

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'environnement

**Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en
Génie de l'Environnement**

Thème

**Optimisation de l'électrosorption d'un
colorant sur un lit de CAG**

Présenté par :
M^{lle} BELAICHE Djamila

Dirigé par :
Pr. GRIB Hocine
M^{lle} HAMADOU Hanane

Soutenue le 24 Juin 2018 devant le jury composé de :

Président	Pr.MAMERI Nabil
Examinatrice	Dr. KITOUS Ouiza
Promoteur	Pr.GRIB Hocine
Co-promotrice	M ^{lle} HAMADOU Hanane

République Algérienne Démocratique et Populaire

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**



Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'environnement

**Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en
Génie de l'Environnement**

Thème

**Optimisation de l'électrosorption d'un
colorant sur un lit de CAG**

Présenté par :
M^{lle} BELAICHE Djamila

Dirigé par :
Pr. GRIB Hocine
M^{lle} HAMADOU Hanane

Soutenue le 24 Juin 2018 devant le jury composé de :

Président	Pr.MAMERI Nabil
Examinatrice	Dr. KITOUS Ouiza
Promoteur	Pr.GRIB Hocine
Co-promotrice	M ^{lle} HAMADOU Hanane

Dédicaces

À mon Père qui a consacré sa vie pour moi.

À ma mère, qui me l'a offerte.

Pour leur amour et leur confiance.

Aujourd'hui j'ai l'honneur de vous dédier ce modeste travail dans lequel j'ai mis toute mon énergie et toutes mes diligences.

Je sais que vous ignorez son contenu mais sachez que chaque lettre, chaque point et chaque virgule n'auront pu exister sans vous Et sachez que ma plus grande réussite, ce n'est que votre fierté.

À mes frères et sœurs qui m'ont soutenu dans chaque étape de ma vie.

À mon généreux beau-frère Samir.

À mes gracieuses belles sœurs.

À mon neveu et mes nièces adorés.

À mes amis Raouf, Kahina, Mariem, Yasmina, Ryma, Lydia, Imane et Ourdia.

À mes chers camarades de classe.

À toute personne qui m'est chère.

Remerciement

Avant toutes choses, je remercie Dieu, le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience.

J'exprime d'abord mes profonds remerciements et ma vive connaissance à Mr Grib Hocine, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir encadré et dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique, sa disponibilité, ses conseils et la confiance qu'il m'a accordé m'ont permis de réaliser ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr Mameri Nabil, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique et membre de l'académie scientifique d'avoir accepté de présider le jury.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Mme KITOUS Ouiza, enseignante à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'examiner ce mémoire.

J'adresse mes loyaux remerciements à Mlle HAMADOU Hanane, doctorante et co-promotrice pour sa disponibilité, ses conseils et son aide très précieuse à la réalisation de ce travail.

Je remercie également Mr. MHAMEDDI Lassali pour sa générosité et son aide.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance aux enseignants de notre département, pour leurs efforts fournis et leur patience durant ces trois années.

Enfin je remercie toute personne qui a contribué de proche ou de loin dans la réalisation de ce modeste travail.

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تحسين الامتزاز الكهربائي للملون المتمثل في رودامين ب على سرير من الكربون المنشط على شكل حبيبات. أولاً قمنا بدراسة تأثير القوة الكهروكيميائية على حركية الامتزاز، ولهذا الغرض قمنا بعملية مسح من $500 \text{ mv} / E_{\text{AgAgCl}}$ إلى $+500$ ، حيث حصلنا على تحسن بنسبة 50% مقارنة مع الامتزاز التقليدي، وهذا عن طريق تطبيق قوة كهروكيميائية تساوي $50 \text{ mv} / E_{\text{AgAgCl}}$ المعامل الثاني الذي درسناه هو تأثير درجة حموضة المحلول الملون رودامين ب على آلية الامتزاز الكهربائي؛ استنتجنا منه أن درجة حموضة محلول التغذية لا يتأثر بسهولة. لهذا الغرض قمنا بتحسين درجة الحموضة الحرة للمحلول. النتائج التي تم الحصول عليها سمحت لنا باستنتاج أن تطبيق قوة كهروكيميائية ثابتة على سرير من الكربون المنشط على شكل حبيبات يحسن من قدرته على الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: رودامين ب، كربون منشط، إمتزاز كهربائي

Summary:

The aim of this work is to optimize the electrosorption of a dye, namely Rhodamine B, on a bed of granular activated carbon.

We first studied the influence of the electrochemical potential by scanning from -500 to $+500 \text{ mV}/E_{\text{AgAgCl}}$, where an improvement of 50% was achieved by applying an electrochemical potential of about $50 \text{ mV}/E_{\text{AgAgCl}}$.

From the study of the pH of the feed solution, we concluded that the pH is not very influenced, hence maintaining the free pH of the solution.

The results obtained allow us to conclude that the application of a constant electrochemical potential on the bed of a GAC improves its adsorption capacity.

Key words: Rhodamine B, Activated Carbon, Electrosorption

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'optimiser l'électrosorption d'un colorant à savoir la Rhodamine B sur un lit de charbon actif en grains.

Nous avons étudié d'abord l'influence du potentiel électrochimique sur la cinétique d'adsorption, en faisant un balayage allant de -500 à $+500 \text{ mV}/E_{\text{AgAgCl}}$, où nous avons eu une amélioration de 50% , par rapport à l'adsorption classique, et ce en appliquant un potentiel électrochimique de l'ordre de $50 \text{ mV}/E_{\text{AgAgCl}}$

Le deuxième paramètre que nous avons étudié est l'influence du pH de la solution en RhB sur le mécanisme de l'électrosorption ; d'où nous avons conclu que le pH de la solution d'alimentation n'est guère influençable. A cet effet nous avons optimisé le pH libre de la solution.

Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que l'application d'un potentiel électrochimique constant sur un lit de charbon actif en grain améliore sa capacité d'adsorption.

Mots clés : Rhodamine B, Charbon actif, Electrosorption

Table des matières

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction.....	11
Chapitre I : Généralités sur les colorants.....	12
I. Les colorants.....	12
1. Définition.....	12
2. Origine et structure des colorants.....	12
3. Classification des colorants.....	13
II. La rhodamine-B.....	16
1. Définition et application.....	16
2. Identification.....	16
3. Equilibre de la rhodamine-B.....	17
III. Effets nocifs des colorants.....	19
Chapitre II : Généralité sur le charbon actif.....	21
I. Définition.....	21
II. Structure du charbon actif.....	21
Les différentes formes du charbon actif.....	22
Préparation du charbon actif :.....	22
L'adsorption sur le charbon actif :.....	23
Groupements fonctionnels du charbon actif :.....	23
Chapitre III : L'électrosorption.....	26
Définition :.....	26
types d'adsorption :.....	26
Procédés d'adsorption.....	27
Isothermes d'adsorption.....	30
Principe de l'électrosorption.....	31
Chapitre I : Matériels et méthodes.....	37
I. Matériels et produits.....	37
1. Matériel et appareillages utilisés.....	37
2. Produits et solutions utilisés.....	38

3.	Propriétés physico-chimiques de couple adsorbant-adsorbât	38
4.	Montages expérimentaux.....	40
II.	Méthodes et protocoles.....	42
1.	Préparation des solutions.....	42
2.	Analyse des échantillons	42
3.	Conditions opératoires fixées initialement	43
4.	Mode opératoire	44
	Chapitre 2 : Résultats et discussion.	46
I.	Effet du potentiel électrochimique.....	46
II.	Effet du pH sur l'électrosorption de la RhB sur le CAG.....	55
	Conclusion	61
	Références.....	63
	Annexe :	67

Liste des abréviations

pK_a :	<i>Constante d'acidité</i>
pH	<i>Potentiel hydrogène</i>
pHi	<i>pH initial</i>
pHs	<i>pH de la solution traitée</i>
pHzcp	<i>point de charge zéro</i>
RhB	<i>Rhodamine B</i>
CAG	<i>Charbon actif en grains</i>
ΔE	<i>Différence du potentiel</i>
mc	<i>Masse du charbon</i>
Ci	<i>Concentration initiale de la solution Rhodamine B</i>
Cs	<i>Concentration de la solution traitée</i>
T	<i>Temps</i>
Q	<i>Le débit</i>
E	<i>Potentiel</i>

Liste des figures

Figure 1 : les différentes formes de la rhodamine-B	17
Figure 2 : les isothermes d'adsorption	30
Figure 3 : Montage correspondante à l'adsorption classique.....	40
Figure 4 : montage correspondante à l'électrosorption.....	41
Figure 5 : la courbe d'étalonnage de la RhB correspondante au spectrophotomètre Shimadzu™ 1240.	43
Figure 6 : variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'adsorption classique de la RhB sur un lit de CAG.	47
Figure 7 : variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=-500\text{mv}$	47
Figure 8 : variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=-400\text{mv}$	48
Figure 9 : variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel $E=-300\text{mv}$	48
Figure 10 : variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel $E=-200\text{mv}$	49
Figure 11 : variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel $E=-100\text{mv}$	49
Figure 12 : variation de la concentration et du pH à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel anodique de -50mv	50
Figure 13 : variation de la concentration et du pH à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel anodique de $+50\text{mv}$	50
Figure 14 : variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=+100\text{mv}$	51
Figure 15 : variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=+200\text{mv}$	51
Figure 16 : variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=+300\text{mv}$	52
Figure 17 : variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=+400\text{mv}$	52
Figure 18 : variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=+500\text{mv}$	53
Figure 20 : la variation de la concentration à la sortie en fonction du temps de l'électrosorption de la RhB sur un lit du CAG à différents pH de la solution d'alimentation.	55
Figure 21 : Cinétique d'adsorption et d'électrosorption de la RhdB sur un lit de CAG à $\text{pH}= 2$ de la solution d'alimentation	56
Figure 22 : <i>Cinétique d'adsorption et d'électrosorption de la RhdB sur un lit de CAG à pH libre de la solution d'alimentation.</i>	57
Figure 23 : Cinétique d'adsorption et d'électrosorption de la RhdB sur un lit de CAG à $\text{pH}= 7$ de la solution d'alimentation	57
Figure 24 : Cinétique d'adsorption et d'électrosorption de la RhdB sur un lit de CAG à $\text{pH}= 9$ de la solution d'alimentation	58
Figure 25 : Cinétique d'adsorption et d'électrosorption de la RhdB sur un lit de CAG à $\text{pH}= 11$ de la solution d'alimentation.	58

Figure 26: la variation de la concentration à la sortie en fonction du temps de l'adsorption de la RhB sur un lit de CAG à différent pHs.	59
Figure 27: diagramme PourBaix de l'eau.	67

Liste des tableaux

Tableau 1 : caractéristiques de la rhodamine B.....	38
Tableau 2 : caractéristique du charbon actif en grain mélangé.....	39

Introduction

L'eau est ce qui donne la vie à notre planète. Elle couvre environ 70% de la surface terrestre. Malgré son abondance, 2.53 % de toute l'eau de la planète est une eau douce, y compris les eaux souterraines, qui soutient la vie terrestre, notamment la vie humaine. [43]

A nos jours, les mérites en eaux ont connu une diminution effrayante à cause des diverses pollutions qui ne cessent pas d'augmenter suite au développement exponentiel des industries et des populations.

Une eau est dite polluée si ses propriétés physiques, chimiques ou biologiques sont changées par l'importation de matières indésirables directement ou par accident, ce qui la rend inconvenable à l'usage considéré. Les causes de cette pollution sont nombreuses et ses caractéristiques diffèrent selon le polluant. Citons à titre d'exemple la pollution organique qui entraîne une augmentation de la charge en nutriments et qui imposent une consommation élevée d'oxygène de milieu récepteur, entraînant une diminution de l'oxygène, une forte activité microbienne et des impacts éventuellement tragiques sur l'écosystème. [38].

Bien que la législation comprenne de nombreux articles à ce propos, les industries déversent leurs rejets contenant une variété de polluants dans la nature, y compris les métaux lourds, les huiles, les solides, les nutriments et les colorants. Une concentration élevée de ce dernier conduit à une toxicité élevée.

Les méthodes habituelles de traitement telles que le traitement par coagulation-floculation n'éliminent qu'une partie des colorants présents dans les eaux contaminées, tandis que le reste se balance dans l'environnement ; aussi l'utilisation des additifs chimiques ainsi que leurs coûts supplémentaires, rendent le procédé moins intéressant. La recherche s'est donc concentrée sur le traitement à faible coût et une efficacité meilleure, tel que la filtration l'adsorption et l'électrosorption [33].

L'électrosorption est le procédé que nous avons adopté pour notre travail. C'est une technique qui combine deux procédés à la fois : l'électrolyse d'une part et l'adsorption classique sur un lit de charbon actif en grains d'autre part [6].

Notre travail a pour objectif d'optimiser l'électrosorption d'un colorant qu'est la Rhodamine B sur un lit de charbon actif en grains. Il s'articule autour de deux grandes parties. La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique composée de trois chapitres où nous avons donné un aperçu général sur les colorants et bien évidemment le polluant sur lequel notre travail se focalise "la Rhodamine B". Comme nous avons consacré un chapitre sur le charbon actif, développé brièvement. Et puisque les phénomènes d'adsorption et d'électrosorption constituent une composante fondamentale de ce travail, nous avons mis l'accent sur eux.

Quant à la partie expérimentale, nous avons présenté le matériel et les produits chimiques utilisés ainsi que les protocoles suivis. Comme nous avons illustré les deux installations mises en place (l'électrosorption et l'adsorption classique). Nous avons également présenté nos résultats sous forme de graphes de la concentration de la sortie au fonction du temps que nous avons interprété par la suite.

