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	48
III.13 Comparaison entre les modèles utilisés.....	51
Conclusion.....	61

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur le procédé d'adsorption

Figure I.1 : Charbon actif en poudre	07
Figure I.2 : Charbon actif en grain	07
Figure I.3 : Charbon actif extrudé	08
Figure I.4: Structure des pores de Charbon Actif	08
Figure I.5: Représentation schématique des microstructures du charbon actif.....	09
Figure I.6 : Une feuille de graphène.....	09
Figure I.7 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif....	10
Figure I.8: Classification de Gilles et coll.....	15
Figure I.9 : Classification des différents types d'isothermes d'adsorption selon Brunauer et coll.	17
Figure I.10: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain poreux...21	
Figure I.11 : Courbe de perçage pour un lit fixe (breakthrough curve).....	29
Figure I.12: Courbes de perçage sur charbon d'un mélange benzène –toluène.....	29
Chapitre II : Matériels et méthodes	
Figure II.1 : photographie de l'installation du dispositif expérimental.....	44
Figure II.2 : le modèle de PH mètre utilisé dans l'expérimental	45
Figure II.3: l'appareil de spectromètre utilisé.....	49
Figure II.4 : la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	49
Figure II.5 : la courbe d'étalonnage du méthyle orange.....	51
Figure II.6 : La courbe d'étalonnage de BM dans le mélange BM+MO	52
Figure II.7 : la courbe d'étalonnage de MO dans le mélange BM+MO.....	53

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Détermination du temps d'équilibre pour le BM.....	54
Figure III.2: Détermination du temps d'équilibre pour le MO.....	55
Figure III.3: Détermination du temps d'équilibre pour le BM dans le mélange BM +MO.....	56
Figure III.4: Détermination du temps d'équilibre pour le MO dans le mélange BM +MO.....	57
Figure III.5: Détermination du temps d'équilibre pour les polluants dans le mélange BM+MO	58
Figure III.6: le modèle pseudo premier ordre du bleu de méthylène, 1 ^{er} essai à gauche et du 2 ^{ème} essai à droite.....	58
Figure III.7: le modèle pseudo premier ordre de méthyle orange, 1 ^{er} essai et 2 ^{ème} essai.....	59
Figure III.9: le modèle pseudo second ordre de bleu de méthylène	60
Figure III.10 : le modèle pseudo second ordre du méthyle orange	61
Figure III.11: le modèle pseudo second ordre dans le mélange.....	62
Figure III.12: représentation du modèle simplifié pour le BM	63
Figure III.13: représentation du modèle simplifié du méthyle orange pour les deux essais.....	63
Figure III.14: représentation du modèle simplifié de chacun des polluants dans le mélange.....	64
Figure III.15 : comparaison qt expérimentale, qt du 1 ^{er} ordre, qt du 2 nd ordre et qt du modèle simplifié pour le bleu de méthylène.....	64

Figure III.16: comparaison qt expérimentale, qt du 1^{er} ordre, qt du 2nd ordre et qt(s) du modèle simplifié pour le méthyle orange.....65

Figure III.17 : comparaison qt expérimentale, qt du 1^{er} ordre, qt du 2nd ordre et qt(s) du modèle simplifié pour le bleu de méthylène dans le mélange66

Figure III.18: comparaison qt expérimentale, qt du 1^{er} ordre, qt du 2nd ordre et qt du modèle simplifié pour le méthyle orange dans le mélange66

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Caractéristique de bleu méthylène	02
Tableau I.2: Caractéristiques de méthyle orange	04
Tableau I.3: Réactions mises en jeu lors de l'activation physique	06
Tableau I.4: Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs	19
Tableau III.1 : les résultats de bleu de méthylène du modèle pseudo premier ordre.....	56
Tableau III.2: les résultats de méthyle orange du modèle pseudo premier Ordre.....	57
Tableau III.3 : tableau des paramètres du modèle pseudo premier ordre des deux polluants dans le mélange.....	59
Tableau III.4 : les paramètres du modèle pseudo seconde ordre de BM.....	60
Tableau III.5 : les paramètres du modèle pseudo seconde ordre de MO.....	60
Tableau III.6 : les paramètres du modèle pseudo seconde ordre de BM et MO dans le mélange.....	61
Tableau III.7 : paramètres du modèle simplifié pour le BM.....	62
Tableau III.8 : paramètres du modèle simplifié pour le MO.....	63
Tableau III.9 : paramètres du modèle simplifié pour le BM et le MO dans le mélange.....	64

Liste d'abréviation et nomenclature

Liste d'abréviation

BM : Bleu Méthyle

MO : Méthyle orange

C A P : Charbon actif en poudre

C A G : Charbon actif en grain

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

nomenclature

a :	Surface spécifique de la particule.	[m ² /KG]
c :	Concentration en phase fluide dans les pores.	[mg/L]
c _s :	Concentration à la surface du grain.	[mg/L]
c _{in} :	Concentration du soluté à l'entrée de la colonne.	[mg/L]
c ₀ :	Concentration initiale dans la colonne.	[mg/L]
c _{out} :	Concentration du soluté à la sortie de la colonne.	[mg/L]
c _e :	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.	[mg/L]
C :	Concentration en phase liquide adimensionnelle.	[-]
C _s :	Concentration sur la surface externe de la particule adimensionnelle.	[-]
d _c :	Diamètre de la colonne.	[cm]
d _p :	Diamètre moyen des pores.	[m]
D _m :	Coefficient de diffusion moléculaire.	[m ² .s ⁻¹]
D _k :	Coefficient de diffusion de Knudsen.	[m ² .s ⁻¹]
D _p :	Coefficient de diffusion du constituant dans les pores.	[m ² .s ⁻¹]
D _{ep} :	Coefficient de diffusion effectif du constituant dans les pores.	[m ² .s ⁻¹]
D _{et} :	Coefficient de diffusion effectif total.	[m ² .s ⁻¹]
D _s :	Coefficient de diffusion en phase adsorbée(de surface).	[m ² .s ⁻¹]
H _c :	Hauteur de la	colonne.
	[cm]	
H :	Hauteur du lit.	[cm]
K _L :	Constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption.	[L/mg]
K _F :	Constante de Freundlich.	[-]

k_1 : Constante de vitesse de premier ordre.	[min ⁻¹]
k_2 : Constante de vitesse de deuxième ordre.	[g.mg ⁻¹ .min ⁻¹]
k_f ou k_{ext} : Coefficient de transfert à la surface des grains.	[cm.min]
k_{int} : Coefficient de transfert interne.	[cm/min]
k : Constante de Boltzmann.	[-]
K_g : Coefficient global de transfert de matière.	[cm/min]
M_s : Masse moléculaire relative au solvant.	[g. mol ⁻¹]
m : Masse de charbon actif.	[g]
N ou NUT : Nombre d'unités de transfert de matière.	[-]
q : Quantité adsorbée par masse d'adsorbant.	[mg/g]
q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.	[mg/g]
q_m : Quantité maximale de soluté par gramme d'adsorbant.	[mg/g]
Q_v : Débit de la solution.	[ml/s]
r : Distance radiale dans le grain supposé sphérique.	[-]
R : Rayon des particules.	[cm]
Re : Nombre de Reynolds.	[-]
Sh : Nombre de Sherwood.	[-]
Sc : Nombre de Schmidt.	[-]
S_c : Section droite de la colonne.	[cm ²]
S_p : Surface spécifique.	[m ² /g]
t : Temps.	[s]
T : Température.	[K]
U : Vitesse superficielle d'écoulement.	[m.s ⁻¹]
V_p : Volume poreux total.	[L]
v : Volume de la solution.	[L]
V_c : Volume de la colonne.	[L]
V_b : Volume molaire du soluté à son point d'ébullition normal.	[cm ³ . g .mol ⁻¹]
μ : Viscosité de la phase fluide.	[Pa.s]
ρ ou ρ_s : Masse volumique de la phase fluide.	[kg.m ⁻³]
ρ_p : Masse volumique apparente des particules d'adsorbant.	[kg.m ⁻³]
ρ_{app} : Masse volumique apparente.	[kg.m ⁻³]
ρ_{reel} : Masse volumique réelle.	[kg.m ⁻³]

τ_R : Temps de passage dans le réservoir.	[s]
τ_c : Temps de passage de la colonne.	[s]
ε_p : Porosité des particules.	[-]
ε_l : Porosité de lit.	[-]
γ : Facteur de tortuosité.	[-]

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution.

Les termes « pollution » et « contamination » sont utilisés alternativement d'une manière abusive d'où, peut être la nécessité d'apporter une clarification afin d'éviter toute confusion, où le terme « contamination » doit qualifier un apport d'éléments, issus de l'extérieur du site, engendrant un organisme vivant présent sur ou à proximité du site. Le terme « pollution » par contre, doit être réservé à une contamination qui engendre une perturbation du milieu.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le matériau adsorbant le plus répandu est le charbon actif. Celui-ci peut s'employer sous diverses formes, seul ou combiné avec d'autres procédés (oxydation, membranes, support biologique). Longtemps employé pour lutter contre les goûts et les odeurs.

Ce mémoire comporte deux parties essentielles, la première rassemble les résultats d'une synthèse bibliographique sur les polluants (adsorbat), le charbon actif (adsorbant) et le procédé d'adsorption ainsi que des notions relatives à la distribution des temps de séjour.

La seconde partie est consacrée à la description de l'installation expérimentale, le matériel utilisé et les protocoles opératoires suivis pour l'étude du procédé d'adsorption sur du charbon actif. A la fin de cette partie on a rassemblé les résultats des essais et leurs interprétations

Enfin, une conclusion générale rassemble les résultats les plus importants auxquels nous avons abouti ainsi qu'un certain nombre de perspectives possibles à apporter ultérieurement dans la continuité de ce présent travail.

I. Bleu de méthylène

I.1 Définition

le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique [1] d'indice C.I .52015, sa formule est $C_{16}H_{18}ClN_3S$, dérivé de phénothiazine [2], il existe comme une poudre verte foncée sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [3], le plus courant c'est le trihydraté [4] qui est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [5].

Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [6]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

I.1.1 Utilisation

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tels que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

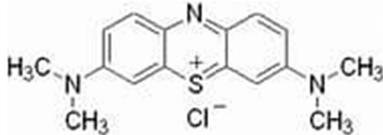
Citant quelques usages de ce composé:

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- un antiseptique [7], un antirhumatismal [2];
- coloration du coton, bois, soie et papier [8,9];
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [10];
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [1];
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [11].

I.1.2 Caractéristiques de bleu de méthylène

Tableau I.1 : Caractéristiques de bleu de méthylène

Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium.
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$

Structure chimique	
Masse molaire(g/mole)	319,85
λ_{\max} (nm)	664
Famille	Colorant cationique.
Point de fusion (°C)	180

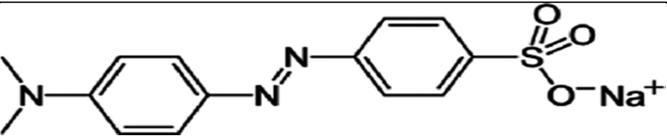
I.2. Méthyle orange (MO)

I.2.1 Définition

Le colorant méthyle orange est un composé organique anionique de formule globale $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. C'est une molécule organique appartenant à la famille des azoïques. Choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. [36]

I.2.2 Caractéristiques de méthyle orange

Tableau I.2 : Caractéristiques de méthyle orange

Nom commercial	Méthyle orange
Nom selon l'IUPAC	.4 -[(4-diméthylamino) phényle diazényl] benzènesulfonâtes de sodium
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Structure chimique	
λ_{\max} (nm)	474
Famille	Colorant cationique.
Masse molaire (g/mole)	327,33
Point de fusion (°C)	>300

I.3 Charbon actif

I.3.1 Définition

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé industriellement. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il est obtenu par la décomposition à haute température de matériaux naturels suivie par l'activation à la vapeur ou au CO₂ à haute température [12].

Le charbon, sous forme activée, présente une très grande surface interne et une structure microporeuse ; il fait preuve d'une grande capacité d'adsorption. Résistant aux hautes températures, il peut être obtenu soit sous forme de poudre, soit sous forme de grains. Les charbons actifs ont une place importante dans la purification de l'eau, la récupération des solvants volatils, la fixation des colorants, la décoloration des sucres, la dépollution de l'air...etc [34].

I.3.2 Fabrication des charbons actifs

En fonction de la nature du matériau constitutif, de la forme physique du produit désiré et des caractéristiques souhaitées, deux procédés sont appliqués pour la fabrication de charbon actif.

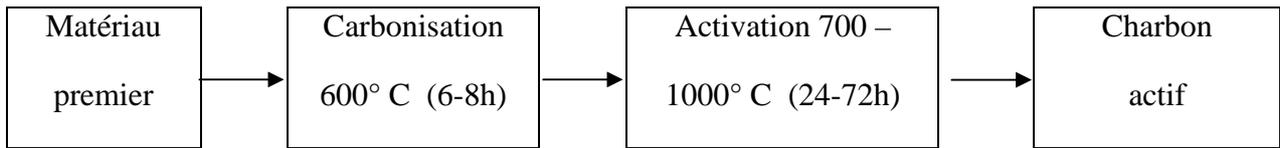
I.3.2.1 Procédé physique :

Ce procédé est scindé en deux étapes distinctes. Le matériau premier est d'abord carbonisé à une température d'environ 600 ° C pendant 6 à 8 h. Il est ensuite activé par oxydation ménagée à haute température (700 à 1000 ° C). [13]

Au cours de cette seconde étape, il est mis en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72 h. Le carbone est consommé par la réaction :



Le procédé est décrit sur le schéma ci-dessous :



Le procédé physique se caractérise par un faible rendement global.

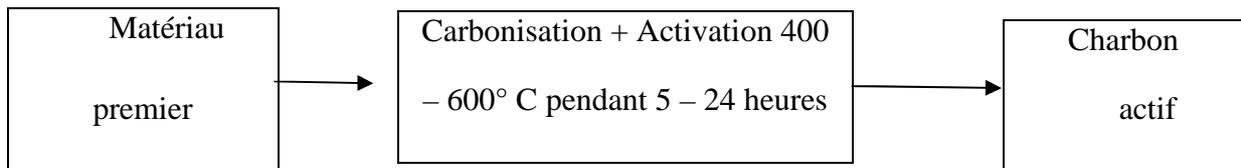
Tableau I.3: Réactions mises en jeu lors de l'activation physique

CO ₂	$C_x + CO \rightarrow 2CO + C_{x-1}$	800 à 900°C
H ₂ O	$C_x + H_2O \rightarrow CO + H_2 + C_{x-1}$	800 à 900°C
O ₂	$C_x + O_2 \rightarrow 2CO + C_{x-2}$ $C_x + O_2 \rightarrow CO_2 + C_{x-1}$	800 à 900°C Moins de 600°C

I.3.2.2 Procédé chimique :

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600 ° C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc. Précisons que ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires. Ces agents interviennent comme catalyseurs d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. [13]

Le procédé est décrit sur le schéma ci-dessous :



La fabrication selon ces deux procédés s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement. En général, les charbons actifs à base de bois sont activés par le procédé chimique, et ceux à base de noix de coco et de houille par le procédé physique.

I.3.3 Formes du charbon actif

Le charbon actif est principalement disponible sous trois formes différentes : en poudre, en grain et extrudé.

a. Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif en poudre prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm . Sous cette forme, il s'utilise souvent pour le traitement de l'eau et du gaz. Dans le premier cas, il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau[14].



Figure I.1 : Charbon actif en poudre

b. Charbon actif en grain (CAG) :

La forme du CAG est irrégulière et sa taille est comprise entre 0.2 – 5 mm. Il est majoritairement utilisé pour l'élimination des micros polluants organiques et de la matière organique des eaux, mais il est également appliqué au traitement des gaz. Les caractéristiques physiques du CAG varient considérablement selon les matériaux constitutifs et le mode de fabrication[14].



Figure I.2 : Charbon actif en grain

c. Charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé prend la forme de cylindre et sa taille est comprise entre 0.8 et 5mm. Il est plutôt utilisé pour traiter les gaz cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [13]. Sa structure permette de limiter les pertes de charge lors du passage du gaz à travers le lit. Il contient peu de poussières et possède une forte résistance mécanique.



Figure I.3 : Charbon actif extrudé

I.3.4 Structure des charbons activés [15]

I.3.4.1 Structure poreuse

La structure poreuse est en général caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Que ce soit pour le charbon actif en grains ou en poudre, la structure poreuse est hétérogène (figure I.4). Selon

la définition de L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) , la porosité est classée de la manière suivante :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm ;
- Mésopores : largeur comprise entre 2nm et 50 nm ;
- Macropores : largeur supérieure à 50 nm.

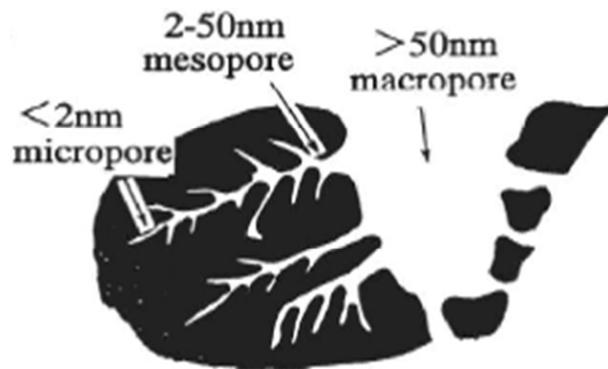


Figure I.4: Structure des pores de Charbon Actif

I.3.4.2 Structure chimique à la surface du charbon actif

a. Microstructures du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène (Figure I.6). L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés *pores*, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure I.5).

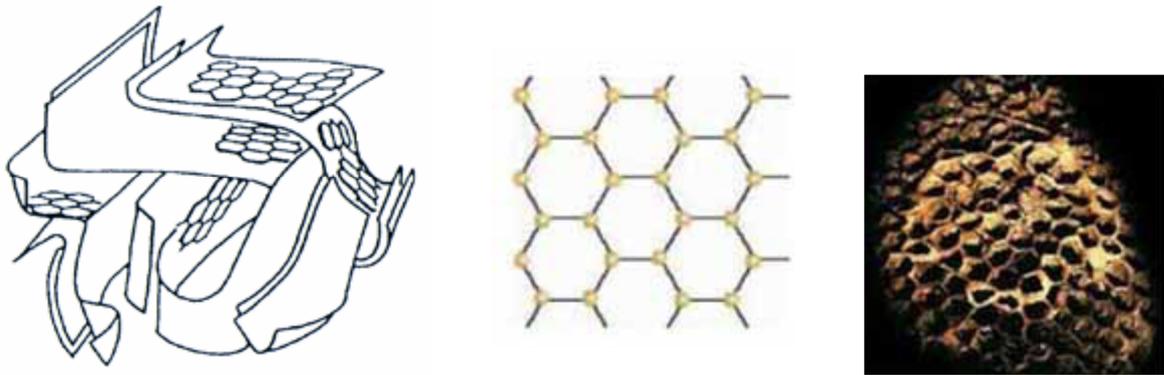


Figure I.6 : Une feuille de graphène

Figure I.5: Représentation schématique des microstructures du charbon actif.

b. Les fonctions de surfaces

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant. Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution. Comme le montre la Figure I.7, le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsqu'est pris en compte le pH de la solution aqueuse de polluant. [19]

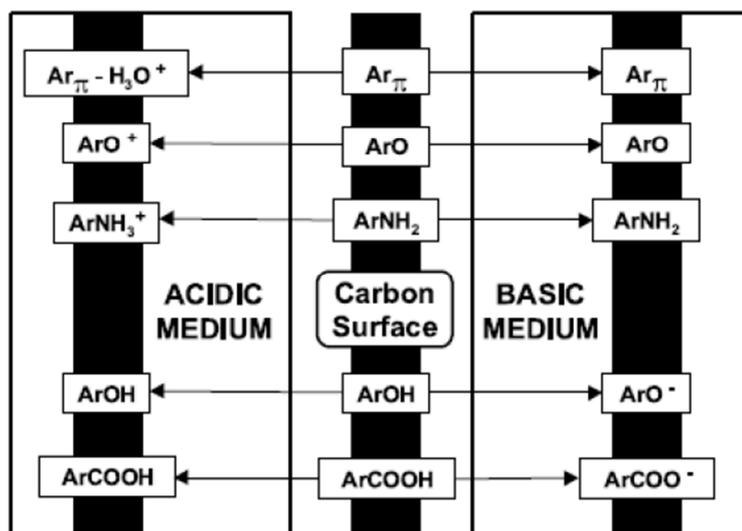


Figure I.7 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif [16].