En annexe, nous avons inséré le diagramme de pourbaix afin d'expliquer le phénomène de l'électrolyse de l'eau.

Etude

Bibliographique.

Chapitre I :

Généralité sur les colorants

Chapitre I : Généralités sur les colorants :

I. Les colorants :

L'utilisation des colorants remonte à très longtemps : décors corporels des populations primitives, peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes... etc. Aujourd'hui, les colorants sont des produits synthétiques employés dans divers industries : les imprimeries, les produits alimentaires et cosmétiques, notamment dans les industries textiles. [1]

1. Définition :

Un colorant est toute substance ayant le pouvoir de teindre un objet d'une manière instantanée ou durable. Leurs couleurs sont révélées grâce à des groupements comportant de nombreuses doubles liaisons dits chromophores ayant une structures aromatiques conjuguées et leur fixation est assurée suivant des groupements appelés auxochromes (groupement donneurs d'électrons). [2], [3]

2. Origine et structure des colorants :

Selon leur origine, on peut classer les colorants en deux groupes

- **Colorants naturels** sont des pigments naturels se trouvant dans les terres colorées sous forme minérale ou dans les fibres végétales et animales sous forme organiques. [1]
- **Colorants synthétiques** : ils sont produits à base de produits chimiques, la découverte de premier colorant synthétique remonte en 1856 par William Henry Perkin. Ensuite les colorants azoïques furent découverts en Angleterre en 1860. La manufacture des colorants a connu l'essor grâce à l'industrie allemande BASF (Badische Anilin und Soda Fabrick). Les matières colorantes se caractérisent par leur aptitude d'adsorption de la lumière visible entre 380 et 750 nm. [1]

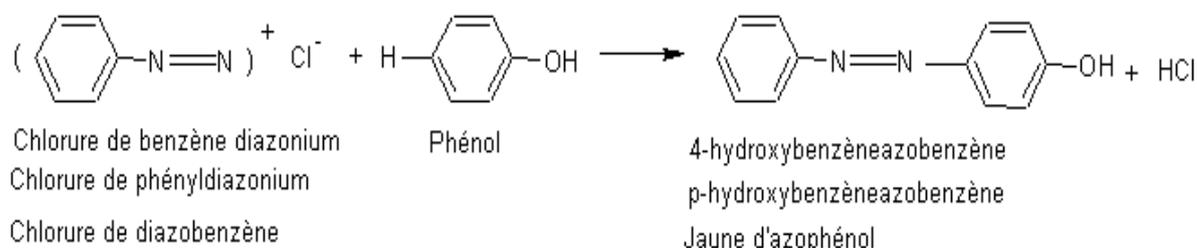
3. Classification des colorants :

La classification des colorants se fait selon la nature des groupements chromophores ou d'après leurs champs d'applications. [2]

A. Classification chimique :

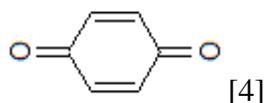
Certains colorants possèdent différents groupes chromophores ayant des propriétés similaires. [2]

- a. Les colorants azoïques:** caractérisés par une double liaison azote conjuguée dans sa structure moléculaire. Ils représentent la moitié des colorants utilisés dans le monde [1]. Leur synthèse s'effectue par accouplement d'un diazoïque ou sel de diazonium, la plus part des cas d'un chlorure $(Ar - \bar{N} = N)^+ Cl^-$



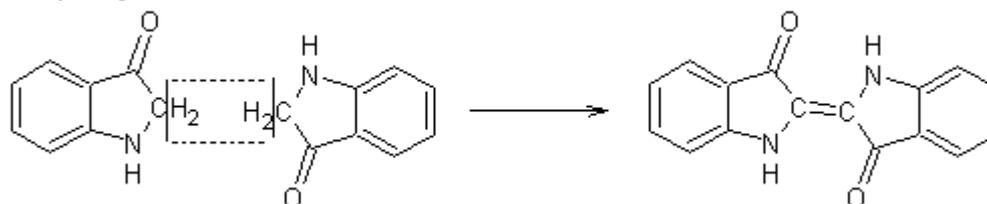
[4]

- b. Les colorants anthraquinoniques :** dont le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent se fixer les groupements hydroxyles ou amino. [1]

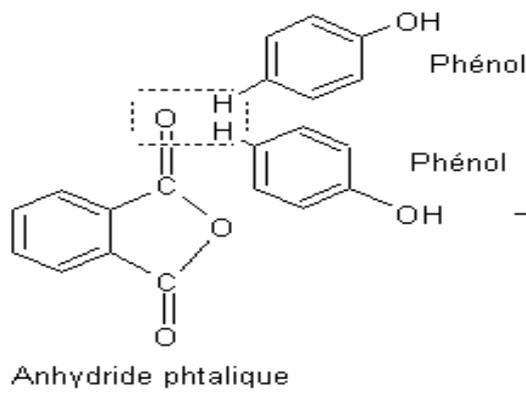


- c. Les colorants indigoïdes:** ils dérivent des indigos et les semblables sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquant d'importants effets hypochromes avec des coloris qui peut varier de l'orange au turquoise. [1]

L'indigo est le résultat de l'association de deux molécules indoxyles avec déshydrogénation [4]



- d. Les colorants xanthènes (Phtaléines) :** ils sont connus par leur intense fluorescence d'où ils sont généralement utilisés en tant que marqueurs ou comme traceurs. Le composé le plus connu est la fluorescéine. [1]. Ce sont des produits de condensation de l'anhydride phtalique avec les phénols.



- e. Les colorants nitrés et nitrosés :** malgré leur ancienneté, ils sont encore utilisés grâce à leur prix relativement bas qui est lié à leur structure moléculaire assez simple. Cette dernière est caractérisée par le groupement nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport au groupement électrodonneur de la molécule qui peut être un hydroxyle ou groupes aminés.[1]
- f. Les colorants dus à des complexes :** qui se présentent sous une structure complexe. Ils sont produits de la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique tel que le nickel, le cobalt, le platine, etc. Le plus abandon est le phtalocyanine dont l'atome central est le cuivre, largement utilisé pour les encres d'imprimerie et en peinture. [1], [4]

B. Classification tinctoriale :

Elle est utilisée généralement par les fabricants des matières colorantes, classée par domaine d'application. Les colorants fréquemment employés en industrie textile entre autre, les colorants acides, les colorants basiques, les colorants azoïques, les colorants réactifs, les colorants directes, les colorants soufrés, les colorants dispersés et mordants. [1]

a. Les colorants ioniques :

Le colorant synthétique est un composé organique aromatique ionique ou non-ionique dont leurs molécules sont composées de deux parties essentielles : l'une est un complexe aryle radial qui présente l'ion. Si l'ion est porteur de charge positive, le colorant est dit cationique, si sa charge est négative c'est donc un colorant anionique. La deuxième partie est un ion inorganique ou un ion organique aliphatique ou rarement un ion aryle, elle porte une charge opposée à la première partie. [5]

b. Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont surnommés ainsi car ils colorent les fibres animales principalement la laine dans un bain de teinture qui contient de l'acide sulfurique, formique, acétique ou les sulfates d'ammonium. Le pH des bains de teinture peut varier de 2 à 8. Ils ne sont pas forcément acides lors de la réaction. Certains colorants basiques (cationiques) sont classés par le teinturier comme «acides» en raison du fait qu'il les utilise parfois dans une solution acide pour teinter la laine.[6]. L'affinité colorant - fibre est assurée grâce aux liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres à teinter. Ils peuvent aussi teinter quelques fibres acryliques modifiées tel que le nylon et le polyamide.[1]

c. Les colorants basiques ou cationiques :

Ils disposent d'ions positifs tels que les colorants azoïques et anthraquinones. Ils sont reconnus par leur brillance et intensité .[2]

Ils sont composés de grosses molécules [1]. Leur structure chimique inclue des groupements aromatiques substitués [2]. Ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une harmonie avec la laine et la soie, comme ils peuvent être utilisés pour teinter le coton. Ces colorants ont connu une large application avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils se fixent très bien et forment des nuances très ardentes et résistantes. [1]

d. Colorant non-ioniques :

Une molécule de colorant non ionique comporte plusieurs parties essentielles :

- Un groupement contenant une ou plusieurs liaisons multiples dit « chromophore ».
- Une substance aryle non chargée dite « chromogène », coloré grâce à l'existence d'un chromophore dans sa structure.
- Un groupe d'atomes attaché au chromogène dit « auxochrome » ; il peut être basique ou acide, anionique ou cationique et même non-ionique.

II. La rhodamine-B :

1. Définition et application :

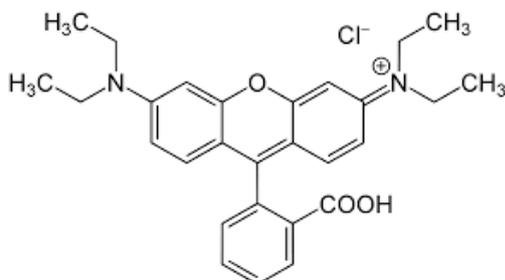
La Rhodamine-B est un colorant synthétisé en 1887 par le professeur Maurice Ceresole en 1887 [6], [7].

A l'état solide, la rhodamine-B se trouve sous forme de cristaux vert ou violet rougeâtre. Elle est inodore et facilement soluble pour donner une solution fluorescente rouge vif. Il est couramment utilisé dans l'industrie textile. Le mélange de colorants va produire des couleurs attrayantes [8].

Elle est utilisée pour teindre le nylon et de l'acétate de cellulose, le cuir, le coton, la soie et les produits cosmétiques [6]. Il est également utilisé comme marqueur des taches biologiques, d'agents de traçage, de capteurs solaires et de colorants lasers. [5]

2. Identification :

- La formule développée de la rhodamine-B : [9-(2-carboxyphényl)-6-(diéthylamino)xanthen-3-ylidène]-diéthylazane; chlorure est :



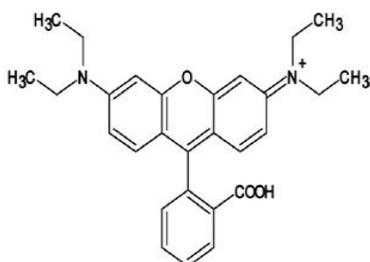
- Formule moléculaire : $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
- Masse moléculaire : 479,017 g/mol
- Température de fusion : 210–211°C
- Décomposition Solubilité : 50 g/L à 20°C dans l'eau
- Masse volumique : 0,79 g/cm³ [6] [9]
- Solubilité de la rhodamine-B: 50 g/L dans l'eau. [9]
 - Insoluble dans le kérosène [5]
 - Légèrement soluble dans huile d'olive, le xylène et le dioxane [5]
 - Moyennement soluble dans l'alcool, le benzylique, le méthyle, le benzoate, [5]
 - Facilement soluble dans le glycérol, l'eau distillée, l'acétone, le méthyl acétate [5].
 - Très facilement soluble dans l'éthylène glycol, la pyridine et le chloroforme [5].

Remarque :

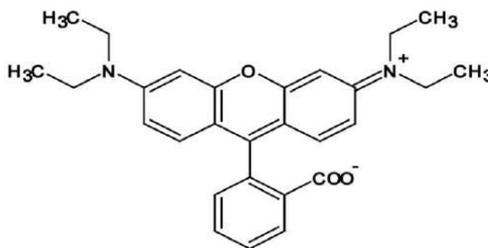
Une eau du robinet chlorée peut décomposer la rhodamine B. Elle est faiblement affectée par la lumière. Elle s'absorbe facilement et fortement sur les plastiques. Il faut conserver des solutions contenant de la rhodamine-B dans des récipients en verre.[9]

3. Equilibre de la rhodamine-B :

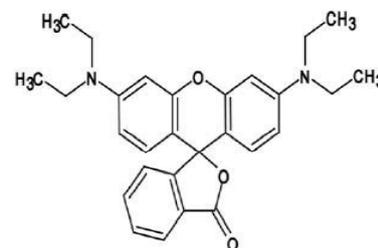
La rhodamine-B existe sous forme cationique, zwitterionique ou lactone incolore avec un pKa de 3.2 entre la forme zwitterionique et cationique [7]. Elle a été étudiée en solution aqueuse pour la première fois par Holmes [10] qui a déterminé que les spectres d'absorption s'expliquaient par un équilibre dynamique entre les deux formes de Rhodamine-B[10].



a) RB en forme cationique



b) RB en forme zwitterionique



c) RB en forme lactonique

Figure 1 : les différentes formes de la rhodamine-B

Dans les solvants protiques, la rhodamine existe sous la forme d'un mélange équilibré d'une lactone incolore (L) et d'un zwitterion coloré (Z) [11]. Les solvants protiques stabilisent le zwitterion alors ils déplacent l'équilibre vers la forme zwitterionique fortement colorée. Cette position d'équilibre dépend de la capacité de liaisons d'hydrogène et de la polarité du solvant[12].

Dans les solvants aprotiques, les solutions de la rhodamine sont entièrement incolores, ce qui indique une conversion complète en lactone interne.

L'addition d'acides aux solutions de Rhodamine B dans des solvants protiques ou aprotiques produit un cation intensément par protonation du groupe carboxylate. La conversion de forme lactonique à la forme zwitterionique est sensible à la présence de groupes hydroxyle, telle qu'une pièce blanche de cellulose devient rouge au contact d'une solution incolore de lactone.

Dans les solvants polaires, aucune lactone n'est formée en présence de bases fortes.[11],[12]

En solution, le spectre du colorant dépend de la température, du solvant et de la concentration. Pour étudier l'équilibre de la solution de rhodamine B, il faut travailler à faibles concentrations l'apparition de deux autres formes de Rhodamine B à savoir, le cation et le dimère qui sont, comme la forme Z, fortement colorées et peuvent interférer avec les mesures. [11]

III. Effets nocifs des colorants :

L'industrie textile est l'une des industries consommatrices de grandes quantités d'eau utilisée dans les chaînes de finition, de teinture et de lavage. Ce rejet liquide a généralement une couleur intense, un pH élevé, une quantité importante des particules en suspension et une forte demande chimique en oxygène. L'industrie textile utilise environ 10 000 types de colorants, la majorité est constituée de substances toxiques qui présentent un danger autant pour l'homme que sur la vie aquatique et terrestre. 15 % de ces colorants utilisés sont retrouvés dans les rejets liquides à destination des eaux de surface. Pour des raisons environnementales et légales, ces eaux doivent être traitées avant de les rejeter dans la nature. [13]

Des essais de toxicité de l'eau et des sédiments ont été réalisés avec deux variétés de plantes marécageuses exposés aux rejets industriels, où ils ont observé une inhibition de la germination, de la synthèse de la chlorophylle et de la croissance.

Des études ont estimé la demi-vie du colorant réactif RB 19-VS à 46 ans dans un système aquatique aérobie et à 2,5 jours dans un système sédiment-eau anaérobie. Une forme de zinc anionique spécifiée a été considérée comme un contributeur capital à la toxicité observée dans les eaux résiduaires des usines textiles. [14]

Les colorants en général sont des substances persistantes ou bio-accumulatrices et devient de plus en plus important chez les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme et sont exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau rejetée. [6]

Malheureusement, les substances qui devraient être utilisées comme colorant textile ou papier, tel que la rhodamine-B, sont également utilisées comme colorants alimentaires. La fonction est la même que celle d'un papier ou des tissus ça résulte une teinture attrayante afin de commercialiser leurs produits. L'utilisation de ces colorants a été interdite en Europe à partir de 1984 car la rhodamine B a un effet cancérigène. D'autres effets négatifs entraînent une altération de la fonction hépatique ou peuvent même entraîner un cancer du foie. Certaines études ont prouvé que le colorant est effectivement nocif lorsqu'il est utilisé sur les aliments. Les résultats d'une étude ont indiqué que dans le test des souris, la rhodamine B a provoqué le changement des cellules hépatiques normales à la nécrose et le tissu environnant désintégré. Les dommages au tissu hépatique sont caractérisés par la présence de pycnotiques (cellules qui effectuent une pinocytose) et d'hyper-chromatisme du noyau, la dégénérescence lipidique et la cytolysse du cytoplasme.[8]

Chapitre II :

Généralité sur le charbon actif.

Chapitre II : Généralité sur le charbon actif

I. Définition :

Le charbon actif est défini par IUPAC comme étant un matériau à base de carbone poreux traité thermiquement parfois avec l'addition de produits chimiques.[15]

Le charbon actif est fabriqué par pyrolyse de différentes matières premières carbonées telles que la houille, le bois, les coques de noix de coco, le tourbe, le charbon, le pétrole...etc. La nature du matériau aura beaucoup d'influences sur les caractéristiques et les performances du charbon actif. [16] , [17]

II. Structure du charbon actif :

Selon Marsh et Rodríguez-Reinoso, le charbon actif est une porosité (espace) entourée d'atomes de carbone, et qu'il n'est pas un matériau amorphe, il est amorphe partiel car il a une structure microcristalline mal ordonnée.[17], [18].

Cette structure imparfaite est de fait très poreuse. Le charbon actif est donc composé de pores de tailles différentes d'imperfections du domaine du visible jusqu'aux pores aux dimensions moléculaires[16]. Alors, c'est sa structure poreuse qui leur confère une surface d'échange énorme ; typiquement 1g de charbon actif aura une surface comprise entre 500-3000m². [19].

La majorité des articles supposent que le modèle «arbre ramifié» est la structure la plus cohérente. Ce modèle suppose que les macropores conduisent à des mésopores qui à leur tour conduisent aux micropores [17].

Les différentes formes du charbon actif

Le charbon actif est produit sous différentes formes et tailles en fonction de l'application pour laquelle il est employé[22] ; il existe trois formes principales de charbon actif [16]:

- Le Charbon Actif en Grains (CAG) : avec des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 à 5 mm. Il est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.
- Le Charbon Actif en Poudre (CAP) : pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm Il est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.
- Le Charbon Actif Extrudé : de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.

Comme il peut exister sous forme de : tissu et briquettes de charbon actif [15], [16]

Préparation du charbon actif :

La préparation du charbon actif suit deux grandes étapes :

1. La carbonisation :

La matière première est carbonisée à haute température (700 - 850 ° C) sous atmosphère inerte. Pendant le processus de carbonisation, la plupart des éléments non-carbonés tels que l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont éliminés en tant qu'espèces gazeuses (COx, NOx).

2. L'activation :

Ce processus permet l'obtention d'une porosité importante, il se fait selon un des deux procédés Le procédé physique Le procédé chimique[18] ; en convertissant la matière première carbonisée en une forme qui contient le plus grand nombre possible de pores. L'activation du charbon utilise une atmosphère d'air, de CO₂ ou de vapeur dans la plage de température de 750 ° C à 900 ° C. [17]

L'adsorption sur le charbon actif :

L'ensemble du processus peut être décomposé en deux grandes étapes : le croisement de la couche limite entourant la particule sur sa surface ou le transfert de masse externe et la diffusion dans la particule ou le transfert de masse intraparticulaire. [18], [25]

La diffusion du soluté dans le fluide (étape 1) est très rapide par rapport à la diffusion à travers la couche externe et à l'intérieur de la particule (étape 2), ce qui peut prendre un temps considérable.[18]

Le meilleur charbon actif pour une application particulière est généralement déterminé empiriquement car il existe de nombreux paramètres qui influent sur l'adsorption. La prévision de la capacité d'adsorption à l'avance est limitée aux modèles traitant des cas idéalisés. Il y a plus de 400 paramètres d'un charbon qui peuvent être mesurés, ce qui rend impossible de déterminer toutes les propriétés d'un charbon.

Les isothermes BET utilisant l'azote sont une méthode très populaire pour comparer les charbons actifs. Il n'y a aucune raison fondamentale pour l'utilisation de l'azote, d'autres substances : l'hydrogène, l'hélium, dioxyde de carbone, l'hexane, le lithium et le mercure peuvent également être utilisés, chacun donnant des résultats différents. Il est impossible de déterminer avec précision la surface spécifique, contrairement à la détermination de la reproductibilité. L'aire de surface fournie est la capacité d'adsorption maximale dans les conditions arbitraires de l'expérience d'adsorption. [17], [18]

Groupements fonctionnels du charbon actif :

Les groupements fonctionnels d'un charbon actif et ses impuretés (métaux et alcalins principalement) renforcent ses propriétés adsorbantes et constituent des sites d'adsorption pour les composés polaires. [23]. Il existe une variété de groupements citons les plus fréquemment retrouvés :

3. Groupement oxygène

Un groupement fonctionnel contenant de l'oxygène est obtenu par des traitements d'oxydation du charbon. Lors de ce traitement, des oxydes de surface acides sont formés.[26].

Les groupements responsables sur l'acidité du charbon sont les groupements carboxyliques, les anhydrides, les hydroxydes, les lactones et les lactols.[27]

Pour les oxydes basiques, leur formation est due à la libération de tous les composés d'une surface d'un charbon actif lors du chauffage à haute température. Dans une atmosphère inerte après refroidissement, l'oxygène se fixe sur ces sites actifs sous forme de groupes fonctionnels basiques.[26].

4. Groupement hydrogène :

Bien que la liaison carbone-hydrogène est encore plus stable que le carbone-oxygène[27], l'hydrogène est un élément qui se présente dans toutes les formes de charbon ; soit directement lié aux atomes de carbone, soit sous forme d'eau absorbée chimiquement, en

tant que partie des groupements fonctionnels de surface (acides carboxyliques, groupes phénoliques, amines)[26]. Il est notable que la présence d'hydrogène sur le charbon exerce une grande influence sur les propriétés du carbone[26].

5. Groupement azote :

L'azote se trouve très souvent sous forme de groupements fonctionnels azotés filées dans la matrice du charbon. Pour l'introduire, il est recommandé de faire réagir le charbon avec des réactifs azotés, généralement à basse température. Ou bien, préparer le charbon à partir d'un matériau contenant de l'azote.[28]

6. Groupement soufre :

Le soufre est exactement comme l'azote, il peut exister naturellement présent dans les matériaux carbonés comme soufre élémentaire, composés organo-soufrés ou d'autres. Comme il peut être fixé comme des groupes soufrés en faisant réagir le charbon avec des composés contenant du soufre.[6], [28]

Chapitre III :

L'électrosorption.

Chapitre III : L'électrosorption

I. Généralité sur l'adsorption

Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbât, se fixent ou sont piégées sur une surface d'un solide, dit adsorbant. Les molécules de fluide s'adsorbent selon divers processus plus ou moins complexes et intenses. Quand l'adsorption est réversible, son phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption.

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbât et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du fluide à traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistance mécanique et thermique, chaleur d'adsorption, conductivité thermique...etc. Ce choix est souvent limité à des matériaux poreux dont les plus traditionnels sont les charbons actifs, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées et les zéolites. Il s'agit d'adsorbants physiques qui sont de loin les plus utilisés. Des adsorbants chimiques suscitent néanmoins de plus en plus d'intérêt. Enfin, le prix de l'adsorbant est l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant.

L'adsorbat en phase liquide est très lié aux propriétés de la solution. Que ce soit liquide ou gazeux, l'affinité de l'adsorbât joue un rôle important. En effet l'adsorbât possédant soit un groupement polaire ou apolaire s'adsorbe sur le solide selon son affinité. L'adsorbât polaire manifeste une tendance à préférer la phase la plus polaire. [30]

types d'adsorption :

Selon la nature des forces attractives, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

a. La physisorption :

Dite adsorption non spécifique et elle provient d'une condensation moléculaire dans les pores du solide. Ce phénomène n'est que le résultat de faibles forces d'interaction, dites de Van der Waals. Ces forces qui sont à l'origine de l'état liquide de la matière sont attractives. Comme les molécules sont électriquement neutres et lorsque ces molécules sont en contact chacun des atomes de l'une interagissent avec les atomes de l'autre conduisant à une attraction globale entre molécules, ce sont des interactions électrostatiques. Cette attraction a lieu même si les molécules sont peu ou pas polaires. Du fait, la molécule de fluide va spontanément se rapprocher du solide et se stabiliser à la distance correspondant au minimum d'énergie potentielle : c'est l'état physisorbé.

La physisorption est réversible, toute fois elle ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation à la surface du charbon.

b. La chimisorption :

Contrairement à la physisorption, c'est une adsorption spécifique. Ainsi, une liaison chimique se forme entre les molécules adsorbées et les atomes superficiels du solide : c'est une réaction chimique. Comme toute liaison chimique, le fait que le système molécule solide présente une énergie des électrons externes plus faible que celle du système molécule et solide isolés. La molécule reste alors fixée au solide de façon à ce que le système reste au plus bas niveau d'énergie. La molécule adsorbée peut interagir avec un ou plusieurs atomes de la surface du solide. On parle d'adsorption de type linéaire dans le cas d'une interaction avec un site monoatomique. Elle est dite de type ponté, lorsque l'interaction est formée avec un site biatomique. La molécule adsorbée peut conserver son intégrité ne subissant qu'une déformation de ses orbitales électroniques. On parle alors d'une adsorption moléculaire. Mais on peut aussi rencontrer des cas où elle s'accompagne de la dissociation de la molécule adsorbée. On parle d'adsorption dissociative. C'est le cas, par exemple, de la chimisorption du dihydrogène sur le platine. Et elle est irréversible. [37],[38]

Procédés d'adsorption :

La découverte du phénomène d'adsorption remonte à la fin du XVIIème Siècle. La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui l'une des procédés de séparation les plus importants. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. [32]

Il existe plusieurs types d'adsorbants, sa nature et sa configuration dépendent avant tout de son application. Citons à titre d'exemple :

a. Lit fixe :

C'est la technique d'adsorption la plus ancienne. Le procédé comporte au minimum deux colonnes, l'une étant en adsorption, l'autre en désorption.

Les colonnes d'adsorption sont souvent de forme cylindrique, verticales et comportent des plateaux perforés sur lesquels repose l'adsorbant. Lorsque la masse de l'adsorbant est très importante, les colonnes d'adsorption peuvent être placées horizontalement. L'adsorbant est alors déposé sous forme de couches parallélépipédiques horizontales.

La section du lit fixe est calculée pour que la vitesse du fluide en fût vide, au cours de l'étape d'adsorption, soit de l'ordre de $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ par m^2 de section de lit, soit environ $0,3 \text{ m/s}$.

La vitesse superficielle du fluide peut être adaptée à l'application du procédé. Ainsi des vitesses plus faibles ($\sim 0,05 \text{ m/s}$) ou plus élevées ($\sim 0,5 \text{ m/s}$) peuvent être utilisées.