Notons que la quantité d'oxygène dissous disponible en solution complexifie encore plus la nature des interactions mises en jeu au cours de l'adsorption.

➤ **Caractère acide d'un charbon actif [16]**

La charge négative à la surface du carbone est due à la présence de groupes carboxyle (Ar-COOH), phénolique (Ar-OH) et carbonyle (Ar-C = O). Ces fonctions confèrent acidité et hydrophilie au carbone. Les groupes carboxyle et lactone ont tendance à polariser la surface, réduisant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse.

➤ **Caractère basique d'un charbon actif [16]**

Alors que la nature des groupements fonctionnels acides est aujourd'hui bien connue, l'origine de la basicité est moins claire. Une hypothèse avancée par plusieurs auteurs pourrait être la délocalisation des électrons π situés dans les plans fondamentaux. Mais dans ce cas, la basicité est relativement faible.

I.3.5 Régénération des charbons actifs

Le charbon actif se sature progressivement au fur et à mesure qu'il adsorbe les solutés et finit par perdre son pouvoir d'adsorption. Depuis, ces charbons sont devenus des déchets inutilisables. Par conséquent, afin de maintenir l'esprit du développement durable, ces

carbones doivent être régénérés plus rapidement afin qu'ils puissent être capable d'adsorbés dans l'un des processus de régénération. Il existe quatre méthodes de régénération :

- **Régénération à la vapeur** : Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils.
- **Régénération thermique** : Cette méthode est une pyrolyse qui permet de brûler les matières organiques adsorbées par les charbons actifs.
- **Régénération chimique** : Elle est basée sur le pouvoir dissolvant qu'ont divers réactifs chimiques vis-à-vis des matières organiques saturant le charbon
- **Régénération biologique** : Elle utilise la capacité épuratoire de la vie microbienne installée à l'intérieur du charbon.
- **Régénération électrochimique** : Cette technique a été suggérée par Narbaitz .Elle consiste à éliminer les éléments contaminants le charbon en appliquant un potentiel électrique en présence d'un électrolyte conducteur.

I.4 L'adsorption

L'adsorption reste l'un des procédés les plus utilisés pour la dépollution de l'eau, grâce à la large gamme de polluants que peuvent retenir les différents adsorbants, malgré le développement constant de nouveaux procédés de traitement des effluents liquides ou gazeux. Les procédés les plus fréquemment utilisés sont les procédés dynamiques, notamment les procédés à plancher fixe et les procédés en batch.

Les procédés en lit fixe présentent certains avantages par rapport aux systèmes batch tels que la facilité d'opération, la grande efficacité, le plus faible coût (on peut traiter de grands débits d'eaux usées par une quantité adéquate de matériau poreux), la possibilité de régénération [20 ; 21] ainsi que la possibilité de concentrer les métaux [22 ; 23].

I.4.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus par lequel des molécules d'une espèce appelée adsorbant (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide, appelé adsorbant.

L'adsorption peut être physique ou chimique en fonction de la nature des interactions se produisant entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. [19]

I.4.2. Types d'adsorption.**I.4.2.1. L'adsorption physique (physisorption)**

L'adsorption physique implique des interactions très faibles entre des entités moléculaires telles que l'attraction de van der Waals et les forces dues aux interactions de polarité électrostatique. la physisorption est réalisée à basse température et se produit sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbât. Elle est réversible et peu spécifique, les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées.

L'ampleur des interactions mises en jeu peut être estimée par des énergies d'adsorption comprises entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ et sont considérées comme faibles : la désorption peut être totale.

I.4.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très précisément, elle s'accompagne d'une variation drastique de l'énergie d'activation. Elle résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹ et la désorption est difficile. [15]

L'adsorption physique peut être réalisée en monocouches ou en multicouches, tandis que l'adsorption chimique est monomoléculaire car la présence de liaisons covalentes entre adsorbât et adsorbant exclut la possibilité de couches polymoléculaires.

I.4.3 les facteurs influant sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption en phase liquide [15]. On distingue les facteurs liés à :

➤ L'adsorbant

- la nature des groupements fonctionnels de surface.
- la texture (surface et distribution des pores) qui dépend de la nature du précurseur utilisé pour la préparation du charbon actif et du mode d'activation.

➤ L'adsorbât

- sa masse moléculaire.
- sa polarité.
- la taille de la molécule.
- sa solubilité.

➤ **L'environnement**

Il s'agit des conditions opératoires sous lesquelles se déroule le processus :

- le pH du milieu.
- les concentrations en adsorbant et adsorbat.
- la température.
- le temps de contact adsorbat-adsorbant.
- la vitesse d'agitation.
- existence d'espèces compétitives pour les mêmes sites actifs d'adsorption (cas des mélanges).

I.4.4. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la quantité adsorbée à l'équilibre d'un composé gazeux ou liquide sur une surface à pression et température constante. L'équation générale s'écrit :

$$q_e = f(c_e)$$

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Où q_e représente la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de charbon (mg/g) et C_e la concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

I.4.4.1. Classification

Parmi les classifications proposées dans la littérature, on distingue celle de Brunauer et coll., et celle de Gilles et coll.

a. Classification de Gilles et coll [25]

Cette classification présente quatre classes nommée par convention S, L, H et C (figure I.8)

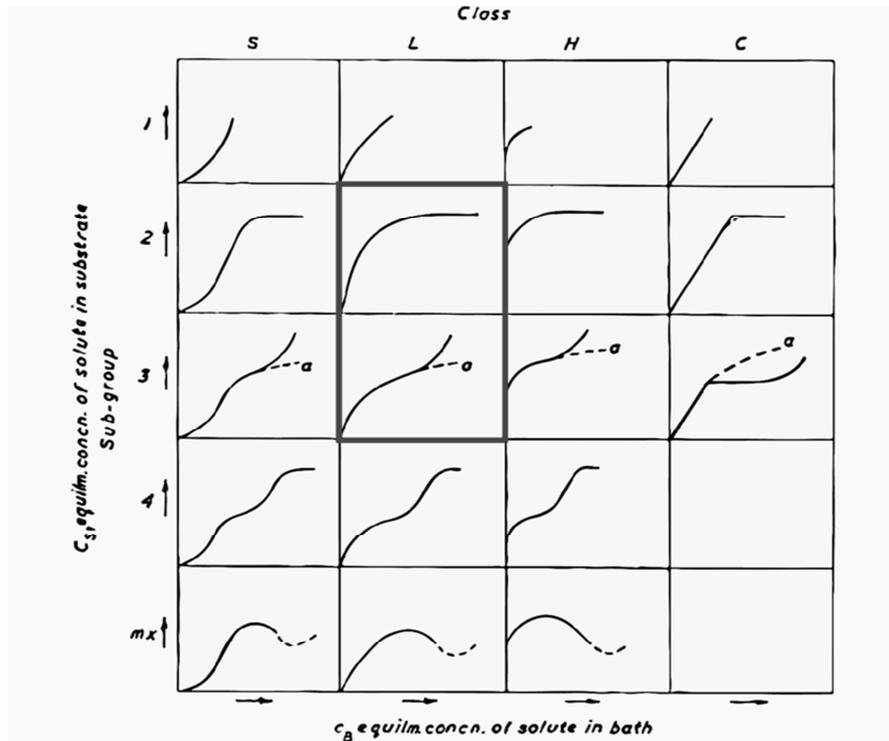


Figure I.8 : Classification de Gilles et coll

La classe S est obtenus lorsque des molécules polaires sont adsorbées sur des adsorbants polaires et dans un solvant polaire, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbé croit. Au fur et à mesure que la quantité d'adsorption augmente, elle devient progressivement plus légère. L'explication proposée est que la molécule adsorbée favorise l'adsorption de la molécule suivante, résultant en une couche d'adsorption dans laquelle la molécule est adsorbée verticalement en raison de l'attraction latérale. Cette disposition convient lorsque le solvant entre en compétition avec le soluté pour l'occupation du site d'adsorption. [25]

La classe L dite de LANGMUIR, est la plus fréquente, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption des molécules de soluté se produit à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre le solvant et les molécules de soluté pour occuper le site d'adsorption est faible. [25]

La classe H Ils sont obtenus lorsqu'il existe une affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. A de très faibles concentrations, la courbe ne démarre pas à zéro, mais à une valeur positive sur l'axe d'adsorption. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L.

La classe C est caractéristique de l'adsorption de molécules de soluté ayant une grande affinité pour un solide.

b. Classification de Brunauer et coll. [15]

Type I: C'est une courbe de Langmuir simple et complète. L'isotherme de ce type est caractérisée par l'existence d'une asymptote horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants possédant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est faible.

Type II: L'isotherme d'adsorption de ce type est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre: cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que cette isotherme d'adsorption est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. Le point B (point d'inflexion) arrive habituellement aux alentours du remplissage complet de la première monocouche adsorbée, et, avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que, à saturation, le nombre de couches soit infini.

Type III: Ces isothermes sont caractérisées principalement par des chaleurs d'adsorption égales ou inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbât. Ainsi, au cours du processus, l'adsorption complémentaire est facilitée parce que l'interaction de l'adsorbât avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante.

Type IV: Comme pour le type II, l'inflexion du type IV arrive généralement près de la fin de la première monocouche. L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de l'azote à 77 K) ; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire.

Type V: Les isothermes de type V résultent d'un faible potentiel d'interaction adsorbât adsorbant semblable aux isothermes de type III. Cependant, les isothermes de type V sont aussi associées aux pores dans la même gamme que ceux du type IV.

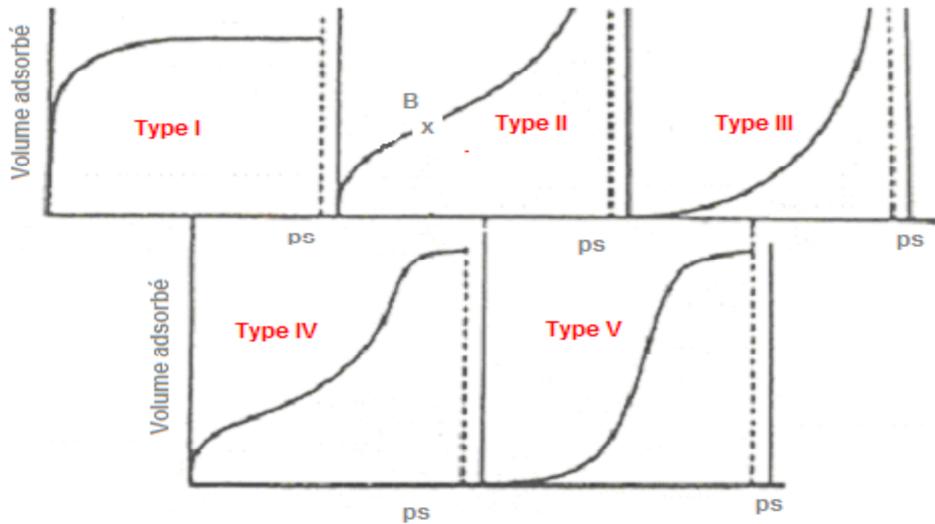


Figure I.9 : Classification des différents types d'isothermes d'adsorption selon Brunauer et coll.

I.4.4.2. Modèles de l'équilibre d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité de matière adsorbée sur le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre et à température constante. La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun des modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée pouvant comporter de deux à cinq paramètres. [29]

a. modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918), repose sur une vision cinétique de l'adsorption de soluté sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, qui sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes:

- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former.
- chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution.
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Cette isotherme est représentée par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots \mathbf{I (1)}$$

q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

x : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

q_m : quantité maximale de soluté par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g).

C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

K_L : constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

Aux faibles concentrations, la quantité adsorbée q_e augmente linéairement avec C_e et

l'équation de Langmuir se réduit à :

$$q_e = \frac{x}{m} = q_m K_L C_e \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (2)}$$

Aux fortes concentrations $K_L C_e \gg 1$, la surface du solide est complètement saturée et

l'équation précédente est réduite à : $q_e = q_m$

La forme linéaire de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale q_m et la constante K_L :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (3)}$$

b. modèle de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich (1926), qui ne repose sur aucune théorie particulière :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (4)}$$

Où K_F et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque molécule et pour chaque température :

- K_F donne une indication grossière de la capacité d'adsorption.
- $1/n$ représente l'intensité d'adsorption ($n > 1$). Il mesure l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Cette dernière est d'autant plus hétérogène que $1/n$ tend vers zéro.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich permet de déduire les paramètres de ce modèle :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (5)}$$

c. Autres modèles mathématiques

D'autres modèles plus sophistiqués ont été développés pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbat. Les principaux sont répertoriés dans le tableau I.4. La plupart de

ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins 3 paramètres, ce qui rend leur généralisation délicate dans le cas de mélanges. [15]

Tableau I.4: Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs

Nom du modèle	Equation	Description
Brunauer-Emmet-Teller (BET)	$q_e = \frac{q_{max} K_1 C e}{(1 - K_2 C e)(1 + (K_1 - K_2) C e)}$	Adsorption multicouche sur surface homogène (interactions adsorbant adsorbé et entre les molécules adsorbées)
Langmuir-Freundlich	$q_e = q_{max} \frac{(K C e)^\gamma}{[1 + (K C e)^\gamma]}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène)
Fowler-Guggenheim	$C e = \frac{\frac{q_e}{q_{max}}}{K \left(1 - \frac{q_e}{q_{max}}\right)} e^{\frac{-Z E}{R T} \frac{q_e}{q_{max}}}$	Prise en considération approximative des interactions latérales à partir du modèle de Langmuir
Jovanovic	$q_e = q_{max} (1 - e^{-K C e})$	Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécaniques entre les molécules adsorbées et désorbées
Jovanovic-Freundlich	$q_e = q_{max} (1 - e^{-(K C e)^\gamma})$	Modèle semi-empirique d'adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle de Jovanovic
Radke-Prausnitz	$q_e = q_{max} \frac{K C e}{[1 + (K C e)^\gamma]}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif)
Tóth	$q_e = q_{max} \frac{K C e}{[1 + (K C e)^\gamma]^{1/\gamma}}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène

I.4.5. Modèles de la cinétique d'adsorption

La cinétique présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant industriel et constitue l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. Elle est exprimée en termes de taux de rétention de polluant en fonction du temps de contact. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques. L'ordre de la réaction est un paramètre aussi important que ces derniers afin de déterminer ces mécanismes. Les ordres concernant l'adsorption les plus cités dans la littérature sont : [15]

I.4.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre exprimé par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (6)}$$

Avec à t=0, q_t=0

Après intégration, on obtient :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (7)}$$

Avec, q_e et q_t les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement (mg.g⁻¹) et k₁ la constante de vitesse (min⁻¹). La représentation de log (q_e - q_t) en fonction du temps permet de déterminer la valeur de k₁.

I.4.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

L'équation différentielle qui régit la cinétique d'adsorption du second ordre a la forme suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (8)}$$

Avec à t=0, q_t=0

L'intégration de cette équation permet d'obtenir : $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (9)}$

q_e et q_t les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t respectivement et k₂ est la constante de vitesse.

La représentation de t/q_e en fonction du temps donne accès à la valeur de la constante k₂.

I.4.5.3. Modèles simplifiés de Mutlu [15]

❖ **Equations du modèle**

• **Bilan matière sur la colonne**

Pour l'adsorption des solutions diluées, la variation de la concentration de l'adsorbat en fonction du temps ($\frac{dc}{dt}$) est négligeable dans le fluide en comparaison avec la variation dans la phase solide, ce qui permet de simplifier le bilan matière dans la colonne. L'équation devient:

$$U \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \rho \frac{dq}{dt} = 0 \dots\dots\dots \mathbf{I (10)}$$

La résistance globale au transfert de matière dans le film et à l'intérieur des particules peut être estimée par un coefficient global de transfert de matière (K_g) :

$$\frac{dq}{dt} = (k_g a) (c - c_e) \dots\dots\dots \mathbf{I (11)}$$

Avec: $(k_g a) = \frac{1}{\frac{1}{k_{ext} a} + \frac{1}{k_{int} a}}$

Où $a = \frac{3}{R}$; est la surface spécifique des pores.

k_{ext} : le coefficient de transfert externe ou k_f ($cm.s^{-1}$).

k_{int} : le coefficient de transfert interne ($cm.s^{-1}$).

c_e : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

Si l'adsorption est assez favorable, donc $c_e = 0$; l'équation se simplifie en :

$$U \frac{\partial c}{\partial z} + \left(\frac{(1-\epsilon) 3}{\epsilon R} \right) \rho k_g c = 0 \dots\dots\dots \mathbf{I (12)}$$

Après intégration entre c_{in} et c_{out} pour la concentration et entre 0 et H pour la hauteur du lit, on obtient :

$$C_{out} = C_{in} \exp\left(-\alpha \frac{K_g}{U} H\right) \dots\dots\dots \mathbf{I (13)}$$

Où :

$$\alpha = \left(\frac{(1-\epsilon) 3}{\epsilon R} \right)$$

H : la hauteur de lit (cm).

c_{out} : la concentration à la sortie de la colonne (mg/L).

c_{in} : la concentration à l'entrée de la colonne (mg/L).

En introduisant le nombre d'unités de transfert de matière N, défini par:

$$N = \alpha \frac{H \cdot K_g}{U}$$

Ou bien en fonction du temps de passage dans la colonne τ_c :

$$N = \alpha \cdot k_g \cdot \tau_c$$

L'équation devient :

$$C_{out} = C_{in} e^{-N} \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (14)}$$

Si les bornes d'intégration sont prises entre 0 et z pour la hauteur et c_{in} et $c(z)$ pour la concentration, il est possible de déduire l'évolution de la concentration suivant l'axe d'écoulement de la colonne :

$$C(z) = c_{in} e^{-N \cdot \frac{z}{H}} \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (15)}$$

En circuit ouvert, les relations précédentes deviennent :

$$\begin{aligned} C(z) &= c_{in} e^{-N \cdot \frac{z}{H}} \\ C_{out} &= c_{in} e^{-N} \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (16)} \end{aligned}$$

• **Bilan matière sur le réservoir**

En supposant que le réservoir est parfaitement agité ouvert, le bilan de matière donne, sachant que le système global fonctionne en circuit fermé :

$$\frac{dc_{in}}{dt} = \frac{1}{\tau_R} (C_{out} - C_{in}) \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (17)}$$

Où τ_R est le temps de passage dans le réservoir ($\tau_R = V_R / Q_0$).

La substitution de l'équation **I (16)** dans l'équation **I (17)** donne

$$\frac{\partial c_{in}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_R} (c_{in} e^{-N} - c_{in}) \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (18)}$$

La solution de cette équation avec la condition initiale : $t = 0, c_{in} = c_0$ est :

$$c_{in} = c_0 \exp[(e^{-N} - 1)t/\tau R] \dots\dots\dots \text{I (19)}$$

Qui est l'équation qui décrit le premier modèle simplifié.

La quantité adsorbée dans la colonne peut être déduite sachant les concentrations de sortie c_{out} et d'entrée c_{in} , la masse de charbon et le volume de la solution qui circule dans la colonne correspondant à une hauteur H donnée :

$$q(t) = v/m(c_{in} - c_{out}) = c_{in} v/m(1 - e^{-N}) \dots\dots\dots \text{I (20)}$$

D'où :

$$q(t) = v \cdot v_0/m [(e^{-N} - 1)t/\tau R] (1 - e^{-N})$$

Et en circuit ouvert, cette équation devient :

$$q(t) = v/m(c_0 - c_{out}) = c_0 v/m(1 - e^{-N}) \dots\dots\dots \text{I (21)}$$

I.4.6 Les différents processus de transport dans les adsorbants

Lors de l'adsorption du germe sur le solide, il se produit un transfert de masse de la molécule de la phase liquide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus se déroule en plusieurs étapes au sein des particules d'adsorbant (Figure I.10).

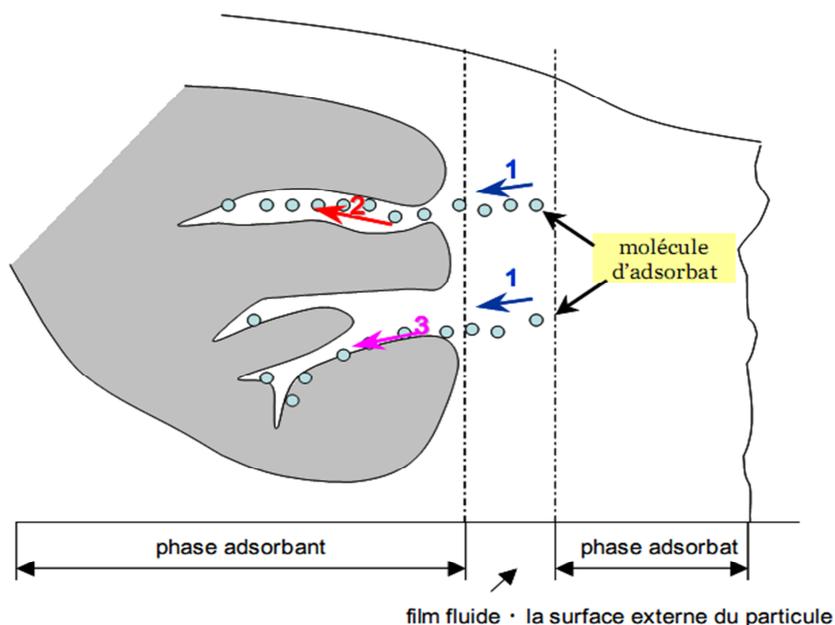


Figure I.10: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain poreux

1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

I.4.6.1. Transfert de masse externe (diffusion externe)

Il correspond au transfert de solutés (molécules de la phase liquide) de l'intérieur de la solution vers la surface externe des particules. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement liquide à travers la couche adsorbante. Le facteur de transmission k_f correspondant peut être estimé par des corrélations obtenues empiriquement pour le milieu granulaire. [15]

- A partir de la relation de Ranz et Levenspiel, valable pour les systèmes gazeux et liquides :

$$Sh = 2 + 1,8 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{1/3} \quad (10 < Re < 10^3)$$

Où Sh est le nombre de Sherwood :

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_m}$$

Re , est le nombre de Reynolds défini en fonction du diamètre des particules :

$$Re = \frac{\rho U d_p}{\mu}$$

Sc est le nombre de Schmidt :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m}$$

Avec : k_f , coefficient de transfert à la surface des grains ($m \cdot s^{-1}$).

d_p , diamètre moyen des grains d'adsorbant (m).

D_m , coefficient de diffusion moléculaire ($m^2 \cdot s^{-1}$).

U , vitesse superficielle d'écoulement ($m \cdot s^{-1}$).

μ , viscosité de la phase fluide (Pa.s).

ρ , masse volumique de la phase fluide ($kg \cdot m^{-3}$).

- A partir de la corrélation de Wilson Geankoplis :

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_m} = \frac{1,09}{\varepsilon_p} Sc^{1/3} Re^{1/3} \quad (0,0015 < Re < 55)$$

Ou bien :

$$k_f = \frac{1,09 U^{1/3}}{\varepsilon_p} \left(\frac{D_m}{d_p} \right)^{2/3}$$

I.4.6.2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)

Il a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion effectifs qui regroupent plusieurs phénomènes de migration [15] :

- diffusion moléculaire : Ce mode de transport est dû à la collision entre molécules de composés différents. Ces collisions résultent en un échange de quantité de mouvement entre les composés.
- diffusion de Knudsen : Dans ce mode de diffusion le libre parcours moyen des molécules est largement supérieur au diamètre du capillaire. Les collisions molécules-parois sont alors prépondérantes par rapport aux collisions molécules-molécules. Le déplacement des molécules est alors dû aux collisions successives avec les parois.
- écoulement de Poiseuille dans le cas de pores larges : L'écoulement de Poiseuille est le régime d'écoulement dominant pour des nombres de Knudsen faibles. Cet écoulement dépend du gradient de pression entre la sortie et l'entrée du capillaire. Dans les capillaires, le régime d'écoulement est alors laminaire. Cette contribution est généralement faible et est négligée par rapport aux contributions des autres modes de diffusion.

Pour un système gazeux composé de A et B, les coefficients de diffusion dans le volume des pores, sont corrélés aux diffusivités moléculaire D_m et de Knudsen D_K par la relation simple suivante:

$$D_p = \left(\frac{1-\alpha y_A}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \dots\dots\dots \mathbf{I (22)}$$

Où $\alpha = 1 + \frac{N_B}{N_A}$

Pour les cas de la contre diffusion moléculaire, $N_A = -N_B$, $\alpha = 0$, ou quand la fraction de A dans le mélange est très faible : $y_A = 0$, l'équation se réduit à:

$$D_p = \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \dots\dots\dots \mathbf{I (23)}$$

La diffusivité effective dans les solides poreux se calcule alors sachant la porosité de l'adsorbant et le facteur de tortuosité pour tenir compte des orientations aléatoires des pores :

$$D_e = D_p \cdot \frac{\epsilon_p}{\tau_p} \dots\dots\dots \mathbf{I (24)}$$

- Où : D_k : le coefficient de diffusion de Knudsen ($m^2 \cdot s^{-1}$).
- D_m est le coefficient de diffusion moléculaire du constituant A ($m^2 \cdot s^{-1}$).
- D_p est le coefficient de diffusion du constituant A dans les pores ($m^2 \cdot s^{-1}$).
- D_e est le coefficient de diffusion effectif du constituant A dans les particules ($m^2 \cdot s^{-1}$).
- τ_p le facteur de tortuosité dans les particules d'adsorbant.
- ε_p la porosité des particules.

Le facteur de tortuosité doit être considéré comme un paramètre empirique, à déterminer expérimentalement. Il peut se déduire à partir de relations empiriques telles que (suzuki 1990):

$$\gamma = \frac{(2-\varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p} \dots\dots\dots \mathbf{I (25)}$$

$$\gamma = \varepsilon_p + 1,5(1 - \varepsilon_p) \dots\dots\dots \mathbf{I (26)}$$

Sa valeur se situe généralement entre 2 et 6 pour les adsorbants courants et diminue avec l'augmentation de la porosité. Une trop grande valeur signifie la présence d'autres mécanismes de transfert tandis qu'une valeur trop faible indique l'implication de la diffusion de surface.

Les diffusivités moléculaires D_m sont calculées par la théorie cinétique des gaz et les diffusivités de Knudsen peuvent être estimées si la taille moyenne des pores est connue :

$$D_k = 1,534d_{pore}\sqrt{T/M} \dots\dots\dots \mathbf{I (27)}$$

- Où : d_{pore} est le diamètre moyen des pores (m).
- M la masse molaire du constituant considéré ($kg \cdot mol^{-1}$).
- T la température (K).

Dans la pratique, la diffusion de Knudsen s'applique uniquement pour l'état gazeux, car le libre parcours moyen des molécules dans les liquides est très petit comparé à la dimension des molécules. La probabilité de chocs molécules/molécules est alors plus élevée que la probabilité de chocs molécules/paroi des pores.

Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire. On peut déduire alors la diffusivité dans les pores telle que:

$$D_p = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_m$$

La diffusivité moléculaire d'un liquide peut être estimée à partir de la viscosité du liquide en utilisant la formule de Stokes-Einstein :

$$D_m = \frac{kT}{3\pi\mu\sigma}$$

Où k est la constante de Boltzmann.

μ la viscosité du solvant (Pa.s).

σ le diamètre des molécules du constituant considéré.

Elle peut aussi être calculée par des relations semi-empiriques comme celle de Wilke et Chang telle que :

$$D_m = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} T \sqrt{\phi M_s}}{\mu V_b^{0,6}} \dots\dots\dots \mathbf{I (28)}$$

T : température (K).

ϕ : Facteur d'association du solvant (pour l'eau $\phi = 2.6$).

M_s : masse moléculaire relative au solvant (pour l'eau $M_s = 18 \text{g. mol}^{-1}$).

μ : viscosité dynamique du solvant. (pour l'eau à 30°C, $\mu = 0,805 \text{ mPa.s}$).

V_b : volume molaire du soluté à son point d'ébullition normal calculé à partir de la corrélation de Lebas.

I.4.6.3. Diffusion de surface

Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [15]. Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux, soit une diffusivité totale effective résultante D_e obéissant à la relation :

$$D_e = D_p + (1 - \varepsilon_p) \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial c} \dots\dots\dots \mathbf{I (29)}$$

Où : ρ_p est la masse volumique apparente des particules d'adsorbant (kg.m^{-3}).

D_s : le coefficient de diffusion en phase adsorbée (de surface) ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

q : la quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mol.kg^{-1}).

c : la concentration en phase fluide dans les pores (mol.m^{-3}).

Selon l'importance de l'un ou de l'autre de ces mécanismes de diffusion, plusieurs modèles simplifiés représentent la cinétique de transfert de matière global entre la phase fluide et la phase adsorbée. Citons par exemple les modèles suivants :

• **Cas où le transfert externe est dominant**

En effectuant un bilan de matière autour du grain, nous avons :

$$\frac{6}{d_p} k_f (c_s - c) = \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (30)}$$

Où k_f : le coefficient de transfert fluide-solide ($m.s^{-1}$).
 c_s : la concentration à la surface du grain ($mol.m^{-3}$).

• *Cas où la diffusion de surface est dominante :*

Dans ce cas, le bilan matière dans la particule donne :

$$D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (31)}$$

Où r est la distance radiale dans le grain supposé sphérique ($0 \leq r \leq R$) (m).

• **Cas où la diffusion dans les pores est dominante**

Si la diffusion de surface ne contribue que faiblement au transport de matière, nous avons alors :

$$D_e \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (32)}$$

I.4.7 Les réacteurs d'adsorption

I.4.7.1 Réacteur parfaitement agité discontinu (Réacteur batch)

L'exemple de ce type de réacteur est une cuve agitée dans laquelle on charge au départ une quantité donnée de matière et qu'on laisse ensuite évoluer en fonction du temps. Il n'y a donc ni de flux d'entrée ni de flux de sortie. Par définition, la concentration est égale en tout point du réacteur. Ce réacteur est bien souvent connu sous le nom de réacteur «batch» ou réacteur fermé uniforme [26 ; 19].

I.4.7.2 Réacteur à lit fixe

Les lits tassés sont une partie essentielle de l'équipement de génie chimique. Un lit tassé est une colonne ou un tube creux rempli d'un matériau et dans lequel circule un ou plusieurs fluides [27; 19].

L'adsorption en phase liquide dans des lits fixes est l'un des procédés les plus importants utilisés dans l'industrie pour la séparation des hydrocarbures, la purification des eaux usées, les procédés d'échange d'ions, la biosorption, les applications chromatographiques, etc. [28 ; 19]. La modélisation de la dynamique de ces procédés nécessite la prise en compte des phénomènes d'écoulement dans la phase interstitielle. Cet écoulement est généralement considéré dans un lit fixe comme étant piston avec prise en compte d'un phénomène de

dispersion. L'évaluation des pertes de charge et phénomènes de dispersion de cet écoulement est nécessaire à une modélisation dynamique d'un lit fixe. Généralement, on cherche à minimiser le phénomène de dispersion, car il a pour effet d'étaler le profil de concentration le long de la colonne d'adsorption ce qui ne facilite pas d'éventuelles séparations [29 ; 19].

I.4.7.3 Réacteur à lit fluidisé

Le développement de l'efficacité de procédés de séparation par adsorption conduit à un intérêt accru pour les systèmes à lit fluidisé solide-liquide. Plusieurs applications réussies sont rapportées pour l'élimination par adsorption de différents polluants des eaux usées. Un lit fluidisé est un lit tassé à travers lequel le fluide s'écoule à une vitesse si élevée que le lit est desserré et le mélange de particules et de fluides se comporte comme s'il s'agissait d'un fluide. Ainsi, lorsqu'un lit de particules est fluidisé, le lit entier peut être transporté comme un fluide, si on le désire. Les flux de gaz et de liquide peuvent être utilisés pour fluidiser un lit de particules. Dans les lits fluidisés, le contact des particules solides avec le milieu de fluidisation (un gaz ou un liquide) est grandement amélioré par rapport aux lits garnis. La raison la plus commune pour fluidiser un lit est d'obtenir une agitation vigoureuse des solides en contact avec le fluide, conduisant à un excellent contact du solide et du fluide et du solide et de la paroi.

Le système à lit fluidisé présente de meilleures caractéristiques concernant l'uniformité des champs de température et de concentration et évite la formation de zones mortes et le colmatage, typique de l'adsorption classique en lit fixe [30 ; 27]. L'intérêt essentiel d'un réacteur à lit fluidisé réside en une perte de charge inférieure par rapport à un lit fixe, à solide granulaire et vitesse de passage donnée, la différence étant d'autant plus grande que la vitesse est plus élevée [31].

I.4.8. L'adsorption dans les colonnes à lit fixe

I.4.8.1. Courbe de perçage ou de fuite

Le charbon actif extrudé est utilisé sous forme de lit fixe, traversé soit par un gaz, soit par un liquide. Le charbon va se saturer progressivement : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est appelé 'front d'adsorption'. La courbe de perçage correspond à l'évolution temporelle de la concentration en sortie d'un lit fixe, c_{sortie} , alimenté en continu par une solution de concentration c_0 (Figure I.12).

L'examen d'une courbe de perçage (ou de percée) met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (Figure I.11) :

- le temps de perçage 'tp', qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé, et que la concentration de sortie atteigne la limite fixée.
- la pente de la courbe de percée qui permet de déduire le front de perçage. Le rendement le plus élevé du procédé correspond au temps de perçage le plus long obtenu lorsque la surface de perçage est quasiment verticale.

La forme des courbes de perçage dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit. La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de perçage est vertical.

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 coll.* pour l'adsorption sur charbon d'un mélange de benzène et de toluène dans de l'hélium (Figure I.12). Au début de l'élution, les deux composés s'adsorbent, puis au fur et à mesure que le charbon se sature, le benzène est déplacé par le toluène. Pour un gaz contenant plusieurs molécules, Shin *et coll.* ont observé le même type de comportement. D'après ces auteurs, les courbes de perçage permettent de mettre en évidence une adsorption préférentielle du xylène suivi dans l'ordre de : l'éthylbenzène, le toluène, le tri ou tétrachloroéthylène, le benzène, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme.

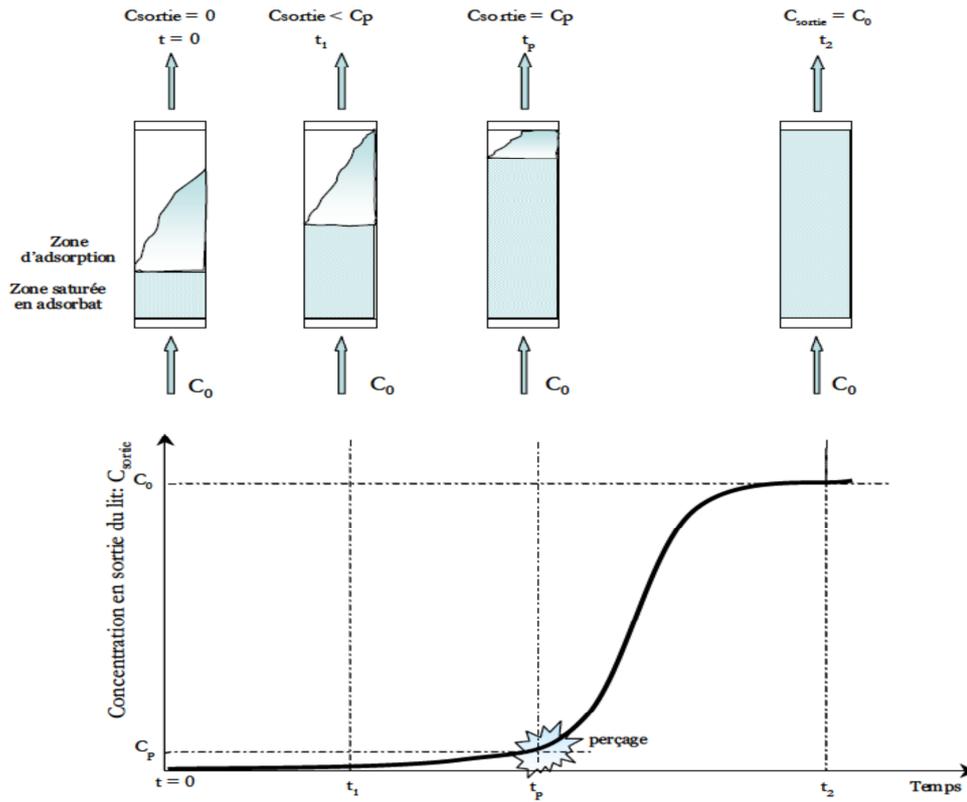


Figure I.11 : Courbe de perçage pour un lit fixe (breakthrough curve).

- C_{sortie} - concentration en sortie du lit fixe ;
- C_0 - concentration d'alimentation ;
- C_p concentration de sortie maximale tolérée.