La hauteur du lit fixe est calculée en prenant en compte, à la fois, l'efficacité de la séparation et la perte de charge qui doit rester faible. La hauteur des adsorbants est généralement comprise entre $0,5$ et 3 m .

b. Lit fluidisé :

Cette technique repose sur le maintien de l'adsorbant en état de fluidisation au moyen de l'effluent à traiter. Le fluide traverse de bas en haut la couche d'adsorbant. Le procédé peut fonctionner en continu. Les particules d'adsorbant qui sont saturées s'écoulent par gravité dans une zone de régénération où l'adsorbant entre en contact avec un échangeur thermique parcouru par un fluide chaud (120 à $250 \text{ }^\circ\text{C}$). L'adsorbant régénéré est renvoyé mécaniquement en haut de la colonne.

c. Le lit mobile :

Pour le lit mobile, l'adsorbant se déplace, dans la colonne d'adsorption, à contre-courant de l'effluent à traiter. Ainsi, l'adsorption et la régénération peuvent avoir lieu dans la même colonne.

Un procédé d'adsorption en lit mobile existe pour l'élimination des dioxines dans les fumées d'un incinérateur d'ordures ménagères. L'adsorbant, un coke activé, n'est pas régénéré. Il est soit détruit, soit stocké.

C'est le déplacement des points d'alimentation et de soutirage entre plusieurs lits fixes d'adsorbant qui simule le déplacement de l'adsorbant. Les lits mobiles simulés sont utilisés depuis longtemps pour la séparation des xylènes ainsi que pour la séparation glucose-fructose.

Contrairement au lit mobile, avec le lit mobile simulé l'adsorbant n'est pas déplacé.

d. Avec concentrateur à roue :

Il s'agit d'un véritable lit mobile qui réalise l'adsorption et la désorption en continu. Le procédé comprend un lit fixe tournant sur son axe à très faible vitesse et dont le rapport diamètre sur épaisseur est élevé.

L'adsorbant se présente, parfois, sous la forme d'un monolithe sur lequel se dépose l'adsorbant.

Une grande partie du lit tournant est en adsorption, tandis qu'un petit secteur, protégé du flux de gaz à traiter par un capotage, est en régénération au moyen d'un gaz chaud. Ainsi, au cours d'une rotation, le lit est successivement en étape d'adsorption et en étape de régénération.

Ce type de procédé est particulièrement bien adapté pour des flux de faibles concentrations et de grands débits car il n'y a pas besoin de vannes pour diriger le gaz (au contraire des colonnes, où il faut basculer les flux périodiquement).

Les concentrateurs à roues sont utilisés notamment pour traiter l'air issu des chaînes de peinture dans l'industrie automobile.[30], [32]

Un des avantages du concentrateur à roue, en plus de rendre l'opération continue, est la réduction des pertes de charges grâce à la faible épaisseur de la roue.

On notera que le coût de la structure monolithique constituée des particules d'adsorbant devrait être élevé à cause de sa fabrication. En même temps, la quantité d'adsorbant nécessaire, pour le traitement d'un effluent donné, sera réduite du fait de la diminution de la durée des cycles.

Un des principaux inconvénients des concentrateurs à roue est leur faible capacité d'adsorption comparée à celle d'un adsorbant traditionnel. Ceci est principalement dû à la faible longueur du lit d'adsorbant, à la régénération qui est moins efficace qu'en colonne ainsi qu'aux court-circuits entre la roue d'adsorbant et sa protection. [32]

Isothermes d'adsorption :

Dans l'étude de la cinétique d'adsorption, l'information sur l'équilibre d'adsorption est indispensable. Elle l'est également pour le dimensionnement de procédés d'adsorption à l'échelle industrielle mais aussi de pilotes à l'échelle laboratoire.

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par une courbe dite isotherme d'adsorption. Cette dernière n'est autre que la variation de la quantité q adsorbée ou fixée par un solide.

De nombreuses théories et modèles ont été développés pour l'interprétation des isothermes d'adsorption. Les équations obtenues sont utilisées pour la prédiction de quantités adsorbées à partir d'un nombre limité d'expériences. En effet, presque toutes ces équations ont été obtenues par rapport à des hypothèses concernant un modèle physique du système d'adsorption. Ces modèles sont pour la plupart des résultats d'observations expérimentales. Par conséquent, le changement de couple adsorbant/adsorbé ou simplement des conditions opératoires peut complètement changer le mécanisme de l'adsorption. Par exemple, dans le cas des charbons actifs, les adsorbants qui sont de loin les plus utilisés et les plus étudiés, bien qu'il y ait énormément de données expérimentales d'adsorption disponibles, il n'existe que peu de références de choix et ce à cause de la complexité de la structure poreuse de ces adsorbants.

a. Classification des isothermes d'adsorption :

La classification officielle de l'IUPAC incluant 6 isothermes et les différentes boucles d'hystérésis. Cette classification est présentée sur la Figure 8. [30]

Le type I et II sont rencontrés très fréquemment, tandis que les autres types sont relativement rares. [34]

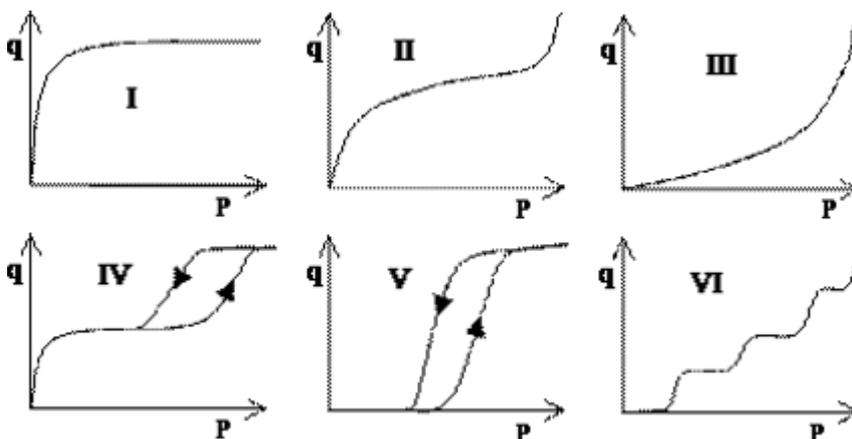


Figure 2: les isothermes d'adsorption

b. Les approches théoriques :

Les différents modèles utilisés pour décrire les équilibres d'adsorption peuvent être classés suivant plusieurs approches théoriques en particulier l'approche de Langmuir, l'approche Freundlich ainsi que l'approche de Gibbs.

Quel que soit l'hypothèse adoptée, l'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques de la phase adsorbée (a) et de la phase gaz (g) (ou liquide l) : $\mu_a = \mu_g$. [30]

Principe de l'électrosorption

1. Historique :

Historiquement, les premiers travaux de l'électrosorption sont présentés par Graham, qui réalisa une étude à potentiel contrôlé sur le n-octane en 1946. Au début l'électrosorption est appliquée pour la désalinisation de l'eau à faible teneur en sel ou autrement dit le piégeage des alcalins.

Le premier procédé de piégeage du chlorure de sodium est développé par Evans, c'est un procédé à trois électrodes, comportant une contre électrode d'argent et une électrode de travail constituée d'une pâte de carbone actif. Puis, les systèmes deviennent plus simples, où deux électrodes en carbone actif servent d'électrodes positives et négatives et permettent de piéger les ions Na^+ par effet électrostatique.[35]

2. Définition :

L'électrosorption est la polarisation de la surface chargée des électrodes qui induit le phénomène d'adsorption. Spécifiquement, quand un champ électrostatique externe est imposé à la surface des électrodes immergées dans une solution aqueuse d'électrolyte, les ions chargés sont forcés pour se déplacer vers les électrodes de charge opposée ayant pour résultat la formation de fortes doubles couches électriques près de la conductivité élevée et des surfaces superficielles élevées.[36]

Bien que l'adsorption sur charbon actif est parmi les moyens les plus efficaces de la dépollution des effluents surtout lorsqu'il s'agit de polluants peu ou apolaires. Certains chercheurs ont tenté de contrôler la quantité de matière organique ou minérale adsorbée sur charbon actif en grain (c.-à-d. faire varier sa capacité d'adsorption) par l'application d'un potentiel électrique adapté à ce dernier. Globalement, on distinguera deux types d'effets : les effets capacitifs et les effets de pH occasionnés par l'électrolyse de l'eau. [37], [38]

3. Faisabilité physique :

Il est important d'établir les suites maximales théoriques qui peuvent être induites sur l'équilibre d'adsorption avec un potentiel appliqué. Le potentiel maximal pouvant être utilisé est le potentiel de conversion électrochimique de l'eau (l'électrolyse). Dans des conditions courantes, la différence du potentiel thermodynamique pour convertir l'eau en gaz oxygène et hydrogène est de +1,23 V. La différence de potentiel réelle est plus élevée en raison des sur-potentiels et des pertes ohmiques. De plus, la réaction peut être encombrée cinétiquement, en procédant à un rythme très lent. Pour rester dans les normes, les potentiels appliqués ne doivent pas être trop élevés pour éviter l'électrolyse de l'eau.[39]

4. Faisabilité économique :

En matière d'énergie électrique, l'électrosorption doit être compétitive par rapport aux autres techniques de traitement. Cela signifie que non seulement des considérations techniques mais aussi économiques déterminent le succès de la méthode. En plus de l'énergie nécessaire pour le pompage et d'autres opérations de traitement secondaires, les besoins en énergie pour l'électrosorption peuvent être divisés en deux parties : l'énergie électrique nécessaire pour polariser la surface de l'électrode du lit à garnissage d'une part. D'autre part celle nécessaire pour adsorber le composant ; et si on est dans l'électro-désorption la deuxième partie d'énergie est essentielle pour remplacer le composant adsorbé par de l'eau.

L'énergie nécessaire pour charger le lit dépend de la couverture de surface et du potentiel appliqué, alors que l'énergie nécessaire pour adsorber ou désorber le composant dépend uniquement du potentiel. La couverture de surface dépend à son tour de la concentration de liquide. Une concentration plus élevée signifie une couverture de surface plus élevée et donc moins de perte d'énergie de charge.[39]

5. Composition bibliographique de certaines études réalisées en électrosorption :

Les études expérimentales réalisées sur l'électrosorption sont de plus en plus en progrès ; mais peu d'entre elles utilise le charbon actif en grain comme support [40]. Les premières séparations réalisées par électrosorption sur charbon actif en grain ont été conduites aux USA dans les années 1960 en vue du dessalement de l'eau. [38]. Les études ont été menées soit à courant constant soit à potentiel constant.[41]

On ne peut pas citer toutes les études réalisées dans le but d'éliminer de différents polluants en appliquant l'électrosorption, mais on citera quelques exemples.

En 1983 Eisinger et Alkire ont fait un énorme travail sur la recherche théorique et expérimentale du phénomène d'électrosorption du β -naphtol ($C_{10}H_7OH$) sur des microbilles de carbone vitreux de porosité quasi-nulle et un modèle mathématique a été proposé. Ils ont conclu que l'adsorption-désorption du β -naphtol ($C_{10}H_7OH$) bien individualisés et reproductibles.

Aussi, afin de voir une eau moins toxique, Farmer et son équipe ont développé un procédé de séparation électrique régénérable pour éliminer les ions indésirables de chrome en 1997. Ils ont préparé une cellule électrochimique à 12 plateaux de double face de carbone, une face joue le rôle de la cathode et l'autre de l'anode. L'étude a été faite en deux systèmes : l'un était de traiter un flux d'eau de (100 ml/min), ce flux est passé entre électrodes, qui sont polarisées graduellement (de +0,0V à +1,2V) et l'électrosorption est étudiée pendant 250h. Ils ont trouvé que durant les premiers 28h, la concentration du chrome diminue de 35ppb à 7ppb, puis elle augmente un peu mais reste toujours au-dessous de la valeur normale (11ppb). La concentration du Cr(VI) devient inacceptable après 50h d'opération, elle arrive à 30ppb après 250h. La régénération se fait en 3 étapes successives pendant 400h : (a) décharge de la cellule 0V ; (b) polarisation inversée à -1,2V ; (c) décharge de la cellule à 0V. Ils trouvent comme résultat que 144g ($1,36m^2$) d'électrodes régénérables peuvent traiter 300 l d'eau dans 50h. L'autre système s'agit d'une électrosorption dans un bain a été réalisée ; un bain de 60 l d'eau à traiter. En augmentant la polarisation graduellement, la concentration du chrome diminue de 25ppb à 6ppb pour une polarisation de 0,8V, puis elle diminue à 4ppb à 1,0V et à 3ppb à 1,2V. Les auteurs ont conclu que le mécanisme d'élimination de Cr(VI) n'était pas dû à la formation d'une simple double couche électrique, mais à la chimisorption.

De sa part, Alfarra a expliqué avec cette étude le mécanisme d'électrosorption de lithium en milieu aqueux dilué sur le charbon actif. L'adsorption chimique est contrôlée par le pH de la solution aussi bien que par la nature et la concentration des groupements fonctionnels de l'adsorbant, qui montre des propriétés d'échange cationique. L'application d'une polarisation cathodique augmente la sorption de lithium sur charbon actif, et l'inversement de la tension permet une pleine désorption de lithium emprisonné. Leurs expériences ont montré que les valeurs du pH élevées localisées sur la cathode du charbon actif, dues à la

réduction de l'eau, provoquent une dissociation des groupes de la surface de l'adsorbant et par conséquent l'augmentation de la quantité d'ions de lithium adsorbés. D'autre part, avec une polarisation positive, l'eau est oxydée sur la surface de charbon actif, et l'échange de protons favorise le dégagement des ions de lithium à la solution c'est-à-dire la désorption.

L'électrosorption du phénol sur des fibres de charbons actifs a été faite par Yanhe en 2006. La cinétique d'électrosorption a été étudiée selon le modèle de Lagergren (1898) en fonction du potentiel, la concentration initiale et l'électrolyte. Les isothermes d'électrosorption obéissent aux modèles classiques de Langmuir et Freundlich. La polarisation à 700 mV en solution basique du phénol augmente 10 fois la capacité maximale d'adsorption. L'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie d'électrosorption du phénol sur l'ACFS ont été calculées à partir d'isothermes d'adsorption aux températures différentes. Les résultats montrent que l'électrosorption de phénol est spontanée et exothermique.

Une autre étude est celle d'Ania Conchi et Béguin qu'ont appliqué une technique électrochimique pour éliminer un herbicide commun dit bentazone à partir des solutions aqueuses en utilisant un charbon actif comme électrode. Une augmentation de pH de 2 à 7 provoque une réduction de la capacité d'adsorption de 127 à 80 mg/g respectivement. L'augmentation de la teneur en oxygène de charbon, défavorise la capacité de rétention de bentazone à toutes les valeurs de pH. Ceci indique que l'adsorption est régie par les interactions dispersives et électrostatiques, qui sont contrôlée par le pH de la solution et la nature de l'adsorbant. La polarisation anodique sous un courant appliqué à l'électrode de charbon, augmente sensiblement l'adsorption du bentazone, jusqu'à une certaine limite. L'électrosorption est favorisée par une diminution locale de pH, provoquée par la décomposition anodique de l'eau dans les pores de charbon.

Enfin, en 2009 Kitous a étudié l'élimination de Metribuzin par l'électrosorption. Le travail a été effectué en mode continu en utilisant une technique basée sur la combinaison de deux processus : l'adsorption de Metribuzin en colonne remplie de CAG et l'application du potentiel électrochimique. Les effets de divers paramètres expérimentaux (potentiel électrochimique, débit volumique, et la concentration initiale de Metribuzin) sur l'efficacité de l'élimination ont été étudiés. La capacité de sorption de pesticide dans la colonne de CAG a atteint 22 mg pesticide/g CAG. Elle a été augmentée à plus de 100% pour une application de potentiel électrique adéquat (- 50 mV/SCE) en comparaison avec la colonne conventionnelle de GAC dans les mêmes conditions expérimentales sans potentiel électrique. [35], [38]

Etude

Expérimentale.

Chapitre I :

Matériel et méthodes.

Chapitre I : Matériel et méthodes

Le but de notre travail est d'étudier la technique d'électrosorption pour traiter une eau chargée en Rhodamine B sur un lit de charbon actif en grains. Ce colorant est très utilisé dans les industries de textiles et de papier.

L'électrosorption est une technique qui combine deux procédés à la fois : l'application d'un potentiel électrique d'une part et l'adsorption classique sur un lit de charbon actif en grains, d'autre part.

Afin de pouvoir évaluer l'efficacité de la technique d'électrosorption, nous avons considéré l'adsorption classique en mode dynamique comme une référence. (Une colonne de comparaison).

Les produits et matériaux utilisés dans ce travail sont résumés ci-dessous :

I. Matériel et produits :

1. Matériel et appareillages utilisés :

✓ Jar Tester	WISESTIR - JT M6
✓ Pompes péristaltiques à faible débit	Masterflex
✓ Potentiostat à 4 électrodes	AMEL7050
✓ Electrodes de référence (Ag/AgCl)	model 301 LOZOAOVO
✓ Spectrophotomètre	Shimadzu™ 1240
✓ pH-mètre	HANA instrument
✓ Agitateurs magnétiques	STUART / BANTE Instruments
✓ Plaque chauffante de laboratoire.	STUART/ BANTE Instruments
✓ Multimètre	Tibelec 976130
✓ Balance de précision	ADVENTUR™
✓ Colonnes d'adsorption en acier et en verre.	
✓ Verreries de laboratoire	

2. Produits et solutions utilisés :

- ✓ Charbon actif en grains firme OTV©, référence : NFEN12915.
- ✓ Rhodamine B.
- ✓ Acide chlorhydrique HCl.
- ✓ Hydroxyde de sodium NaOH.
- ✓ Chlorure de potassium KCl.
- ✓ Agar-agar.
- ✓ Nitrates d'ammonium NH_4NO_3 .
- ✓ L'eau distillée.

3. Propriétés physico-chimiques de couple adsorbant-adsorbât :

a. Propriétés physico-chimiques de la rhodamine B :

Comme nous l'avons mentionné auparavant, la RhB est un colorant synthétique très employé en industrie textile et papier, et encore il est toxique pour l'environnement et l'homme d'où la nécessité de traiter les rejets contenant ce colorant.

Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Aspect	Poudre verte cristallisée très fine
Catégorie	Produit biochimique et réactif employé très souvent comme traceur en Biologie cellulaire
Solubilité dans l'eau	50 g/L
Température de fusion	210-211 °C
Masse molaire	479.01 g/mol
Masse volumique	0.79 g/cm ³
pH	Acide de 3 à 4
Conductivité	Ne dépasse pas les 36 µS à (50 mg/l dans l'eau)

Tableau 1 : caractéristiques de la rhodamine B.

b. Propriétés physico-chimiques du charbon actif utilisé :

Nous avons utilisé un charbon actif à granulométrie hétérogène qui est un mélange de deux charbons commerciaux. Le but de les mélanger est d'avoir un charbon semblable à celui qu'on retrouve dans l'industrie puisque notre procédé étudié est destiné à être appliqué dans l'industrie afin de traiter leurs effluents. Les caractéristiques physico-chimiques de ce charbon sont résumées dans le tableau ci-après :

Propriété		Résultats	Ecart
Porosité	%	27.00	±0.30
Humidité	%	4.21	±0.07
Cendre	%	5.25	±0.15
Indice d'iode	mg/g	1441.00	±25.00
Densité réelle	g/cm ³	1.59	±0.03
Densité apparente	g/cm ³	0.50	±0.02
Surface spécifique	m ² /g	1183.00	±30.00

Tableau 2: caractéristique du charbon actif en grain mélangé.

Nous avons préparé notre charbon actif en éliminant les poussières pour libérer les pores. Nous l'avons fait bouillir pendant 3 heures. Nous l'avons ensuite laissé sécher dans l'étuve pendant 24 heures à 105°C. Nous l'avons mis dans un dessiccateur afin d'éliminer toute trace d'humidité. Enfin, pour que notre charbon garde ses caractéristiques physico-chimiques le plus longtemps possible, nous l'avons conservé dans une enceinte hermétique.

Le point de charge zéro pH_{PZC} du charbon actif est un paramètre important dans les phénomènes d'adsorption. Il nous permet de déterminer le caractère acide / base et la charge superficielle du charbon. Dans notre cas le pH_{PZC} du charbon utilisé est égal à 7.2 [6]. D'où nous constatons que notre charbon est neutre, il y'a autant de groupement positifs que les groupements négatifs.

4. Montages expérimentaux :

Pour étudier le procédé d'électrosorption d'un colorant sur un lit de CAG, nous avons mis en place deux montages expérimentaux représentés sur les figures n°3 et n°4, correspondants à l'adsorption de la RhB sur un lit de charbon actif en absence et en présence d'un potentiel électrochimique, respectivement.

- a. Montage de l'adsorption classique :** nous rappelons que la colonne d'adsorption classique est considérée comme une cellule de référence pour le long de notre étude.

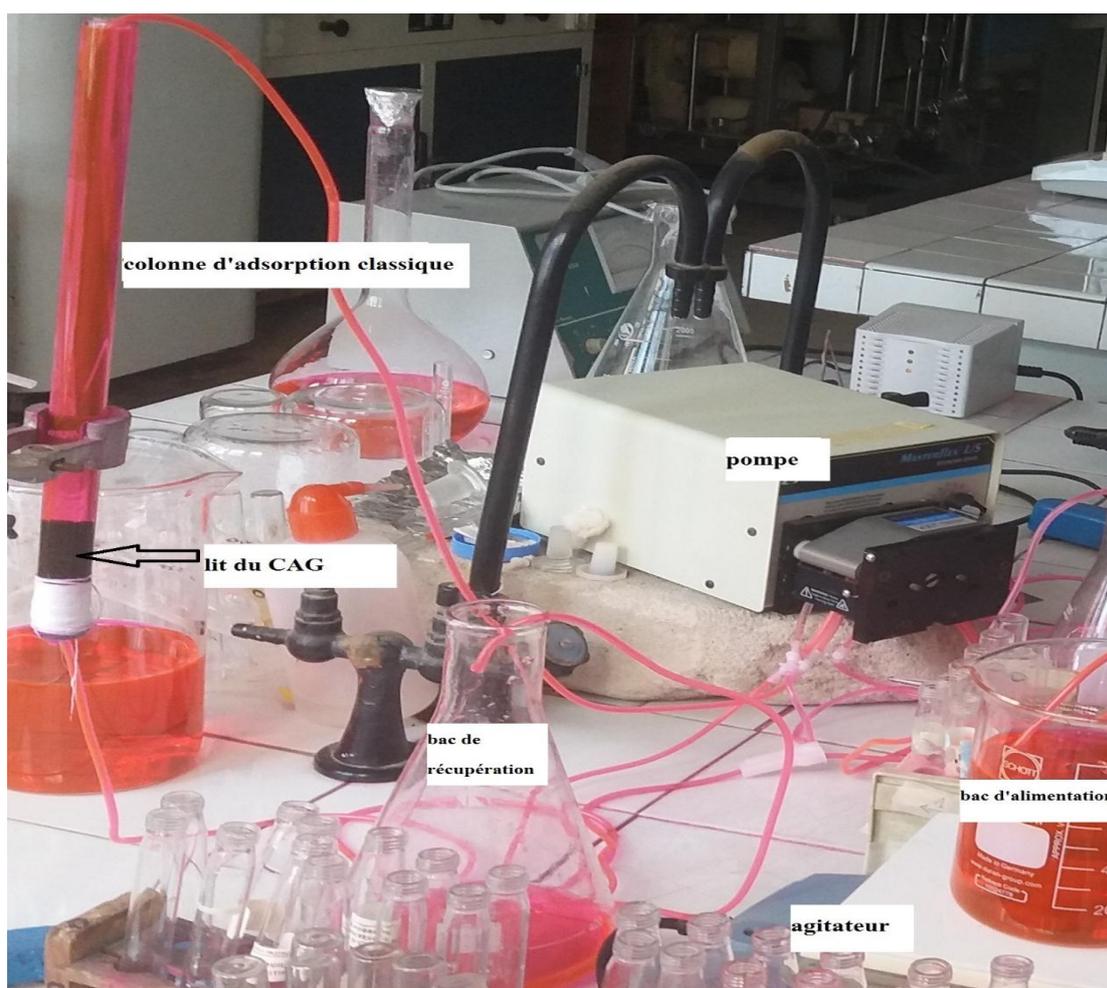


Figure 3: Montage correspondante à l'adsorption classique.

Le montage est constitué d'une colonne en verre de diamètre $\phi = 16$ mm et de longueur $L = 30$ cm, contenant un lit de CAG, d'une pompe péristaltique à double canaux qui assure l'alimentation de la colonne à partir d'un bac d'alimentation en solution de RhB d'une part, et l'aspiration de l'eau traitée vers le bac de récupération de l'autre part. Le bac d'alimentation est mis sur une plaque d'agitation magnétique pour assurer l'homogénéité de la solution tout au long de la manipulation.

b. Montage de l'électrosorption :