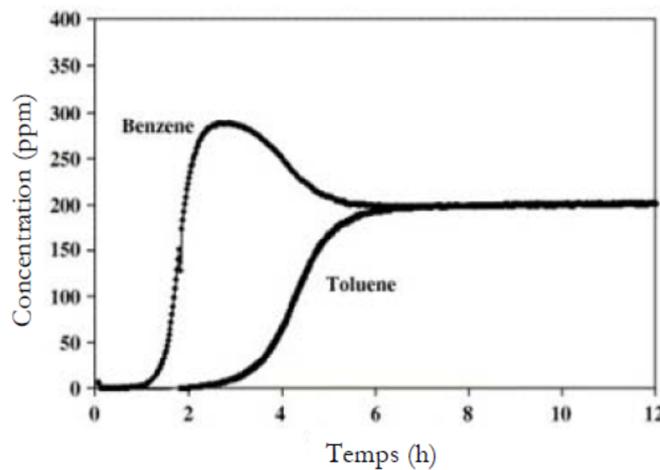


Figure I.12: Courbes de perçage sur charbon d'un mélange benzène – toluène

I.4.8.2. Modélisation des adsorbours à lit fixes

I.4.8.2.1. Modèle de Bohart et Adams [18]

Bohart et Adams (1920) ont établi une équation fondamentale qui décrit la relation entre la concentration résiduelle de soluté et le temps d'adsorption sur un charbon actif dans une colonne à lit fixe fonctionnant en circuit ouvert. Ce modèle suppose que le taux d'adsorption est proportionnel à la capacité d'adsorption résiduelle du solide et à la concentration de la substance adsorbée. Ainsi la diminution de la capacité d'adsorption résiduelle du charbon en fonction du temps est proportionnelle à la vitesse de l'adsorption. Le modèle d'Adams Bohart a été un des premiers à décrire les courbes de percée d'un lit de charbon actif. L'équation suivante donne le temps de percée en fonction de paramètres opératoires de l'adsorbours :

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k N_0 \frac{H}{u} - k c_0 t$$

Où : N_0 est la capacité maximale d'adsorption $N_0 = q_e \frac{1-\epsilon}{\epsilon}$, (mg.L⁻¹) ;

H est la hauteur de lit (mm) ;

c_0 : concentration initiale (mg. L⁻¹) ;

U : vitesse dans le réacteur supposé vide (cm.min⁻¹) ;

k : Constante d'Adams – Bohart

Les constantes du modèle k et q_e peuvent être déterminés par régression linéaire pour un débit et une hauteur donnés.

I.4.8.2.2. Le modèle du temps de service en profondeur de lit (Bed depth service time (BDST))

L'équation de Bohart et Adams combinée à celle de Thomas (1944), conduit à l'équation développée par Dole et Klotz (1946) et utilisée par Hutchins (1973) Elle est appelée le modèle de « Bed Depth Service Time »

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = \frac{k N_0 z}{u} - k c_0 t \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (33)}$$

D'où :

$$t = \frac{N_0}{u.c_0} \left[z - \frac{u.c_0}{k.N_0} \ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) \right] \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (34)}$$

En posant :

$$z_0 = \frac{u.c_0}{k.N_0} \ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (35)}$$

L'équation se ré écrit comme:

$$t_p = \frac{N_0}{c_0 u} (z - z_0) \dots\dots\dots \mathbf{I (36)}$$

Où, t_p est le temps de percée (h).

z_0 est la longueur de la zone dynamique de transfert de masse dans le lit (mm), qui est équivalente au front d'adsorption où la matière désorbée est saturée. Ce paramètre dépend de la profondeur critique du lit, définie comme la profondeur théorique minimale d'adsorbant suffisante pour empêcher un dégagement de polluant dans la solution effluente.

I.4.8. 2.3. Le modèle de Clark

Le modèle développé par Clark (1987) est basé sur l'utilisation d'un concept de transfert de masse en association avec l'isotherme de Freundlich. Il assume aussi que l'écoulement dans la colonne est de type piston [15]. Sur la base des lois de conservations de masse et en négligeant le phénomène de dispersion, Clark a obtenu la relation suivante :

$$\left(\frac{c_0}{c}\right)^{n-1} - 1 = Ae^{-rt} \dots\dots\dots \mathbf{I (37)}$$

Où n est le paramètre de Freundlich, A et r sont les constantes de Clark :

$$A = \exp\left(\frac{k_c q_e z}{u}\right) \text{ et } r = k_c c_0 \dots\dots\dots \mathbf{I (38)}$$

La linéarisation l'équation du modèle donne:

$$\ln\left[\left(\frac{c_0}{c}\right)^{n-1} - 1\right] = \ln A - rt \dots\dots\dots \mathbf{I (39)}$$

Dans le tracé $\ln\left[\left(\frac{c_0}{c}\right)^{n-1} - 1\right]$ en fonction du temps, les valeurs de r (h^{-1}) et A peuvent être déterminées par la pente et l'ordonnée à l'origine, respectivement.

I.4.8.2.4 Modèle de Wolborska [15]

Wolborska (1989) a proposé ce modèle en se basant sur l'équation générale de transfert de masse pour un adsorbateur à lit fixe :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \dots\dots\dots \mathbf{I (40)}$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -v \frac{\partial N}{\partial z} = \beta(c - c_i) \dots\dots\dots \mathbf{I (41)}$$

La vitesse de migration v (mm.h⁻¹) satisfait la relation, connue sous le nom de loi de Wicke :

$$v = \frac{uc_0}{N_0+c_0}$$

Pour le mécanisme de diffusion dans la gamme des basses concentrations dans la courbe de percée, $c_i \ll c$, $c_0 \ll N_0$, et en supposant l'équilibre d'adsorption de type Freundlich, l'auteur a aboutit à l'équation suivante :

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{\beta_a c_0}{N_0} t - \frac{\beta_a z}{u} \dots\dots\dots \mathbf{I (42)}$$

Où :
$$\beta_a = \frac{u^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{u^2}} - 1 \right)$$

- Où : β_0 est le coefficient de transfert de masse externe en absence de dispersion axiale (h⁻¹).
- β_a est le coefficient de transfert de masse externe (h⁻¹).
- D est le coefficient de dispersion axiale (mm².h⁻¹).

Wolbroska observe que dans les lits très courts ou pour les grands débits de la solution traversant le lit, la diffusion axiale est négligeable ($\beta_a = \beta_0$).

I.4.8.2.5. Modèle de Thomas

Ce modèle (Thomas (1944) est très largement utilisé pour décrire les performances des colonnes d'adsorption à lit fixe (Rozada et coll. (2007) [15]. Il est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q_\infty m - c_0 v)\right)} \dots\dots\dots \mathbf{I (43)}$$

Où : c_0 et c sont respectivement les concentrations à l'entrée et à la sortie de la colonne (mg/L), k_{Th} est la constante de vitesse (mL/mg.min), q_∞ est la capacité maximale d'adsorption (mg/g), Q le débit d'alimentation (mL/min), v le volume de la solution (mL) et m la quantité d'adsorbant dans le lit (g)

Ce modèle qui suppose l'existence d'un équilibre adsorption/désorption de type Langmuir et une dispersion axiale négligeable, est obtenu avec l'hypothèse supplémentaire que la force motrice du procédé obéit à une cinétique de réaction réversible de 2nd ordre.

I.4.8.2.6. Modèle de Yoon –Nelson [15]

Ce modèle (Yoon et Nelson (1984) n'est pas seulement le moins compliqué des modèles, mais aussi il requiert moins de données détaillées concernant les caractéristiques de l'adsorbat, le type d'adsorbant ou les propriétés physiques du lit d'adsorption. Ce modèle suppose que le taux de diminution de l'adsorption probable pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la percée de l'adsorbant.

Pour un système à un seul constituant, cette équation s'exprime comme suit :

$$\frac{c}{c_0-c} = \exp(k_{YN}(t - t_{50})) \quad \dots\dots\dots \mathbf{I (44)}$$

Avec k_{YN} est la constante de vitesse (min^{-1}), t_{50} est le temps requis pour maintenir 50% de l'adsorbant initial (min) et t est le temps (min).

Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons les différents aspects pratiques de notre étude à savoir, le dispositif expérimental réalisé pour la mise en œuvre du procédé d'adsorption du bleu de méthylène, du méthyle orange et du mélange des deux sur un charbon actif extrudé et la procédure expérimentale. Les conditions opératoires, les méthodes de caractérisation du charbon, le mode de préparation des solutions et les techniques de mesure et d'analyse seront également décrites.

II.1 Matériels :**II.1.1 Description du dispositif expérimental :**

Toutes nos expériences ont été réalisées dans une installation expérimentale conçue au laboratoire de Génie des Réacteurs dans le cadre de la préparation de la thèse de doctorat portant sur l'adsorption à lit fixe [38] (Figure II.1). Celle-ci est composée d'une colonne cylindrique en verre de diamètre D intérieur de 0.9 cm et de hauteur H de 32.7 cm fonctionnant en circuit fermé, cette colonne contient un lit fixe de particules(charbon actif extrudé) qui sont entourées par deux distributeurs de liquide (grille à mailles fines) qui empêchent l'échappement de l'adsorbant.

A l'aide d'une pompe, le liquide est mis en circulation à partir d'un réservoir d'alimentation en plastique de volume de 3 litres.

Le but est d'introduire le fluide dans le charbon en passant par le bas de la colonne, Une fois la colonne traversée, le liquide est recueilli dans le réservoir d'alimentation en passant par une section de sortie de forme conique (collecteur) afin d'éviter la formation de bulles d'air lors de l'évacuation.

Le circuit d'alimentation de la colonne est muni d'un by -passe muni d'une vanne qui déverse dans le réservoir d'alimentation l'excédent en eau selon l'écart entre le débit de la pompe et le débit fixé grâce à un débitmètre gradué, très sensible, d'une capacité maximale de 1.08 l/h.

Le dispositif est muni d'une tuyauterie de faible diamètre afin d'éviter les pertes de charge ou de fausser les mesures.

Dans cette étude, l'utilisation d'une seule qualité d'eau (l'eau du robinet) est indispensable, c'est pour cela qu'un baril d'eau est rempli une fois pour toutes les expériences manipulées.



Figure II.1 : le dispositif expérimental

II.1.2 Appareillage d'analyse

a) PH-mètre

Pour l'analyse du liquide dans le réservoir, on a utilisé un PH mètre muni d'un thermostat évaluant la température au fur et à mesure du temps, le matériel utilisé est : pH-mètre de type BOECO Germany BT-675 (Figure II.2)



Figure II.2 : pH mètre utilisé dans l'expérimental.

b) Spectrophotomètre UV visible

Pour la lecture des valeurs de l'absorbance, on a utilisé Un spectrophotomètre UV visible de type SPECTROSCAN50 UV-VIS Spectrométrie comme le montre la figure II.3



Figure II.3 : Spectromètre utilisé.

II.2 Caractéristiques de la colonne

- La hauteur de la colonne (cm) : $H_c = 32.7$
- La hauteur du lit (cm) : $H=16$
- Le diamètre de la colonne (cm) : $D = 0.9$

- La section droite de la colonne (cm²) : $S_c = 0.6359$
- Le volume de la colonne (cm³) : $V_c = 20.792$
- Le temps de passage dans la colonne (min) :

$$\tau_c = \frac{V_c}{Q} = \frac{20.792/10^3}{1.08/60} = 1.155 \text{ min}$$

II.3 caractéristiques du réservoir

- Le volume du réservoir (L) : $V_R = 3$
- Le temps de passage dans le réservoir (min) : $\tau_r = \frac{V_r}{Q} = \frac{3}{1.08/60} = 166.67 \text{ min}$

II.4 Caractérisation du charbon actif utilisé

Dans notre travail, on a utilisé un charbon actif industriel extrudé dont les paramètres sont les suivants :

- Le rayon des particules (cm) : $R = 0,0375$
- La masse du charbon actif (g) (pour H=16cm) : $m = 5$
- La masse volumique apparente (g/cm³) : $\rho_{app} = 0,3982$
- La masse volumique réelle (g/cm³) : $\rho_{reel} = 1,3281$
- Le volume poreux total (cm³/g) : $V_p = 1,76$
- La porosité des particules : $\epsilon_p = \rho_{app} \cdot V_p = 0,695$
- La porosité de lit : $\epsilon_l = 1 - \frac{m}{HS_c \rho_{reel}} = 0.6299$
- Le taux d’humidité H% : $H\% = 10.806$

II.4.1 La masse volumique apparente ρ_{app}

La procédure utilisée consiste à introduire une quantité quelconque du charbon actif et le verser dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Pour éviter l’adhésion des particules et par conséquent la fausse lecture du volume, il est nécessaire de bien secouer l’éprouvette contenant l’échantillon afin de bien tasser les particules.

En connaissant la masse m de l’échantillon et le volume apparent Va, on accède à la masse volumique apparente pa du charbon par la relation :

$$\rho(\text{app}) = \frac{m}{va} \dots\dots\dots \text{II}(1)$$

II.4.2 Masse volumique réelle : $\rho_{réelle}$

Nous introduisons dans un pycnomètre de volume V_p , préalablement taré et contenant une quantité m de charbon, un volume V_m de méthanol. Nous avons pris soin de débarrasser le charbon de toute humidité en le laissant dans une étuve pendant 24 heures à une température de 110 °C. Le volume réel V_c occupé par le charbon est $V_c = V_p - V_m$ II(2)

La masse volumique réelle du charbon est: $\rho(\text{réelle}) = \frac{m}{V_c}$

II.4.3 Volume poreux total du charbon: V. P. T

Connaissant les masses volumiques réelle et apparente du charbon, nous déduisons le volume poreux total:

$$V_p = \frac{1}{\rho(\text{app})} - \frac{1}{\rho(\text{réel})} \text{ II(3)}$$

II.4.4 La porosité des particules ϵ_p :

La porosité moyenne des particules est déterminée par la relation :

$$\epsilon_p = \rho_{\text{app}} \cdot V_p = 0,695 \text{ II(4)}$$

II.4.5 pH de Point Charge Zéro (pHPCZ)

Le pHPCZ ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec le charbon actif [18].

➤ Protocole expérimental

Un volume de 50mL d'une solution de NaCl (0.05M) est placé dans des erlenmeyers, le pH est ajusté de 2 à 12 puis 0.15g d'adsorbant est ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH final est mesuré. On trace le (pH initial- pH final) en fonction du pH initial. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne donc pH (final)=pH (initial) est le pHPCZ du charbon actif.

II.5 Mode opératoire

II.5.1 adsorption dans la colonne

Des solutions du bleu de méthylène, du méthyle orange ou du mélange ont été introduites dans le réservoir à une concentration initiale $C_0 = \pm 5 \text{ mg/l}$ à un PH de 8. Chaque solution est agitée durant 2 h à l'aide d'un agitateur fixé dans le réservoir (l'agitation ne s'arrête pas jusqu'à la fin de l'expérience).

La colonne est alimentée de la solution à partir du réservoir contenant 3 litres à l'aide d'une pompe branchée à ce dernier. Un débitmètre est placé entre l'entrée de la colonne et la sortie de la pompe afin de fixer le débit à la valeur désirée. La circulation de la solution est assurée d'une façon ascendante. Pour l'étude de la cinétique d'adsorption, un prélèvement initial à $t=0$ est effectué afin de connaître la concentration initiale C_0 expérimentale des solutions, ensuite, chaque 30 minutes on prélève un échantillon de $V=3 \text{ ml}$ qui nous permet de lire l'absorbance à la longueur d'onde qui correspond au colorant utilisé ($\lambda_{\text{BM}}=664 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{MO}}=474 \text{ nm}$) pour but de suivre l'évolution de la concentration jusqu'à l'obtention d'une concentration $C_t = \pm 0 \text{ mg/l}$, c'est-à-dire la dépollution de l'eau, grâce aux courbes d'étalonnages dont l'explication est ci-dessous, on récolte les valeurs de la concentration et on trace la courbe de concentration $C=f(t)$ de chaque polluant.

Les paramètres opératoires suivants sont gardés fixes durant toutes les expériences :

- La masse du charbon actif dans la colonne : $m=5 \text{ g}$
- La hauteur du lit : $h=16 \text{ cm}$,
- le débit introduit est $Q_v=1.08 \text{ l/h}$
- le PH= 8
- la température : $T=32^\circ \text{c}$
- la taille des particules du l'adsorbant : $d=0.075 \text{ mm}$
- la concentration initiale $C_0 = \pm 5 \text{ mg/l}$

II.5.2 Les courbes d'étalonnages

Pour tracer les courbes d'étalonnages, nous avons préparé une solution mère de chacun des deux polluants dans un litre d'eau utilisé de robinet, avec une concentration de 20 mg/l , ensuite on a procédé à des dilutions de concentration comme suite : $C=0.5 \text{ mg/l}$; $C=1.5 \text{ mg/l}$; $C=3 \text{ mg/l}$; $C=4 \text{ mg/l}$; $C=5 \text{ mg/l}$; $C=6 \text{ mg/l}$; $C=7.5 \text{ mg/l}$; $C=9 \text{ mg/l}$; $C=10 \text{ mg/l}$. après 15 minutes d'agitation, on a procédé à une lecture d'absorbance et on a tracé $C=f(A)$.

La loi de Beer- Lambert établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution, l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \dots\dots\dots \text{II(5)}$$

- A : l'absorbance
- C : la concentration de la solution (mg/l)
- ϵ : Coefficient d'extinction ou d'adsorption ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), il dépend de la longueur d'onde et de la température.
- L : trajet optique (largeur de la cellule = 1cm).