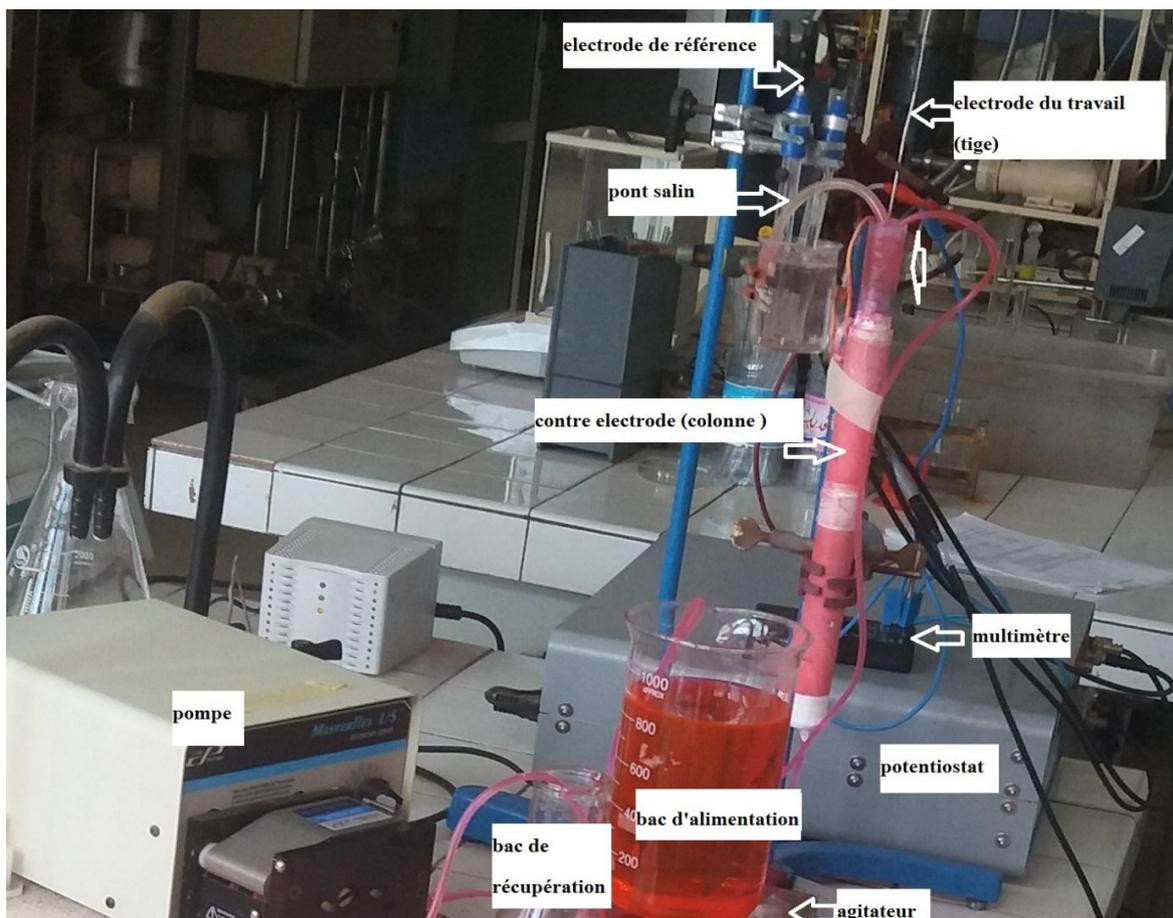


Figure 4: montage correspondante à l'électrosorption

Le montage de l'électrosorption suit le même concept que celui de l'adsorption classique ; sauf que la colonne est en acier inoxydable avec les mêmes dimensions que celle en verre. Cette dernière est connectée au potentiostat et jouant le rôle de la contre électrode. Une tige en acier inoxydable est placée au milieu de la colonne, connectée à l'électrode de travail et à la référence High du potentiostat. Une électrode de référence de type AgAgCl immergée dans une solution de KCl 3N est connectée au potentiostat à la référence Low. La continuité entre l'électrode de travail et l'électrode de référence Low est assuré par un pont salin, une de ses extrémités est plongée dans la solution de KCl et l'autre dans la solution de la RhB à l'intérieur de la colonne. Enfin, un multimètre est utilisé pour vérifier la différence du potentiel entre la colonne et la référence $E_{\text{colonne}}/E_{\text{ref}}$, et entre la tige et la colonne $E_{\text{tige}}/E_{\text{colonne}}$.

II. Méthodes et protocoles :

1. Préparation des solutions :

Plusieurs solutions ont été préparées avant chaque manipulation comme indiqué ci-dessous :

✓ **Préparation du pont salin :**

Mélanger 2g d'agar agar, 10g de nitrate d'ammonium et 25 ml d'eau distillée jusqu'à homogénéité complète. A l'aide d'une seringue, introduire la suspension formée dans un petit tuyau sous forme de U et le conserver à froid.

✓ **Préparation du chlorure de potassium 3N :**

Introduire 22.4g de KCl dans une fiole de 100 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

✓ **Préparation des solutions de Rhodamine B :**

Selon la concentration désirée, peser et introduire la masse correspond dans une fiole de 2 l et bien agiter.

2. Analyse des échantillons :

Notre travail consiste à suivre une cinétique, et donc nos résultats le long de toutes les manipulations seront obtenus par la lecture de la densité optique de notre solution à la sortie, c.à.d. le rejet, par spectrophotométrie en appliquant une longueur d'onde $\lambda_{\max}=554\text{nm}$ [7]. Pour convertir les valeurs trouvées en concentration massique, nous devons tracer la courbe d'étalonnage qui correspond au spectrophotomètre utilisé.

D'abord préparer une solution de la RhB à une concentration de 10mg/l. Ensuite, faire des dilutions allant de 1 à 10 mg/L et mesurer leurs densités optiques. En traçant la courbe de la densité optique DO en fonction de la concentration C, nous obtenons le graphe suivant :

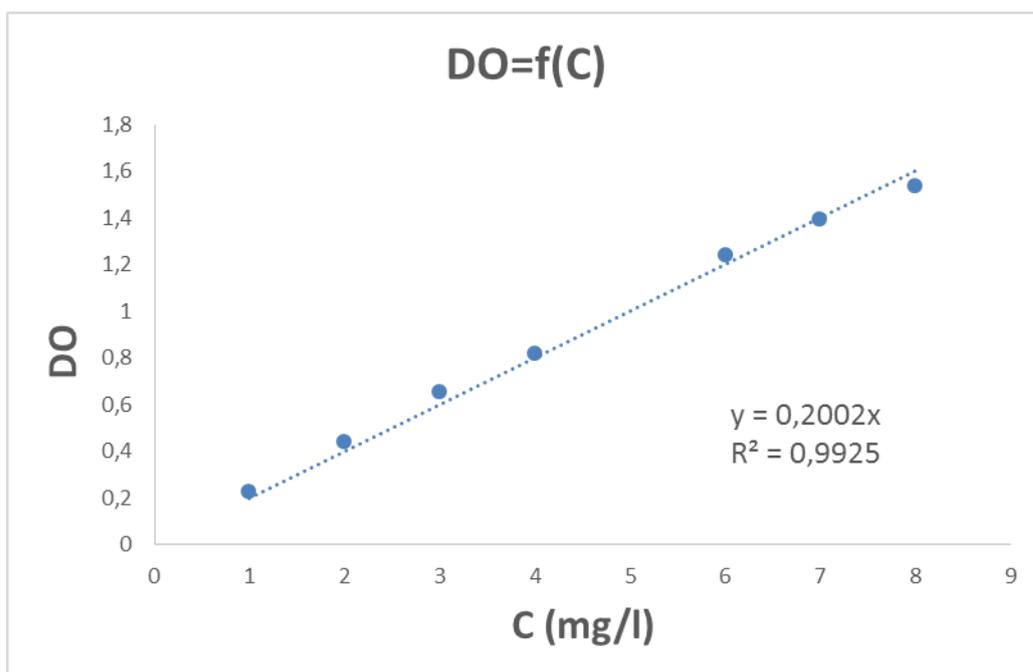


Figure 5: la courbe d'étalonnage de la RhB correspondante au spectrophotomètre Shimadzu™ 1240.

3. Conditions opératoires fixées initialement :

Le long de notre travail, nous avons fixé la concentration initiale de la solution à traiter de la RhB à 50mg/l. Ainsi que le débit d'alimentation et de la sortie est fixé à 10ml/min. Aussi, un lit de CAG de 5g correspondant à environ 5cm de hauteur. Le pH libre de la solution en RhB d'alimentation est entre 3.80 et 4.70 ; sauf lors de l'étude de l'influence du pH que nous ajustons le pH de la solution d'alimentation goutte à goutte à l'aide de l'acide chlorhydrique ou de la soude.

4. Mode opératoire :

a. Mode opératoire correspondant à l'adsorption classique :

- ✓ Préparer la solution de la RhB à 50mg/l et vérifier son pH qui doit être compris entre 3.7 et 4.8.
- ✓ Verser la solution préparée dans le bac d'alimentation.
- ✓ Mettre en place l'installation exposée dans la figure n°3.
- ✓ Peser 5g du charbon.
- ✓ Introduire la masse du charbon par la suite dans la colonne d'adsorption et la remplir avec la solution d'alimentation ; lancer le chronomètre au premier contact adsorbant-adsorbat et allumer la pompe.
- ✓ Après 20 minutes, prélever le premier échantillon et garder le même pas pendant les premières 2 heures. Et pour les 4 dernières heures augmenter le pas à 30 minutes.
- ✓ Mesurer le pH des échantillons prélevés à l'aide d'un pH-mètre.
- ✓ Diluer les échantillons avec un facteur de dilution $n=10$ (0.5 ml d'échantillon et 4.5 ml d'eau distillée) pour pouvoir lire leur densité optique.

a. Mode opératoire correspondant à l'électrosorption :

Nous suivons la même démarche que l'adsorption classique sauf qu'en électrosorption nous avons d'autres instructions à rajouter :

- ✓ Mettre en place l'installation présentée dans la figure n°4 et fixer le potentiel désiré.
- ✓ Introduire les 5g de CAG dans la colonne et placer la tige au milieu de celle-ci pour la remplir ensuite avec la solution RhB.
- ✓ Plonger une extrémité du pont salin dans la colonne et l'autre extrémité dans le bécher contenant la solution KCl 3N dans laquelle l'électrode de référence est immergée.
- ✓ Allumer la pompe et le potentiostat en parallèle en lançant le chronomètre.
- ✓ De temps à autre, vérifier, à l'aide de multimètre, la différence du potentiel ΔE entre la tige et la colonne, la tige et l'électrode de référence et entre la colonne et l'électrode de référence ; afin de vérifier la stabilité de potentiel imposé et éviter le phénomène de l'électrolyse de l'eau.

Chapitre II :

Résultats et discussion.

Chapitre 2 : Résultats et discussion.

I. Effet du potentiel électrochimique :

Le premier paramètre étudié est le potentiel électrochimique appliqué lors de l'adsorption de la solution en Rhodamine B sur une colonne contenant de charbon actif en grains. Pour cela, nous avons adopté et maintenu les conditions opératoires constantes durant toutes les expériences cinétiques, à savoir :

- ✓ Concentration initiale de la RhB 50mg/l.
- ✓ Débit d'alimentation 10mg/ l.
- ✓ Le pH libre.
- ✓ Masse de charbon 5g équivalent de 5cm. Le pH de la solution en RhB d'alimentation est libre.

En utilisant le montage représenté sur la figure n°10, nous avons imposé un potentiel électrochimique Etige/EAgAgCl sur la colonne d'électrosorption pour chaque essai de cinétique en variant les valeurs de potentiel d'un pas de 100 mv, et ce dans un intervalle allant de -500 jusqu'à +500 mv/ EAgAgCl.

Il est important de noter qu'au-delà de cet intervalle, la différence du potentiel entre la tige et la colonne augmente jusqu'à 1.2V. D'où l'apparition du phénomène d'électrolyse de l'eau, conformément au diagramme de PourBaix (voir l'annexe), et ce qui perturbera la stabilité du potentiel de travail imposé à notre colonne.

Quant à l'efficacité de la technique d'électrosorption, nous l'avons évalué et comparé par rapport à l'adsorption classique correspondant à $E = 0\text{mV}/\text{EAgAgCl}$, et qui sera notre référence durant toute notre étude.

A partir de la colonne d'adsorption classique montrée sur la figure n°9, nous avons suivi la cinétique d'adsorption de la RhB sur un lit de CAG et l'évolution du pH de la solution de sortie, en maintenant les mêmes conditions opératoires que l'électrosorption, mais en absence de l'application du potentiel électrochimique.

Les résultats obtenus sont présentés dans les graphes ci-dessous :

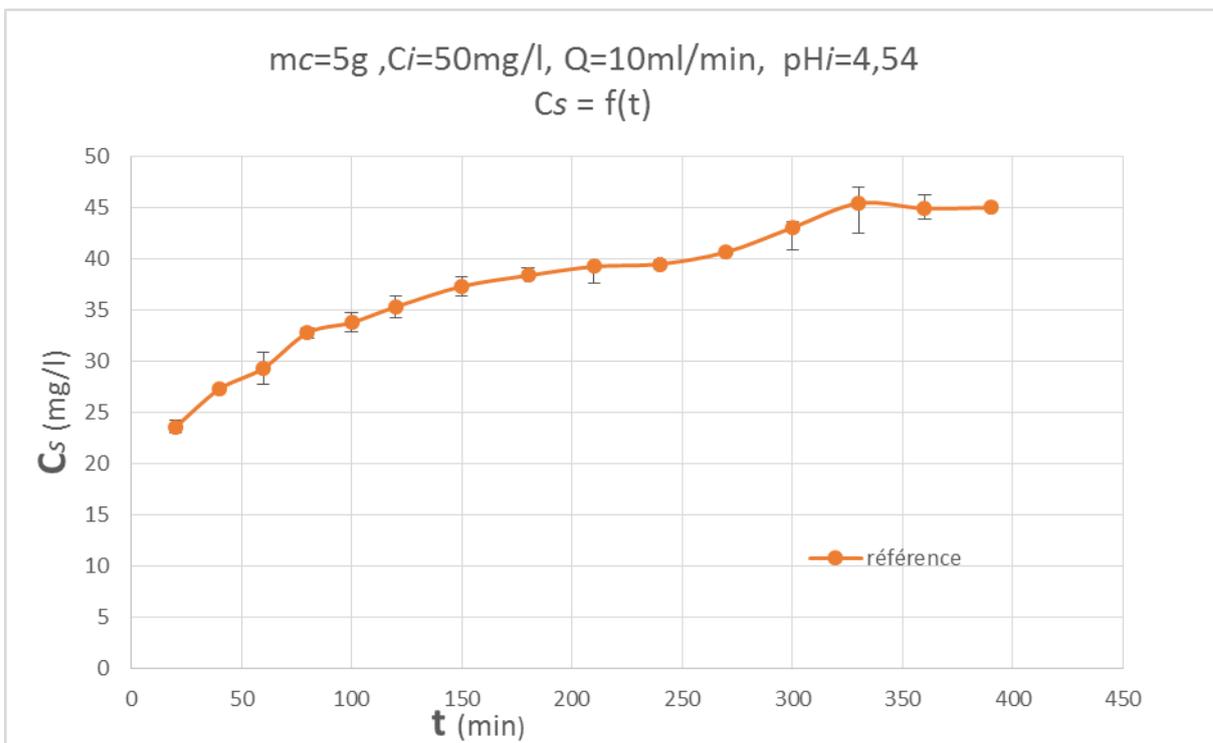


Figure 6: variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'adsorption classique de la RhB sur un lit de CAG.

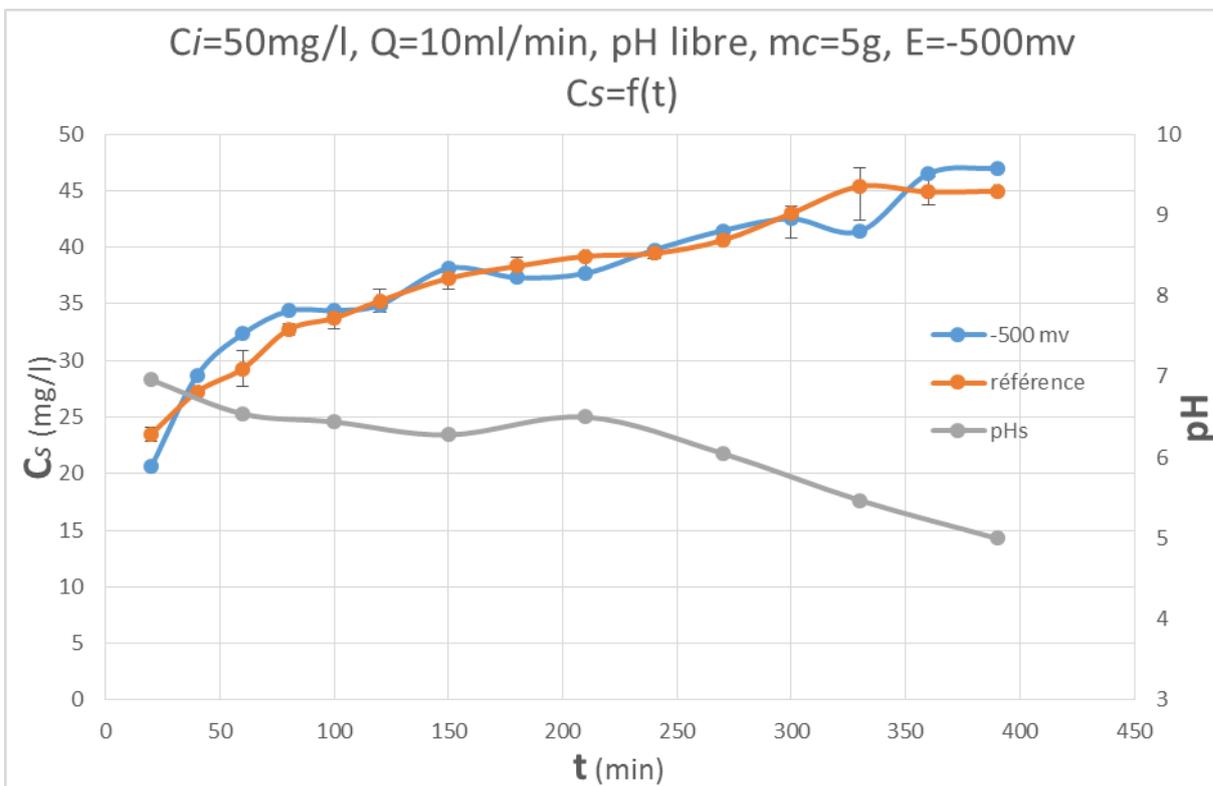


Figure 7: variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électroadsorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à E=-500mv

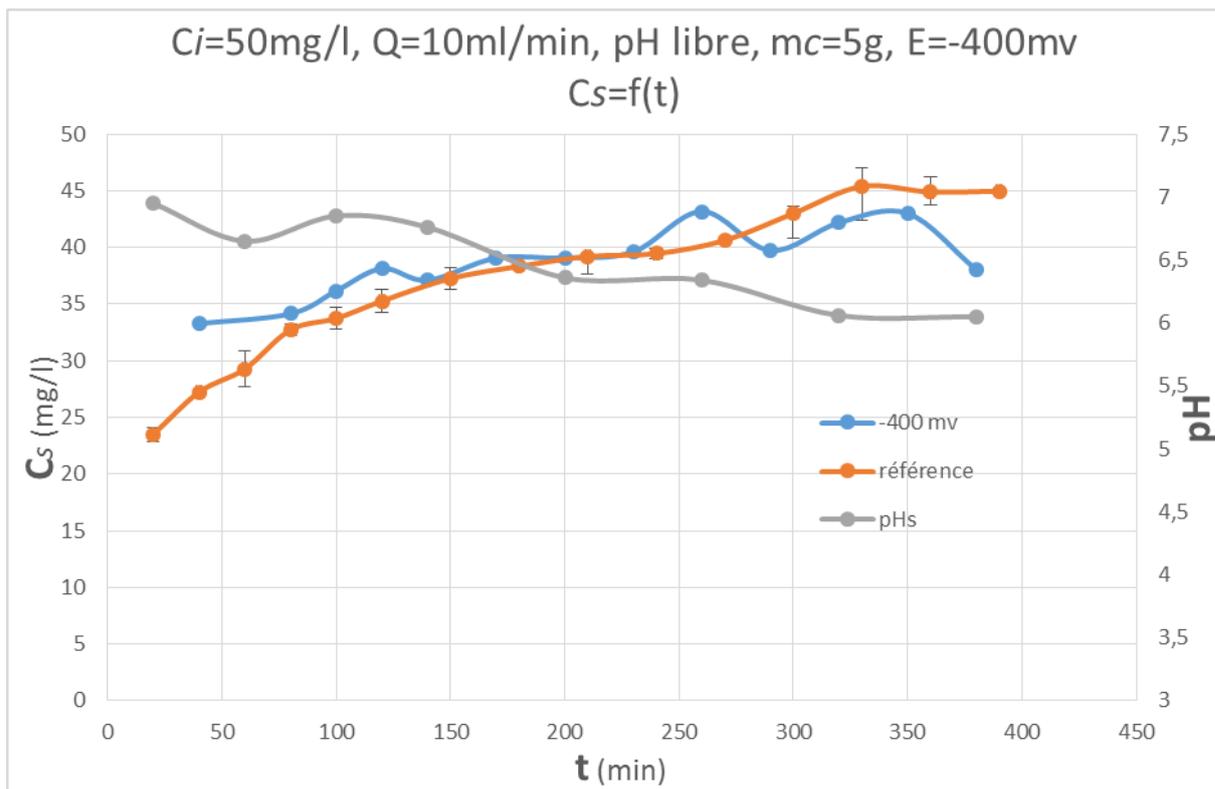


Figure 8: variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=-400\text{mv}$.

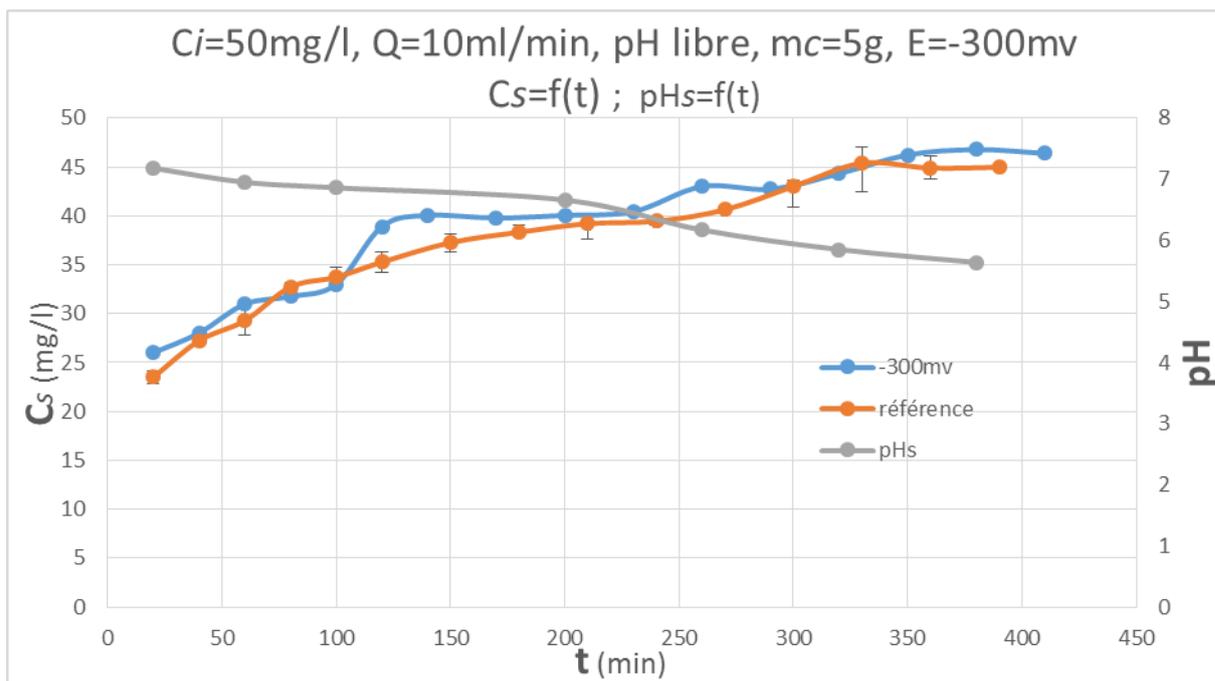


Figure 9: variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel $E=-300\text{mv}$.

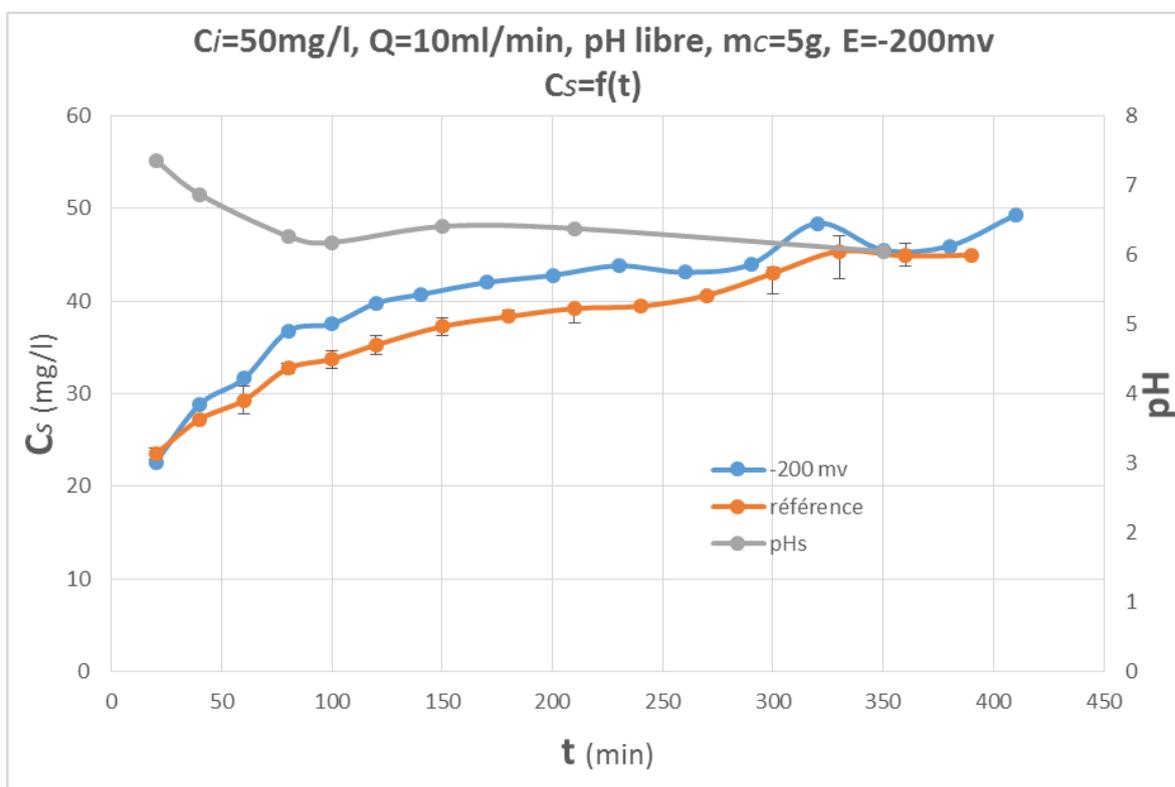


Figure 10: variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel $E=-200\text{mv}$.

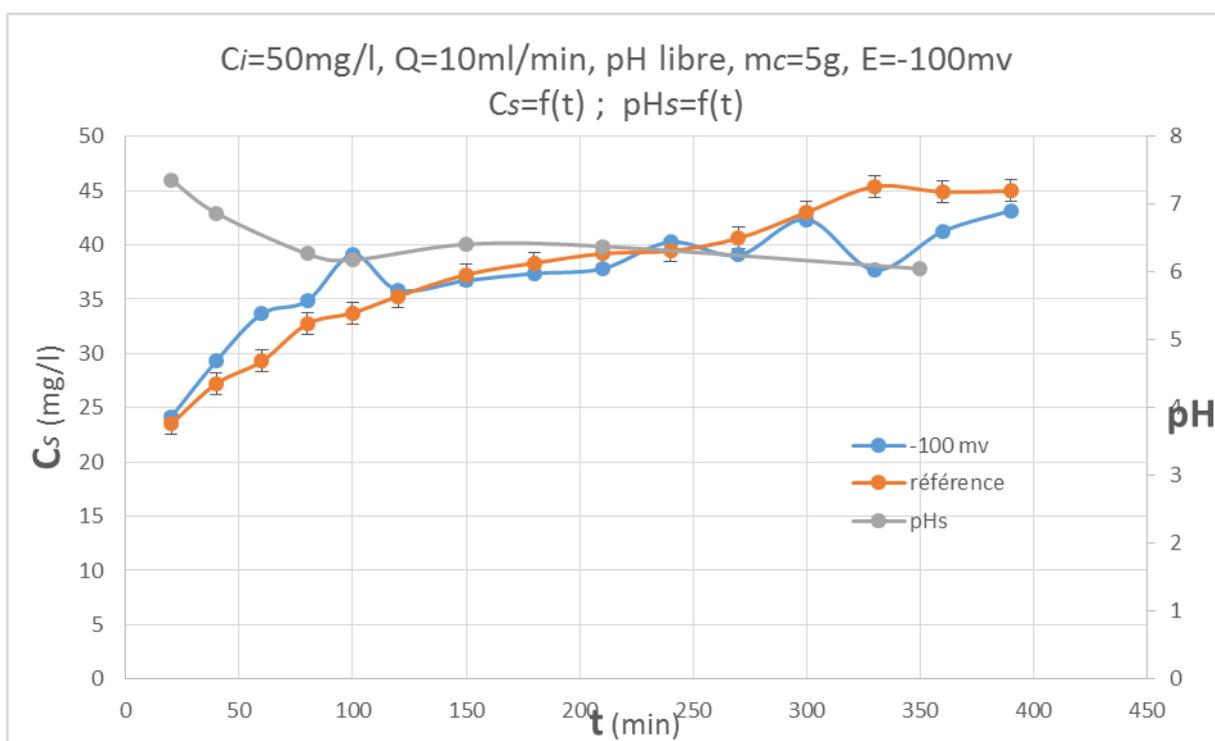


Figure 11: variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel $E=-100\text{mv}$.