L'application de cette loi permet de déduire le coefficient d'extinction massique ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) et donc les droites d'étalonnages peuvent s'écrire : $A = \epsilon \cdot C \dots\dots\dots \text{II(6)}$

A. La courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène

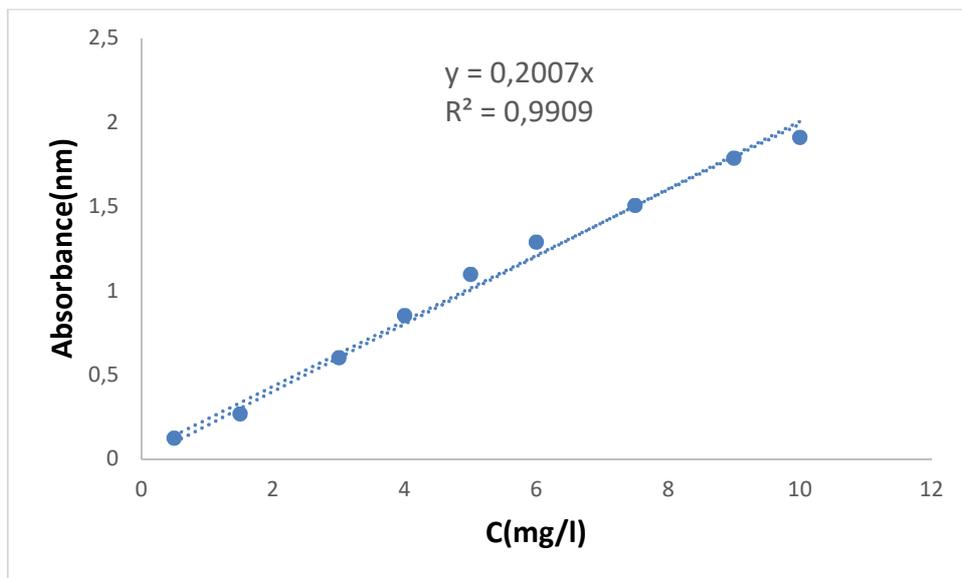


Figure II.4 : la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

B. La courbe d'étalonnage du méthyle orange

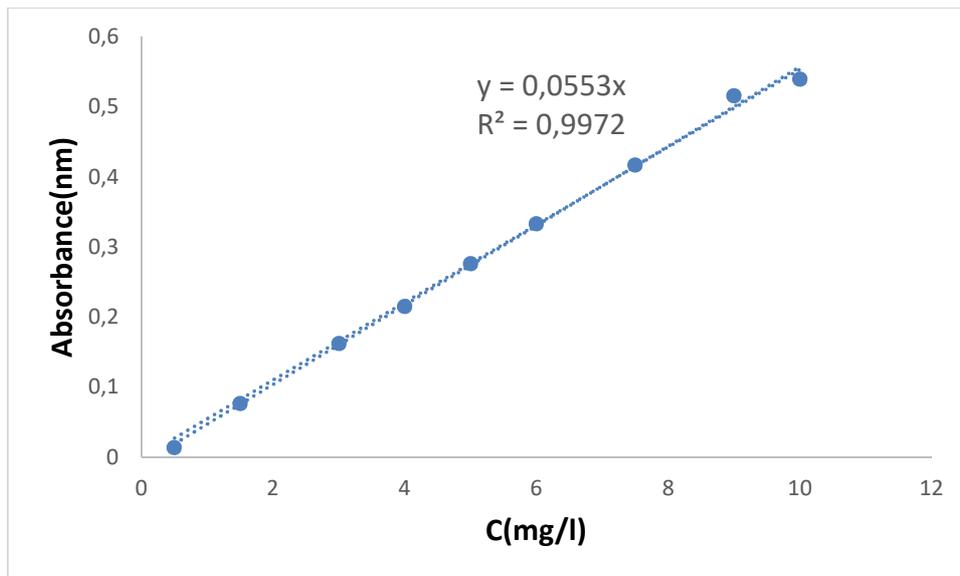


Figure II.5 : la courbe d'étalonnage du méthyle orange

C. La courbe d'étalonnage du mélange

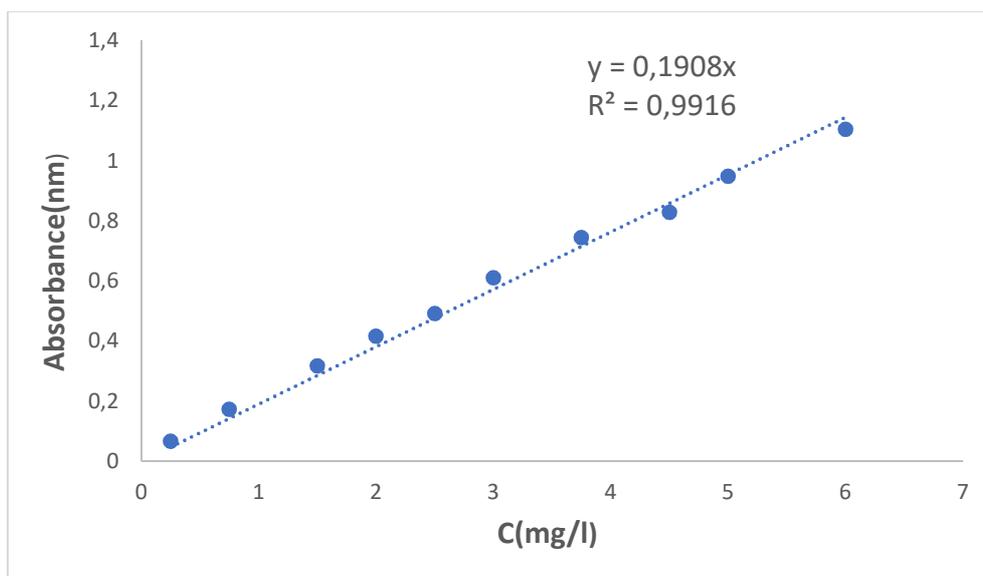


Figure II.6 : La courbe d'étalonnage de BM dans le mélange BM+MO

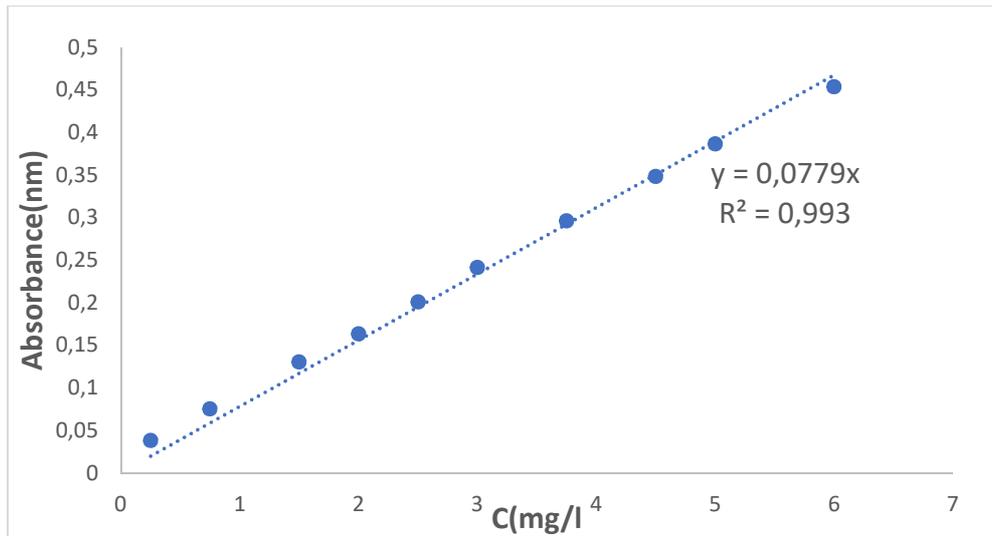


Figure II.7 : la courbe d'étalonnage de MO dans le mélange BM+MO

II.6. Le taux d'humidité

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

$$\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad \dots\dots\dots \text{II(7)}$$

Où

m_1 : masse de charbon avant étuvage

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

Dans ce chapitre, sont présentés les résultats de deux investigations théoriques et expérimentales que l'on a voulues complémentaires et qui sont entreprises sur les adsorbeurs à lit fixes.

Notre étude concerne le procédé d'adsorption des colorants, couramment étudié, le Bleu de Méthylène et le Méthyle Orange sur le charbon actif extrudé en colonne à lit fixe en solution unitaire (solution en un seul colorant) ou en solution binaire (mélange des deux colorants). Dans cette partie, tous les mélanges sont équimassiques de concentration égale ou proche de 5mg/l.

III.1 Détermination du temps d'équilibre

Pour voir l'évolution de la quantité adsorbée, on a tracé $q(t)=f(t)$ pour chaque polluant seul et dans le mélange.

➤ Bleu de méthylène

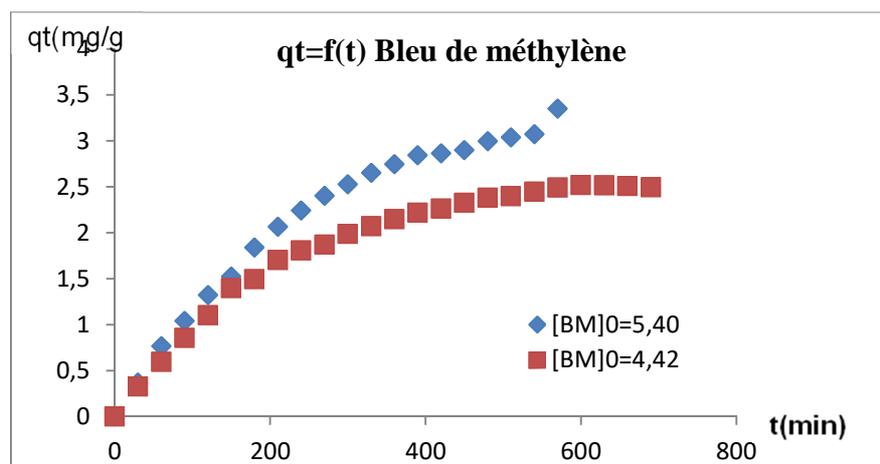


Figure III.1 : Détermination du temps d'équilibre pour le BM

➤ **Méthyle orange**

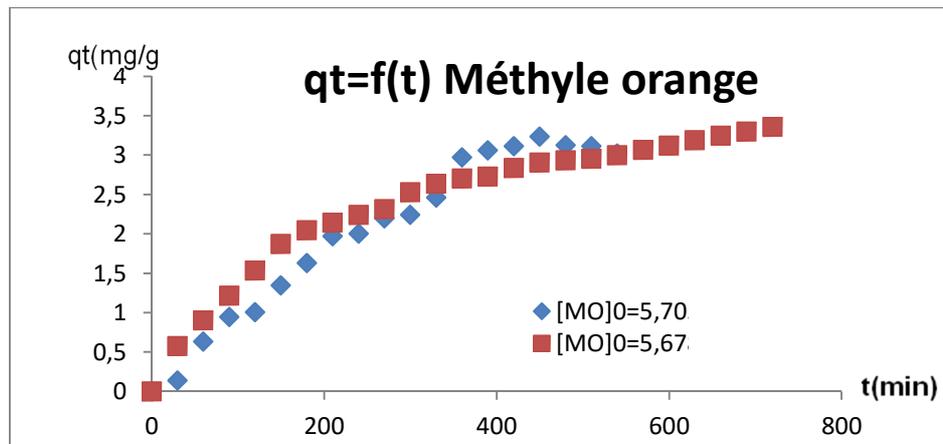


Figure III.2: Détermination du temps d'équilibre pour le MO

➤ **Mélange Bleu de méthylène et Méthyle orange**

Dans ce cas on peut faire une étude comparative entre le même adsorbant pour les deux essais puis entre les deux polluants dans chaque essai. Les graphes représentant les courbes de quantité de matière adsorbée sont comme suit:

• **Bleu de méthylène**

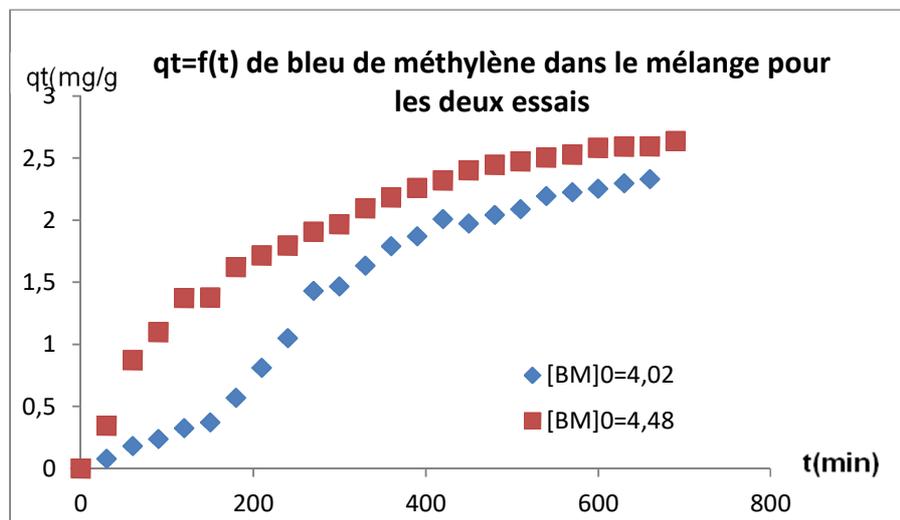


Figure III.3: Détermination du temps d'équilibre pour le BM dans le mélange BM+MO

- Méthyle orange

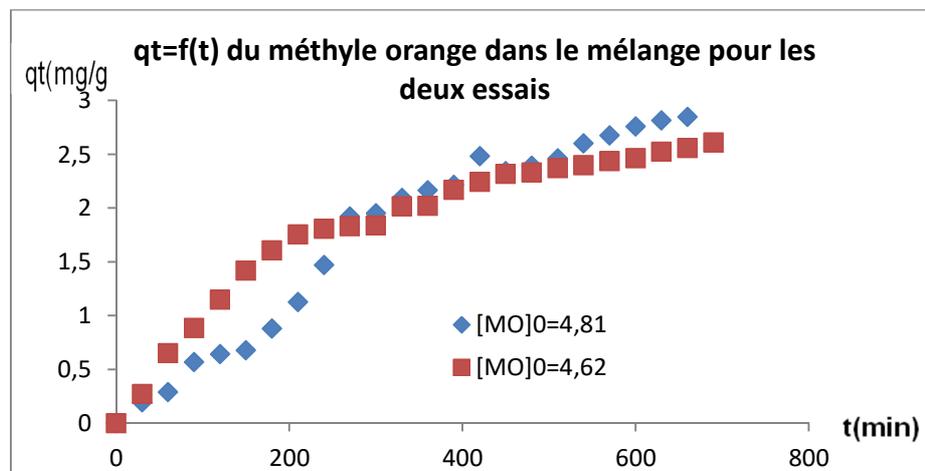


Figure III.4: Détermination du temps d'équilibre pour le MO dans le mélange BM+MO

- ❖ Le mélange

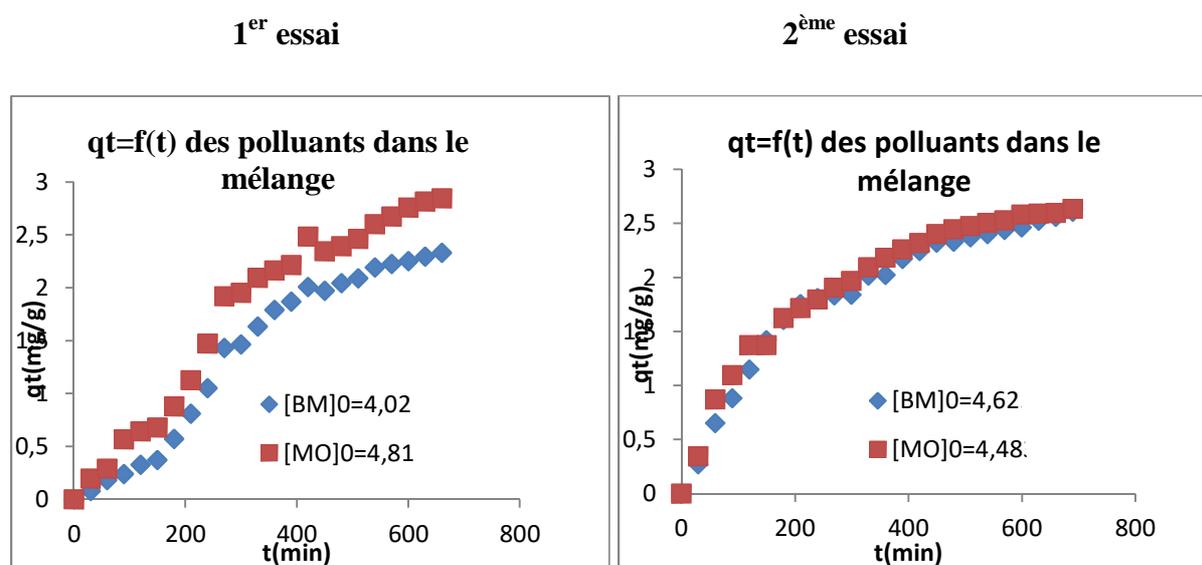


Figure III.5: Détermination du temps d'équilibre pour les polluants dans le mélange BM+MO

D'après les courbes si dessus on constate que le temps d'équilibre est de l'ordre de 390 min pour le BM en solution contenant le BM pur et de l'ordre de 540 min en mélange binaire avec le MO, tandis que le temps d'équilibre pour le MO est de l'ordre de 420 min en solution contenant le MO pur et de l'ordre de 570 min en solution binaire avec le BM. Ce temps est indépendant de la concentration initiale des polluants.

Pour les deux polluants on observe que le temps d'équilibre est plus faible pour les solutions en polluant pur par rapport aux solutions des mélanges binaire, ce qui permet d'avancer qu'il existe une compétition de ces deux molécules pour l'occupation des sites d'adsorption. On remarque aussi que le temps d'équilibre pour le BM est plus faible par rapport à celui de MO, cela est expliqué de faite que le pH point de charge zéro du CA est 7.8 et celui de la solution est 8 donc la surface du CA se charge négativement ce qui favorise l'attraction des molécules du BM qui sont cationiques.

III.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour caractériser le mécanisme de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène nous avons testé trois modèles d'adsorption : le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre et le modèle simplifié de Mutlu [17].

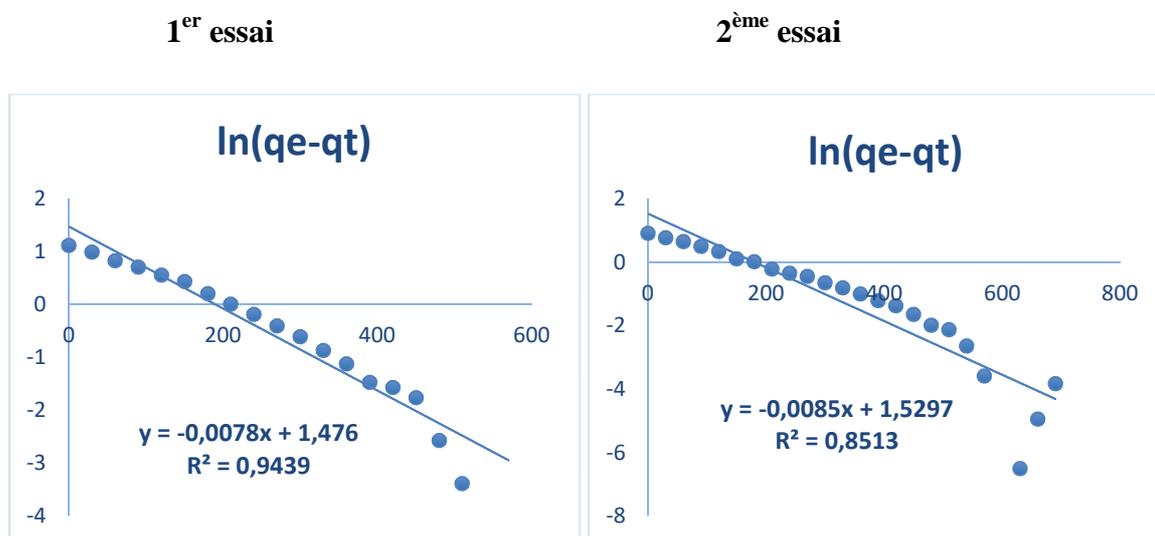
a) Le modèle du pseudo premier ordre

Les résultats expérimentaux des cinétiques de sorption de BM et MO en SU et en SB par le CAE pour les différents essais sont modélisés par l'équation de Lagergren :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots \text{III (1)}$$

➤ Le bleu de méthylène

La modélisation de la cinétique de sorption de BM par CA à l'aide du modèle de Lagergren pour les deux essais est représentée sur la figure IV.6 suivante, les paramètres du modèle de Lagergren et les coefficients de corrélation obtenus sont rassemblés dans le tableau III.1.



$$[BM]_0=5,40$$

$$[BM]_0=4,42$$

Figure III.6: le modèle pseudo premier ordre du bleu de méthylène, 1^{er} essai à gauche et du 2^{ème} essai à droite

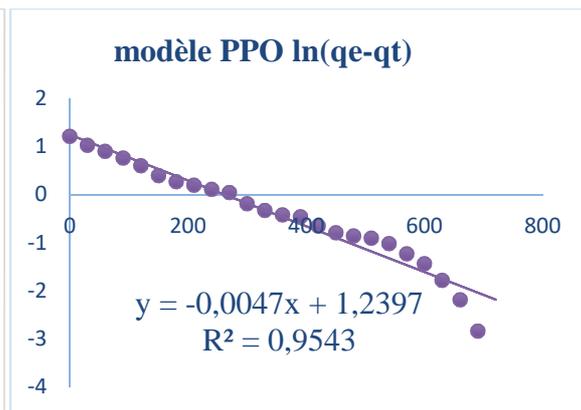
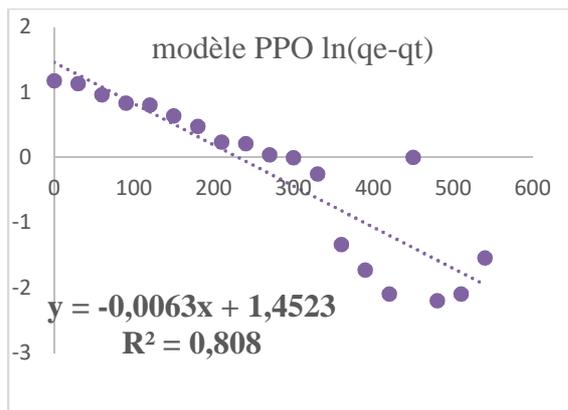
Tableau III.1 : les résultats de bleu de méthylène du modèle pseudo premier ordre

Paramètres	Ci (mg/l)	K ₁ (10 ⁺³)(min ⁻¹)	R ²	q _{ethe}	q _{eexp}	RMSE
1 ^{er} essai	5,41	7.8	0.95	4.62	2,84	2,1
2 ^{ème} essai	4,42	8.5	0.95	4.38	2.52	1,3

➤ **Méthyle orange**

1^{er} essai

2^{ème} essai



$$[MO]_0=5,71$$

$$[MO]_0=5,68$$

Figure III.7: le modèle pseudo premier ordre de méthyle orange, 1^{er} essai et 2^{ème} essai.

Tableau III.2: les résultats de méthyle orange du modèle pseudo premier ordre

Paramètres	Ci(mg/l)	K ₁ (10 ⁺³)(min ⁻¹)	R ²	q _{ethe}	q _{eexp}	RMSE
1 ^{er} essai	5,71	6.3	0.97	4.27	2.86	0.12
2 ^{ème} essai	5,68	4.7	0.99	3.46	2.32	1.1

D'après ces résultats de solution unitaire, le coefficient de détermination le plus élevé ainsi que le RMSE le plus faible correspond au MO avec une concentration initiale de 5.68mg/l

➤ Le mélange

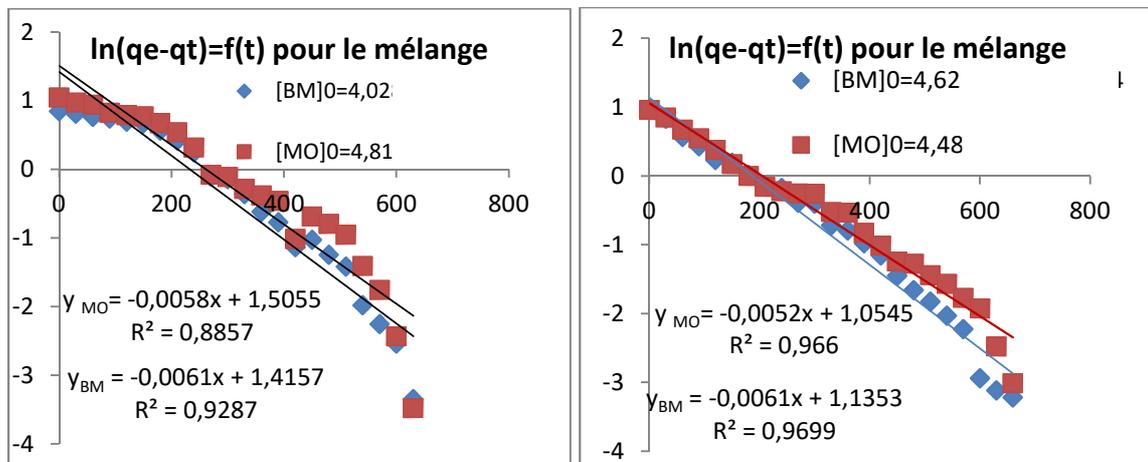


Figure III.8: modèle pseudo premier ordre des polluants dans le mélange

Tableau III.3: tableau des paramètres du modèle pseudo premier ordre des deux polluants dans le mélange

paramètres	polluant	C _i (mg/l)	K ₁ (10 ⁺³)min ⁻¹	R ²	q _{the}	q _{exp}	RMSE
1 ^{er} essai	BM	4,02	6.1	0.59	4.12	2.33	0.82
	MO	4,81	5.8	0.58	4.51	2.85	0.42
2 ^{ème} essai	BM	4,62	6.1	0.98	3.11	2,64	0.49
	MO	4.48	5.2	0.99	2.87	2.61	0.27

D’après ce tableau on constate que les quantités adsorbées à l’équilibre pour les deux polluants sont très proches donc les deux polluants occupent le même nombre de site d’adsorption.

La plus faible valeur de RMSE est observée à une concentration initiale de 4.48 mg/l du MO et qui correspond à R² le plus élevé.

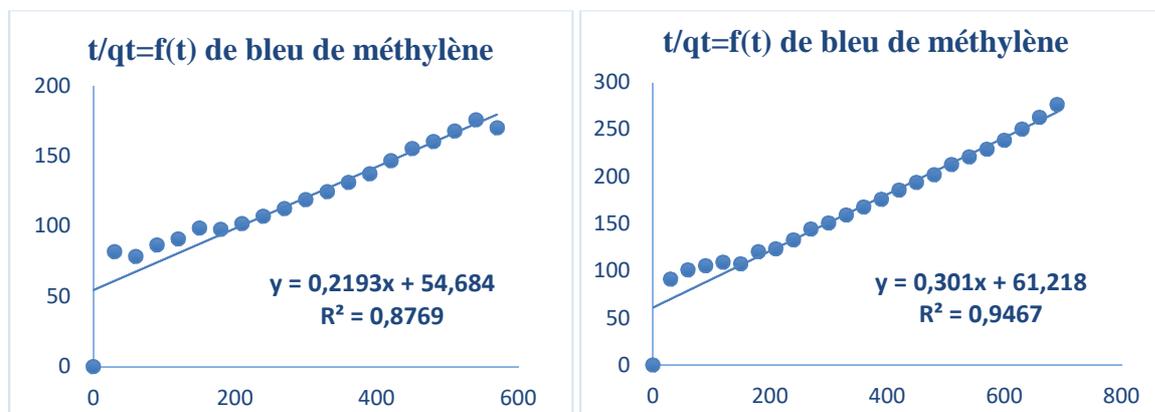
Malgré les valeurs de R² très élevées et RMSE plus au moins faibles, les valeurs de K₁ sont très faibles.

b) Modèle du pseudo second ordre

➤ **Bleu de méthylène**

1^{er} essai

2^{ème} essai



[BM]₀=5,40

[BM]₀=4,42

Figure III.9: la courbe du modèle pseudo second ordre de bleu de méthylène

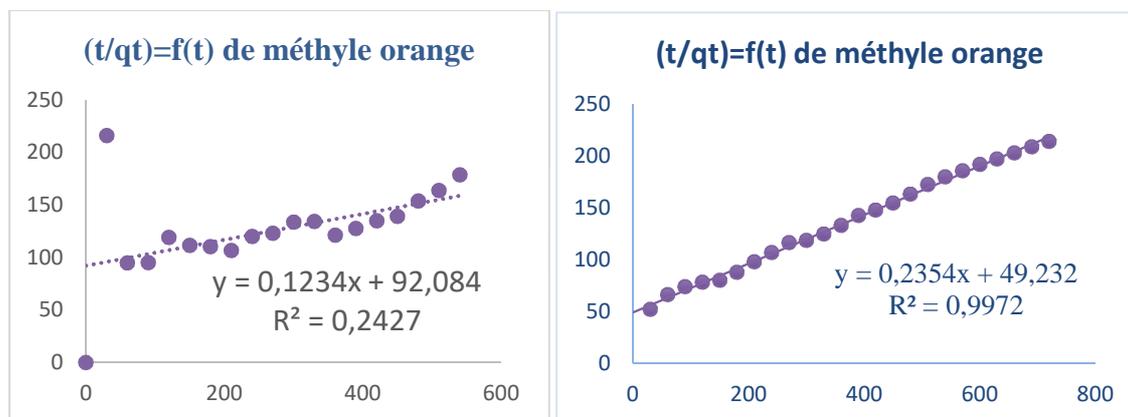
Tableau III.4 : les paramètres du modèle pseudo seconde ordre de BM

Paramètres	Ci(mg/l)	K ₂ (10 ⁻³) g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	R ²	q _{the}	q _{exp}	RMSE
1 ^{er} essai	5,41	0.878	0,994	4.56	2.84	0,096
2 ^{ème} essai	4,42	1.48	0,995	3.32	2,38	0,067

➤ **Méthyle orange**

1^{er} essai

2^{ème} essai



[MO]₀= 5,71

[MO]₀=5,68

Figure III.10 : le modèle pseudo second ordre du méthyle orange

Tableau III.5 : les paramètres du modèle pseudo seconde ordre de MO

Paramètres	Ci(mg/l)	$K_2 \cdot 10^{+3}$ g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	R ²	qe th	qe exp	RMSE
1 ^{er} essai	5,71	0.1654	0.974	8.1	3.24	0.18
2 ^{ème} essai	5,68	1.13	0.997	4.25	2.7	0.05

En observant les valeurs dans les tableaux IV.4 et IV.5, on remarque que les valeurs de R² sont très élevés et très proches de 1 ainsi que les valeurs de RMSE sont très faibles (<<1) pour les deux colorant, et cela indique que la cinétique est de seconde ordre

➤ **Le mélange (BM+MO)**

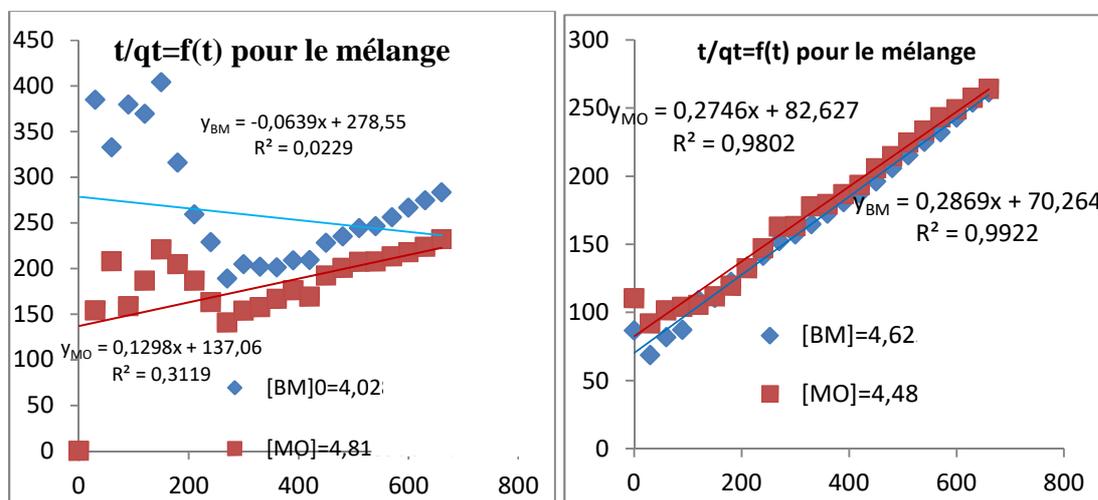


Figure III.11: le modèle pseudo second ordre dans le mélange

Tableau III.6 : les paramètres du modèle pseudo seconde ordre de BM et MO dans le mélange

paramètres	polluant	c_i (mg/g)	$k_2(10^{+3})$ g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	R ²	q _e (th)	q _e (exp)	RMSE
1 ^{er} essai	BM	4.03	0.02	0.93	15.65	2.01	0.39
	MO	4.82	0.12	0.97	7.70	1.92	0.17
2 ^{ème} essai	BM	4.63	1.33	0.99	2.36	2.4	0.05
	MO	4.48	1.01	0.98	1.83	1.83	0.06

Comme en solution unitaire, le mélange binaire n'a pas empêché d'avoir des coefficients de détermination très élevés pour les deux colorants.

En comparant les résultats du mélange des deux essais on constate que le R^2 le plus élevé (0.99) et la valeur de RMSE la plus faible (0.05) correspondent à la concentration initiale de BM égale à 4.63.

c) Modèle simplifié de Mutlu

➤ **Bleu de méthylène**

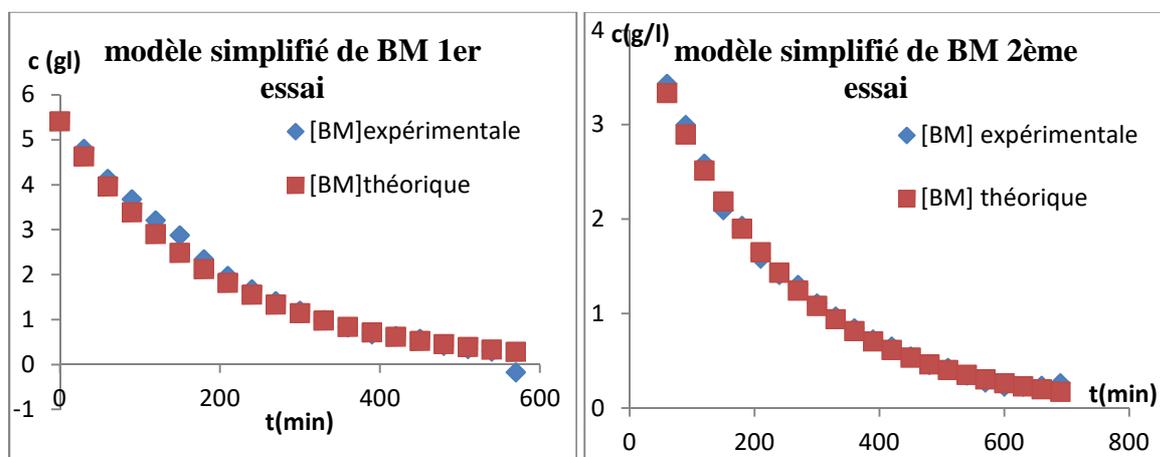


Figure III.12: représentation du modèle simplifié pour le BM.

Tableau III.7 : paramètres du modèle simplifié pour le BM

paramètres	C_i (mg/g)	$NUT(10^{-3})$	$Kg(10^{-3})$ $cm.min^{-1}$	$C_e(th)$	$C_e(exp)$	R^2	RMSE
1 ^{er} essai	5,41	0.37	0.16	0.71	0,67	0.991	0,05
2 ^{ème} essai	4,42	0.39	0.17	0.46	0,46	0.999	0,2

➤ Méthyle orange

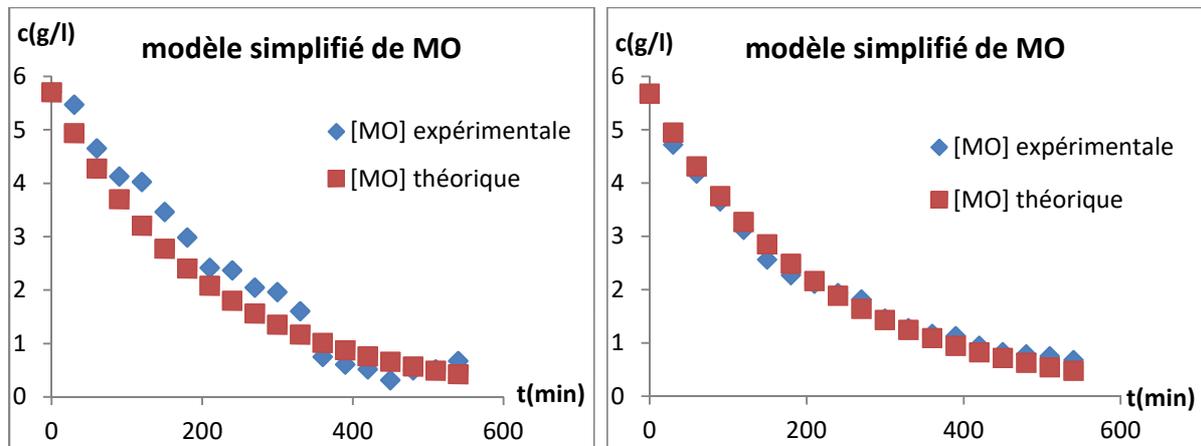


Figure III.13: représentation du modèle simplifié du méthyle orange pour les deux essais.

Tableau III.8 : paramètres du modèle simplifié pour le MO

paramètres	$C_i(\text{mg/g})$	$\text{NUT}(10^{-3})$	$Kg(10^{+3})$ cm.min^{-1}	$C_e(\text{th})$	$C_e(\text{exp})$	R^2	RMSE
1 ^{er} essai	5,705	0.36	0.156	1.01	0,75	0.97	0.47
2 ^{ème} essai	5,678	0.3	0.1	0.72	0,83	0.99	0.16

Comme illustré sur les figures, un ajustement presque parfaits entre les fractions résiduelles (équilibres) théoriques et les mesures expérimentales et on remarquer que la concentration résiduelle ou d'équilibre tend vers une valeur très faibles (proche de zéro) qui est l'hypothèse de départ qui a servi à construire ce modèle ($c_e=0$).

Le NUT le plus élevé correspond au BM avec un coefficient globale plus élevé ce que signifie que l'adsorption est favorisé au BM.

➤ Mélange BM+MO

• 1^{er} essai

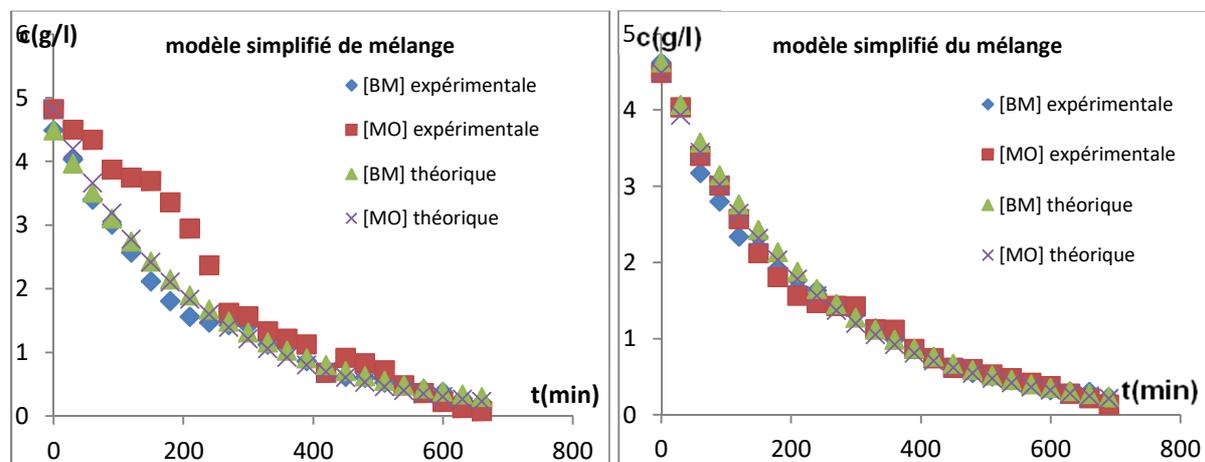


Figure III.14: représentation du modèle simplifié de chacun des polluants dans le mélange

Tableau III.9 : paramètres du modèle simplifié pour le BM et le MO dans le mélange

paramètres	polluant	Ci (mg/l)	NUT(10 ⁻³)	Kg(10 ⁻³) cm.min ⁻¹	Ce(th)	Ce(exp)	R ²	RMSE
1 ^{er} essai	BM	4.03	0.31	0.13	0.80	0,68	0.99	0.15
	MO	4.82	0.35	0.15	1.39	1,62	0.94	0.61
2 ^{ème} essai	BM	4.63	0.32	0.14	0.67	0,62	0.99	0.16
	MO	4.48	0.33	0.14	1.37	1,43	0.99	0.12

Les valeurs de RMSE sont inférieures à 1 pour les deux polluants et les coefficients de déterminations sont de l'ordre de 0.99, ce qui permet de valider ce modèle pour l'adsorption de BM et MO en lit fixe avec les conditions opératoires choisies.

III.3 Comparaison entre les modèles utilisés

➤ Bleu de méthylène

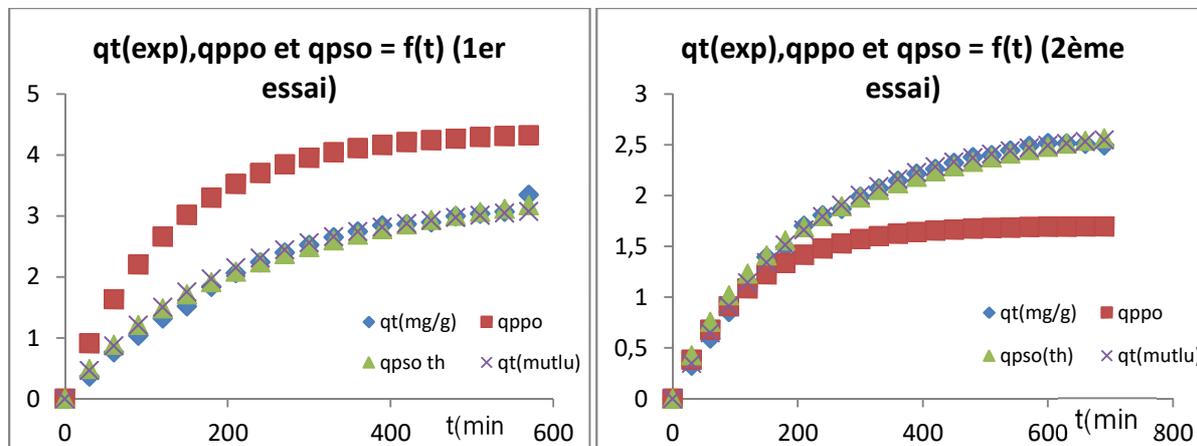


Figure III.15 : comparaison qt expérimentale, qt du 1^{er} ordre, qt du 2nd ordre et qt du modèle simplifié pour le bleu de méthylène en fonction du temps.

➤ Méthyle orange

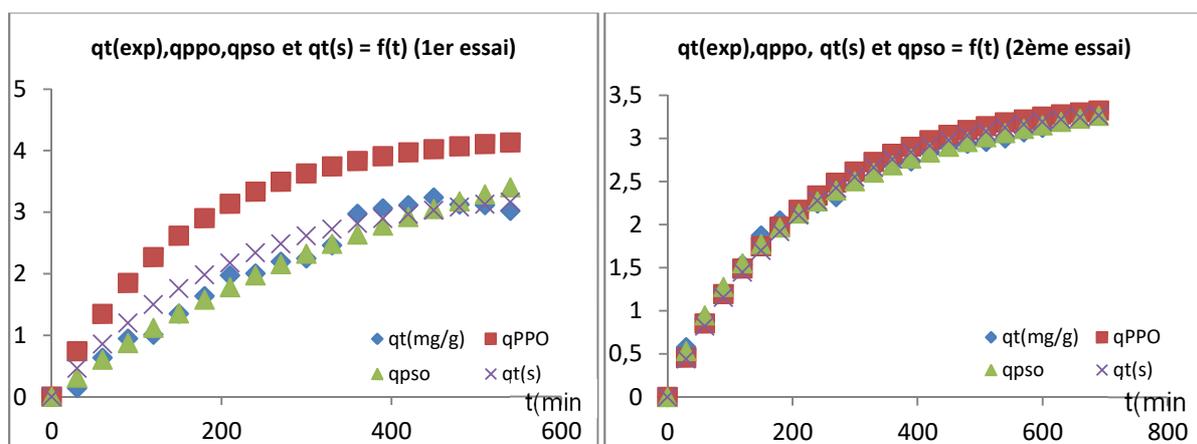


Figure III.16: comparaison qt expérimentale, qt du 1^{er} ordre, qt du 2nd ordre et qt(s) du modèle simplifié pour le méthyle orange en fonction du temps.

➤ Le mélange BM+MO

❖ Bleu de méthylène

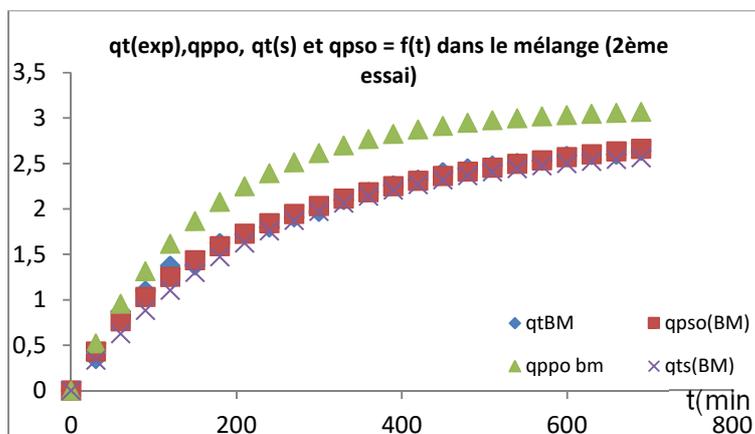


Figure III.17 : comparaison qt expérimentale, qt du 1^{er} ordre, qt du 2nd ordre et qt(s) du modèle simplifié pour le bleu de méthylène dans le mélange.

❖ Méthyle orange

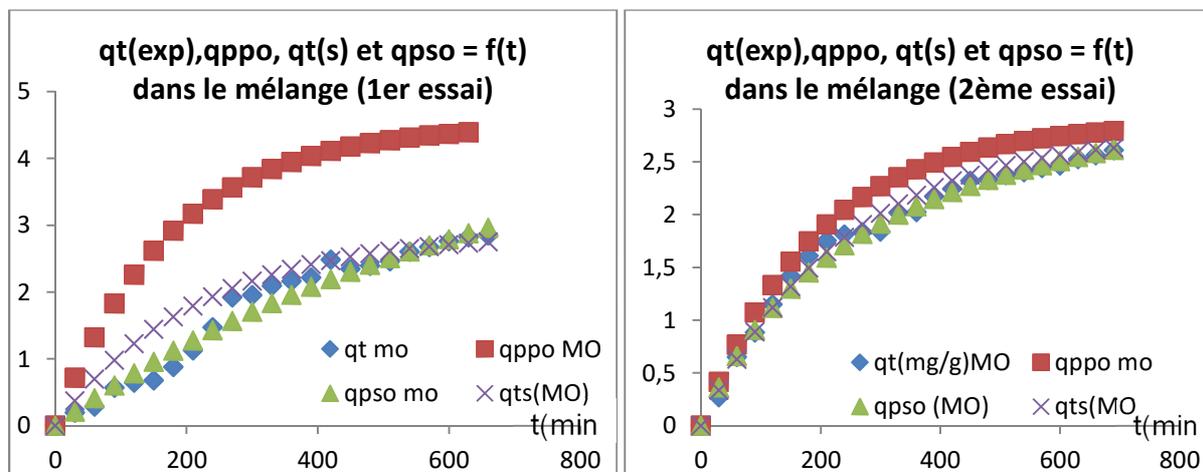


Figure III.18: tracer combinant qt expérimentale, qt du 1^{er} ordre, qt du 2nd ordre et qt du modèle simplifié pour le méthyle orange dans le mélange.

D'après les courbes si dessus on voit clairement que les valeurs théoriques du modèle pseudo premier ordre sont très loin des valeurs expérimentales, par contres les valeurs de modèle pseudo seconde ordre ainsi que celles du modèle simplifié de Mutlu sont très proches des valeurs expérimentales.

L'objectif de ce travail était d'étudier le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène et méthyle orange sur le charbon actif extrudé en solution pure et en mélange binaire dans un réacteur à lit fixe.

La validation des différents modèles utilisés est réalisée par la comparaison avec les données des expériences effectuées.

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur le charbon actif extrudé a été effectuée dans un réacteur à lit fixe en maintenant constants : le pH de la solution, la température de la solution, le volume de la solution, la concentration de l'adsorbant et le débit de l'alimentation

L'équilibre est obtenu à 390 min pour le bleu de méthylène en solution pur et 540 en mélange avec le méthyle orange. Pour le méthyle orange l'équilibre est obtenu au bout de 480 min en solution pur et au bout de 570 min en mélange binaire avec le bleu de méthylène

L'application du modèle cinétique de premier ordre à donner des valeurs de R^2 proches de 1 et des RMSE supérieur à 1.

L'application du modèle pseudo seconde ordre à donner des résultats très proches à l'expérience avec des coefficients de détermination très élevés et des RMSE inférieures à 1 donc la cinétique d'adsorption de BM et MO suit ce modèle.

En comparant les résultats du mélange de modèle seconde ordre on constate que le R^2 le plus élevé (0.99) et la valeur de RMSE la plus faible (0.05) correspond à la concentration initiale de BM égale à 4.63mg/l.

En appliquant le modèle simplifié de Mutlu, Les valeurs de RMSE sont inférieure à 1 et les coefficients de détermination sont de l'ordre de 0.99 pour les deux polluants, ce qui permet de valider ce modèle pour l'adsorption de BM et MO en lit fixe avec les conditions opératoires choisies.

Le NUT le plus élevé correspond au BM avec un coefficient globale plus élevé ce que signifie que l'adsorption est favorisé au BM.

En comparant les résultats des trois modèles utilisés, on constate que le modèle de pseudo-ordre 2 est mieux approprié pour décrire l'adsorption de BM et MO sur le charbon

actif extrudé dans un réacteurs à lit fixe tel que le meilleure coefficient de détermination en solution unitaire est enregistré pour le MO (0.99) qui correspond à l'erreur quadratique la plus faible (0.05), tandis qu'en solution binaire le meilleure R^2 est enregistré pour le BM (0.99) avec RMSE le plus faible (0.05).

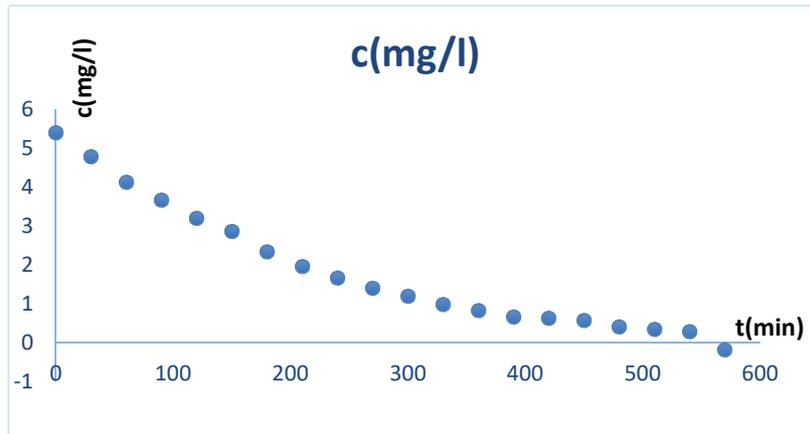


Figure A.1 : la concentration de BM 1^{er} essai

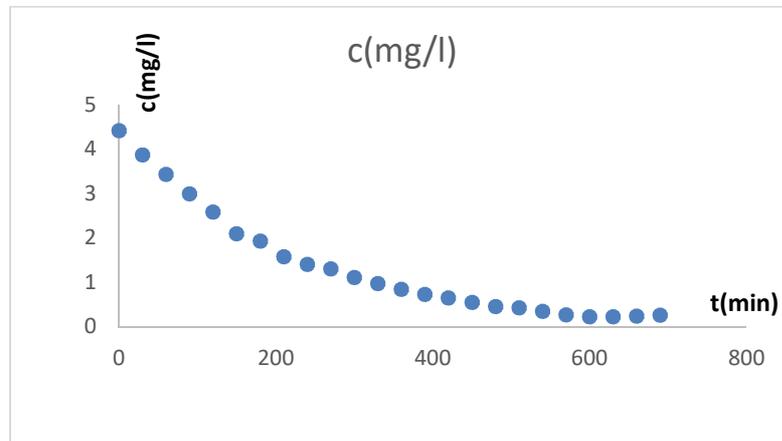


Figure A.2 : la concentration de BM 2^{ème} essai

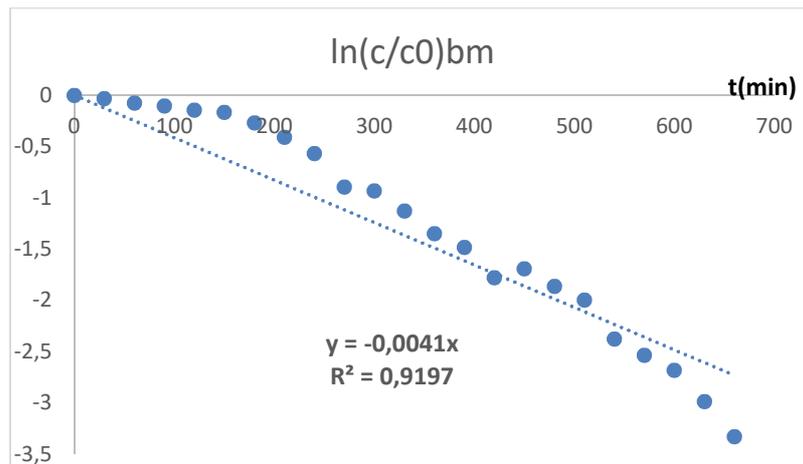


Figure A.3 : Ln (C/C₀) de BM 1^{er} essai

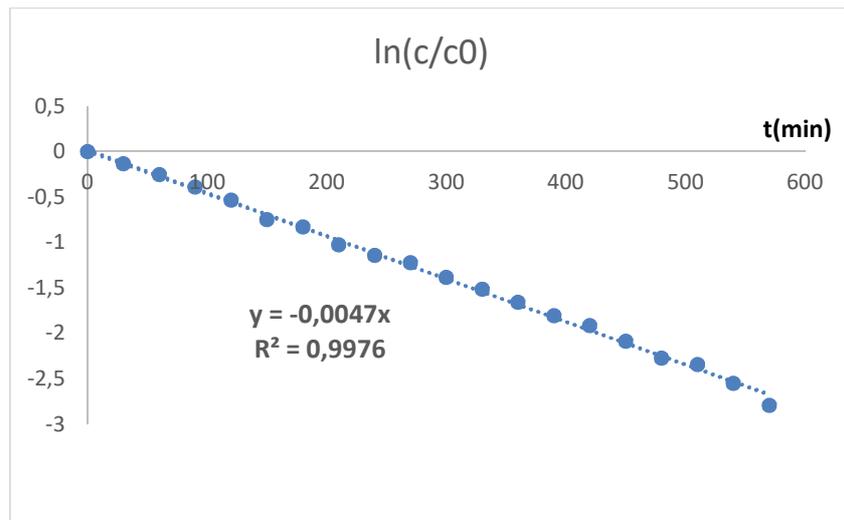


Figure A.4 : Ln (C/C₀) de BM 2^{ème} essai

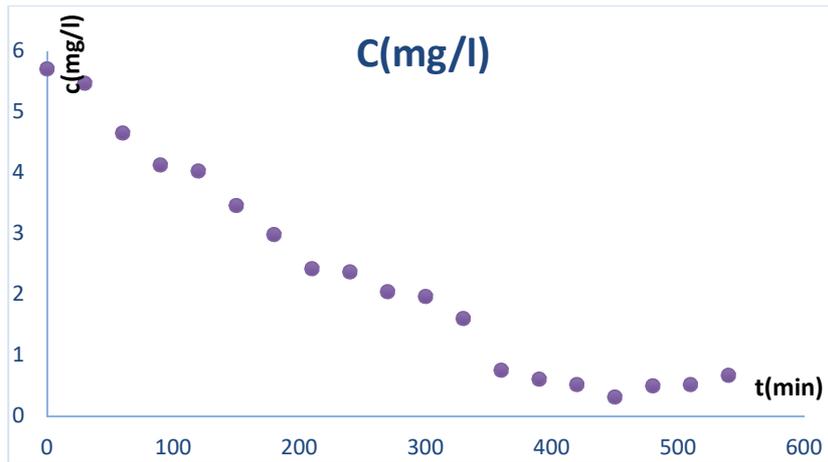


Figure B.1 : la concentration de MO 1^{er} essai

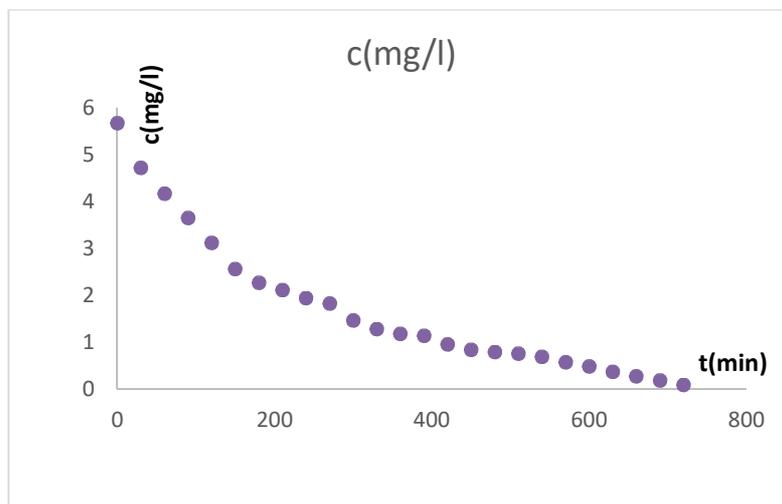


Figure B.2 : la concentration de MO 2^{ème} essai

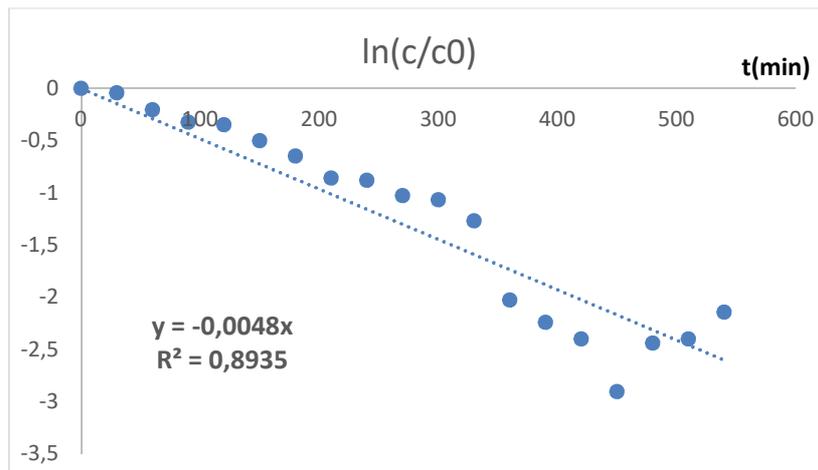


Figure B.3 : Ln (C/C₀) de MO1^{er} essai

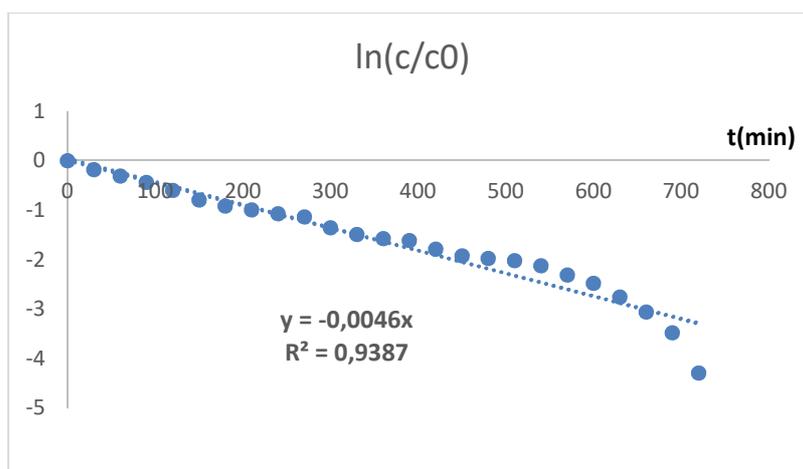


Figure B.4 : Ln (C/C₀) de MO 2^{ème} essai

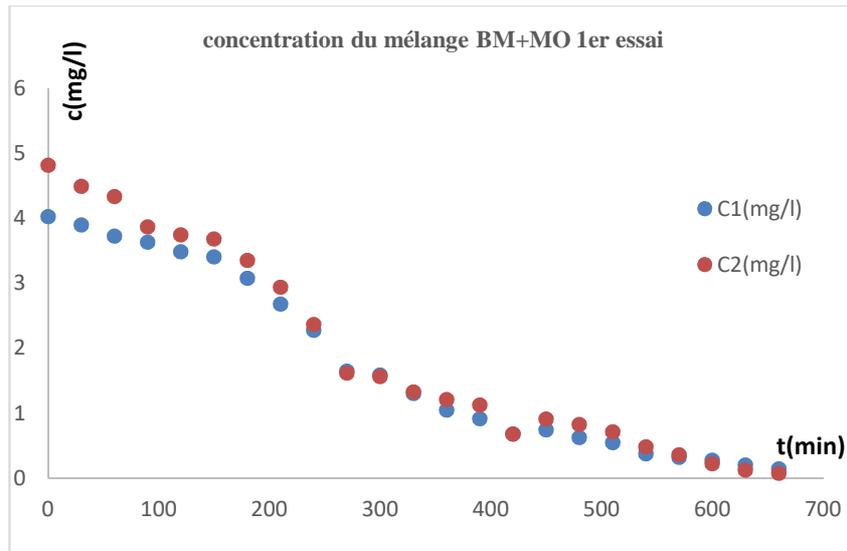


Figure C.1 : la concentration des deux polluants dans le mélange (1^{er} essai)

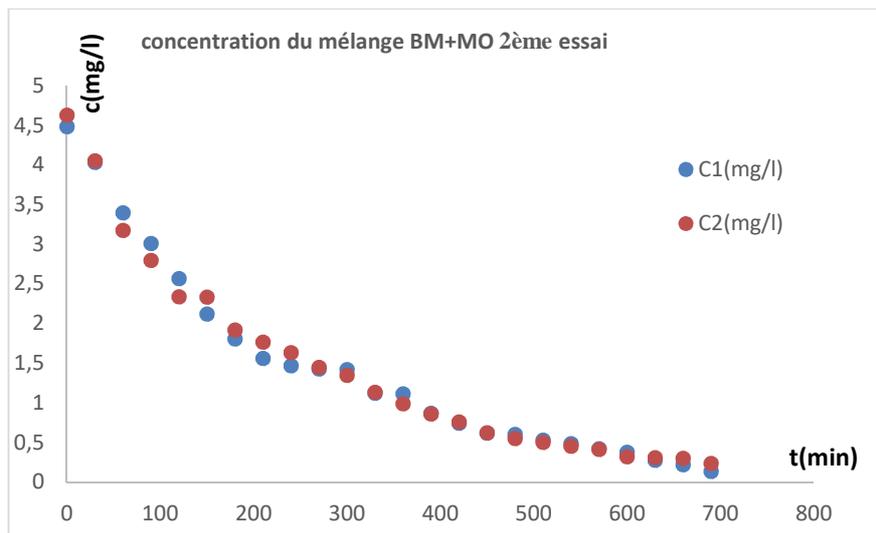


Figure C.2 : la concentration des deux polluants dans le mélange (2^{ème} essai)

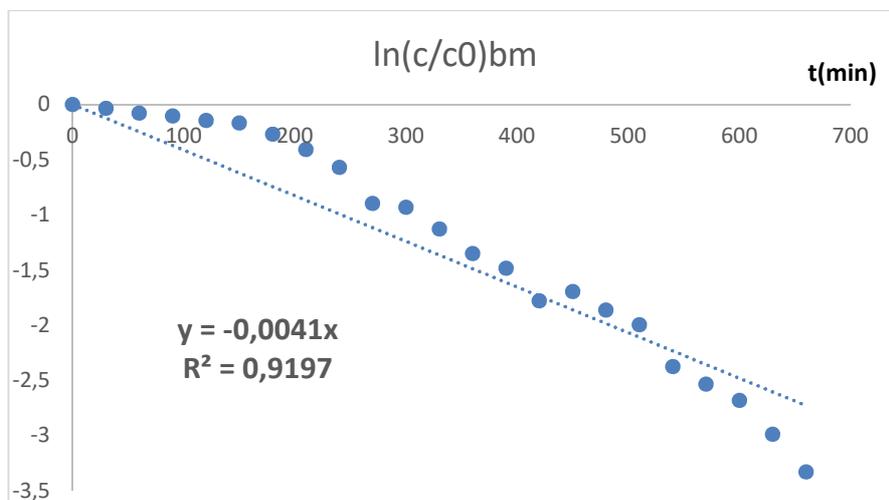


Figure C.3 : Ln (C/C₀) de BM dans le mélange 1^{er} essai

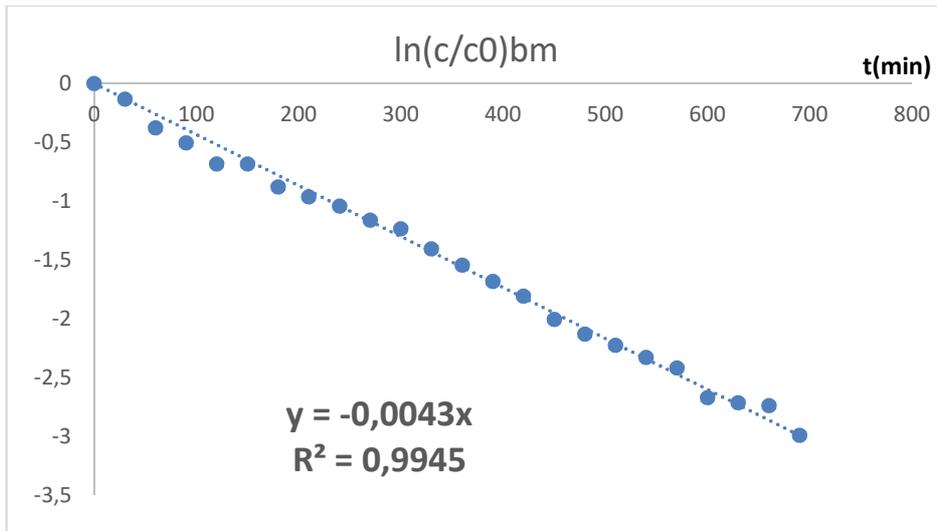


Figure C.4 : Ln (C/C₀) de BM dans le mélange 2^{ème} essai

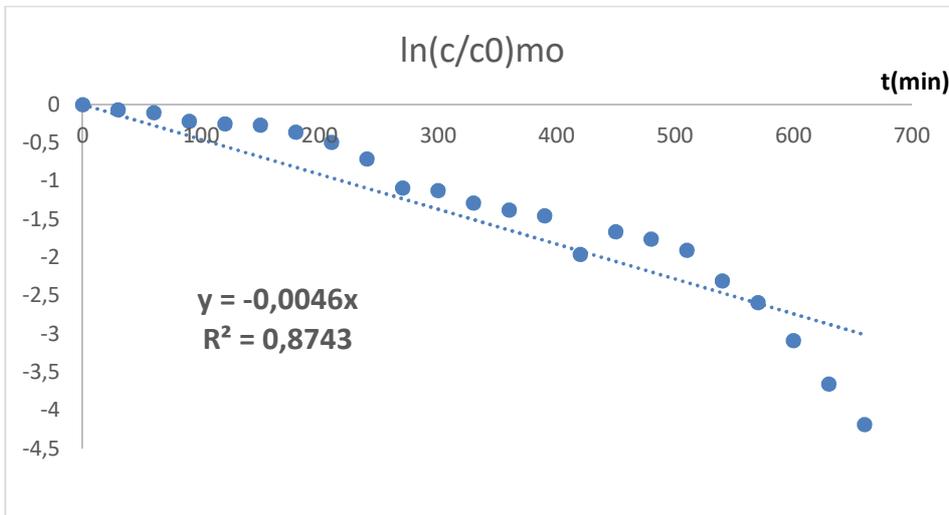


Figure C.5 : Ln (C/C₀) de MO dans le mélange 1^{er} essai

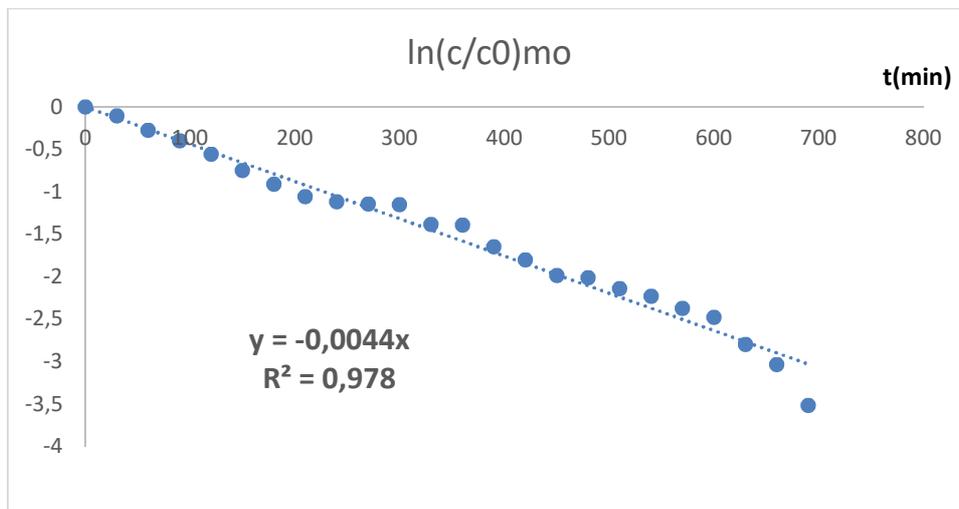


Figure C.6 : Ln (C/C₀) de MO dans le mélange 2^{ème} essai

Détermination du pH point de charge zéro (pHPZ)

La méthode d'obtention de la valeur de pHPZ est dans le chapitre III

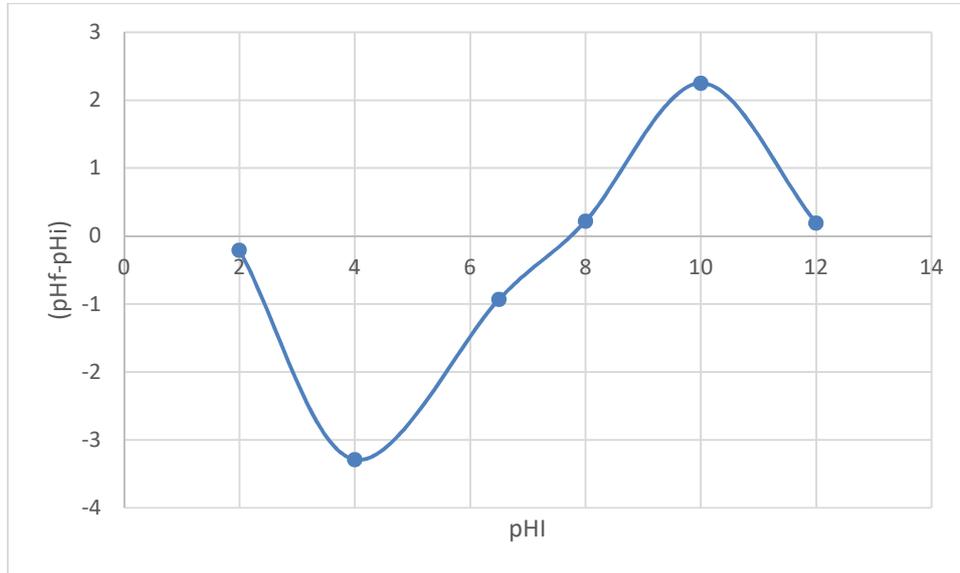


Figure D.1 : la courbe de pH point de charge zéro

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène et méthyle orange sur le charbon actif extrudé en solution pure et en mélange binaire dans un réacteur à lit fixe. La cinétique d'adsorption est étudiée en portant l'évolution de la quantité adsorbée des polluants en fonction du temps

Trois modèles ont été appliqués pour modéliser la cinétique d'adsorption de ces colorants et les résultats théoriques sont comparés à l'expérience ce qui a permis de valider le modèle pseudo second ordre ainsi que le modèle simplifié de Mutlu.

En comparant les coefficients de détermination et l'erreur quadratique moyenne, le modèle de pseudo-ordre 2 est mieux approprié pour décrire l'adsorption de BM et MO sur le charbon actif extrudé dans un réacteur à lit fixe avec les conditions opératoires choisies.

Mots clés : adsorption, charbon actif, réacteur à lit fixe, bleu de méthylène, méthyle orange

Bibliographie

- [1] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds, *Mutation Research /Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, (2000).
- [2] J. Cenens, R.A. Schoonheydt, Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*, (1988).
- [3] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may (1998).
- [4] B. P. Cho, T. Yang, L. R. Blankenship, Synthesis and Characterization of N-Demethylated Metabolites of Malachite Green and Leuco malachite Green, *Chemical Research in Toxicology*, (2003)
- [5] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, Biodegradability of Azo and Triphenylmethane dyes by *Pseudomonas pseudomallei* 13NA, *Journal of The Society of Dyers and Colourists*, (1981).
- [6] R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, (1982).
- [7] J. A. Bumpus, B. J. Brock, Biodegradation of pentachlorophenol by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (1988).
- [8] W. Azmi, R. K. Sani, U. C. Banerjee, Biodegradation of triphenylmethane dyes, *Enzyme and Microbial Technology*, 22 (1998).
- [9] W. Au, S. Parhak, C. J. Collie, T. C. Hsu, Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro, *Mutation Research/Genetic Toxicology*, (1978)
- [10] S. Attouti, Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants, Thèse doctorat université de Mostaganem, (2013)
- [11] P. Barriot, V. Danel, Intoxications aiguës en réanimation, Groupe liaisons S.A. 2ème édition (1999)
- [12]. M. Clause « Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Temperature Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirectes ». ed. INSA-Lyon, (2003).
- [13] : C. VAGNER. Caractérisation de surface d'adsorbant carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse. Thèse de doctorat (2003).

- [14] : D. Tadjia. Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, Thèse de magister (2011)
- [15] : H. Guenounou. Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption sur le charbon actif dans les réacteurs à lit fixe. Application au traitement des eaux phénoliques (2013).
- [16] : C.ANOLE CREANGĂ. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) (2007).
- [17] : S. Gaspard, N. passé-courtin, A. Durimel et V. Jeanne-Rose. Les charbons actifs pour le traitement des eaux usés.(2017)
- [18] : M.BENZEKRI BENALLOU. Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé(2018).
- [19] : G.Khaled. Modélisation et optimisation de procédés d'adsorption de polluants dans les réacteurs à lit fluidisé S/L (2018).
- [20]: Aksu, Z., Gönen, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. Process biochemistry (2004).
- [21]: Lakshmiathy, R., Sarada, N. A fixed bed column study for the removal of Pb²⁺ ions by watermelon rind. Environmental Science: Water Research & Technology (2015).
- [22]: Sadaf, S., Bhatti, H.N. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers(2014).
- [23]:F.Benmahdi. Etude de la dispersion d'adsorbat en milieux chimiquement hétérogènes(2019).
- [24] : F.ZOUAOUI et K.ABDELKRIM. Comparaison des performances des réacteurs à lit fixe /lit fluidisé S/L fonctionnant en circuit fermé modélisation et simulation
- [25] : S.SAOUUDI et O. HAMOUMA. Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié
- [26] : Villiermaux, J. 1993. Génie de la Réaction Chimique - Conception et Fonctionnement des Réacteurs. Edition Tech & Doc - Lavoisier, Paris, France.
- [27] : Grulovic, R.G., Vragolović, N. B., Grbavčić, Ž., Pjanović, R. 2011. Hydrodynamics and mass transfer in heterogeneous systems. University of Belgrade, Serbia.
- [28]: Gutsche, R., Bunke, G. 2008. Modelling the liquid-phase adsorption in packed beds at low Reynolds numbers: An improved hydrodynamic model. Chemical Engineering Science
- [29]: Legras, B. 2011. Adsorption et desorption compétitives sous irradiation micro-ondes.

Thèse, Institut National Sciences Appliquées de Rouen.

[30]: Tsibranska, I., Hristova, E. 2010. Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed. Chemical Engineering and Processing.

[31]: Elmaleh, S. 1973. Etude de l'adsorption en lit fluidisé de traces d'anhydride sulfureux contenues dans un effluent gazeux. Thèse, université de Nancy1.

[32] : Génie de la réaction chimique & Évaluation économique des procédés, Conservatoire national des arts et métiers, France. 2009.

[34]. G. Cimino, R. M. Cappello, C. Caristi, G. Toscano, « Characterisation of carbons from olive cake by sorption of wastewater », Chemosphere (2005)

[35] : R.Agguni. Modélisation d'un biosorbent à contact différentiel par approche de la DTS