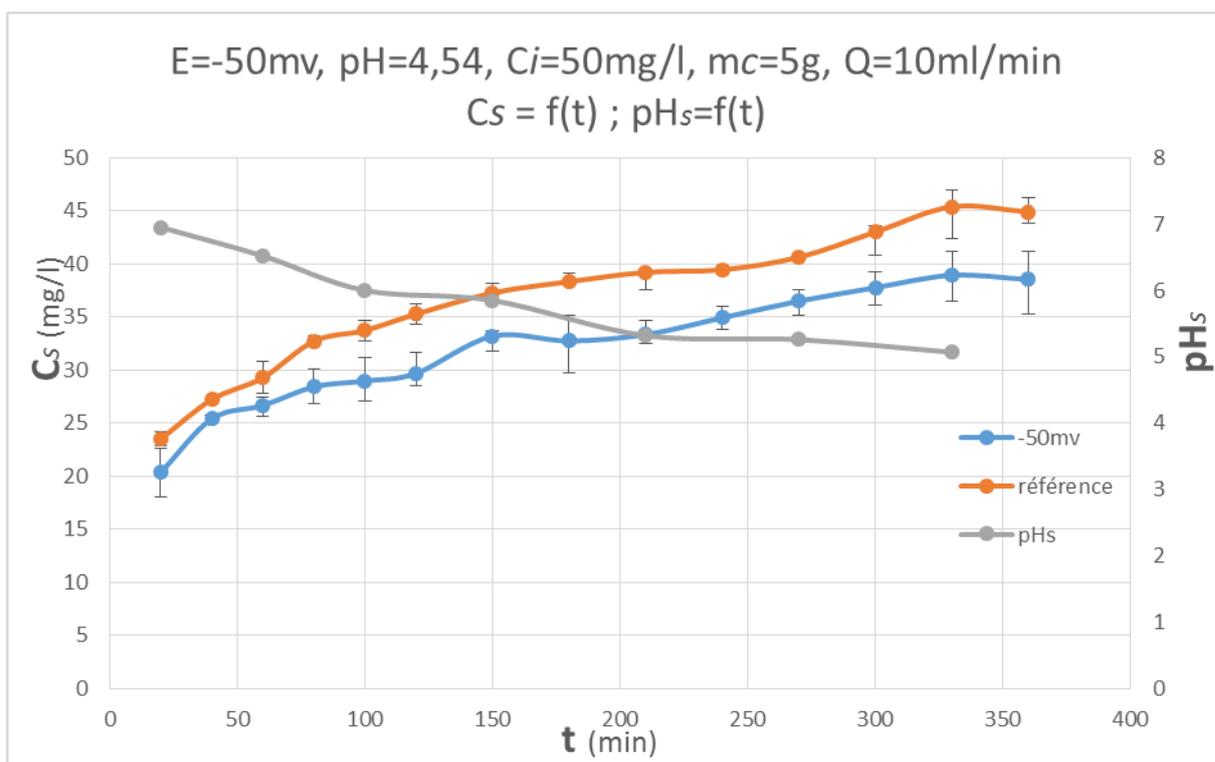


Figure 12: variation de la concentration et du pH à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel anodique de -50mv.

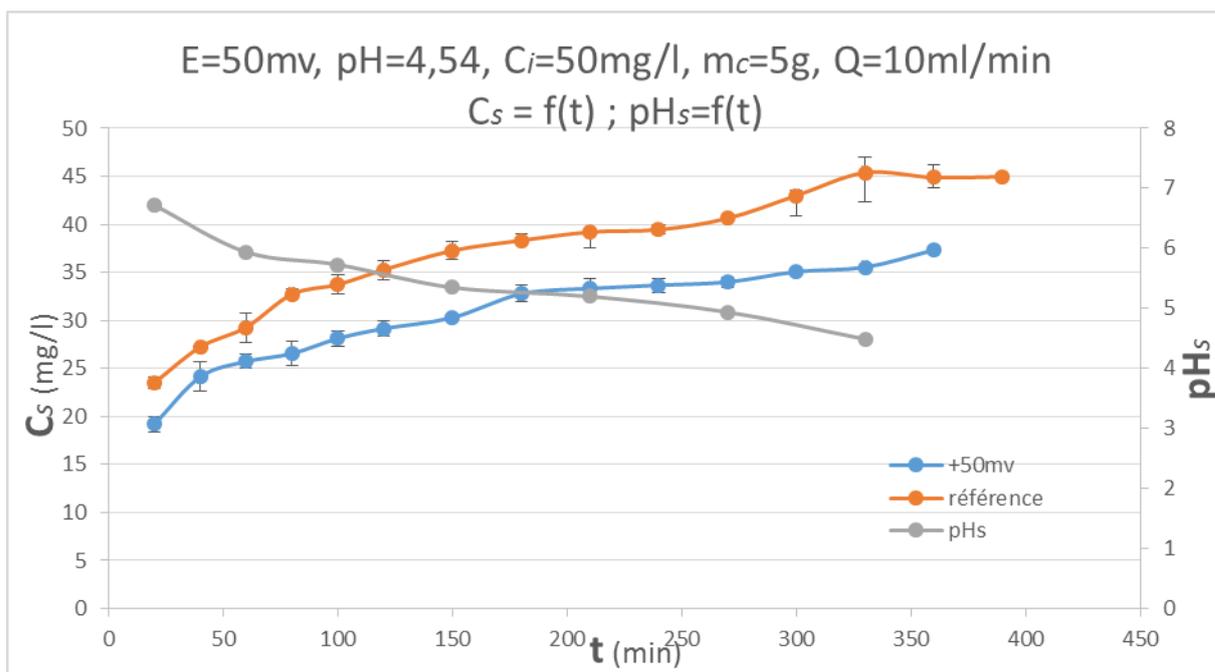


Figure 13: variation de la concentration et du pH à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel anodique de +50mv.

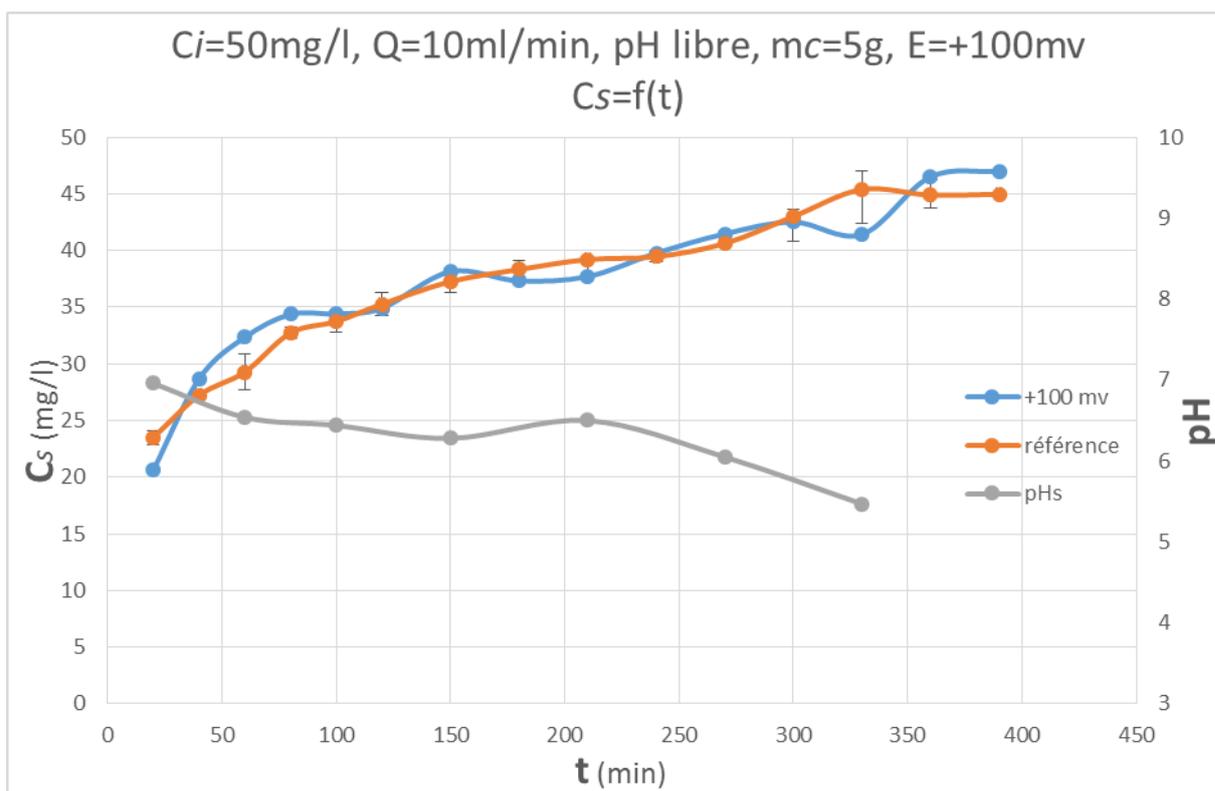


Figure 14: variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=+100\text{mv}$.

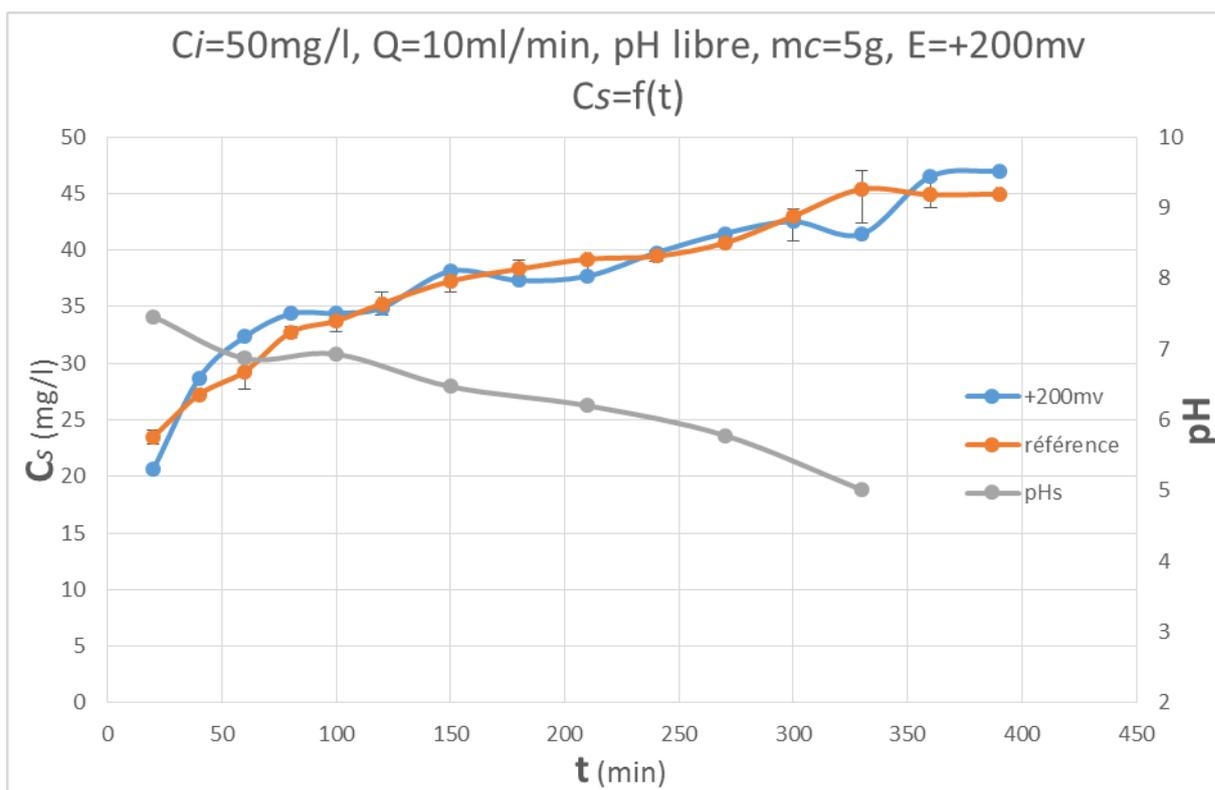


Figure 15: variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=+200\text{mv}$.

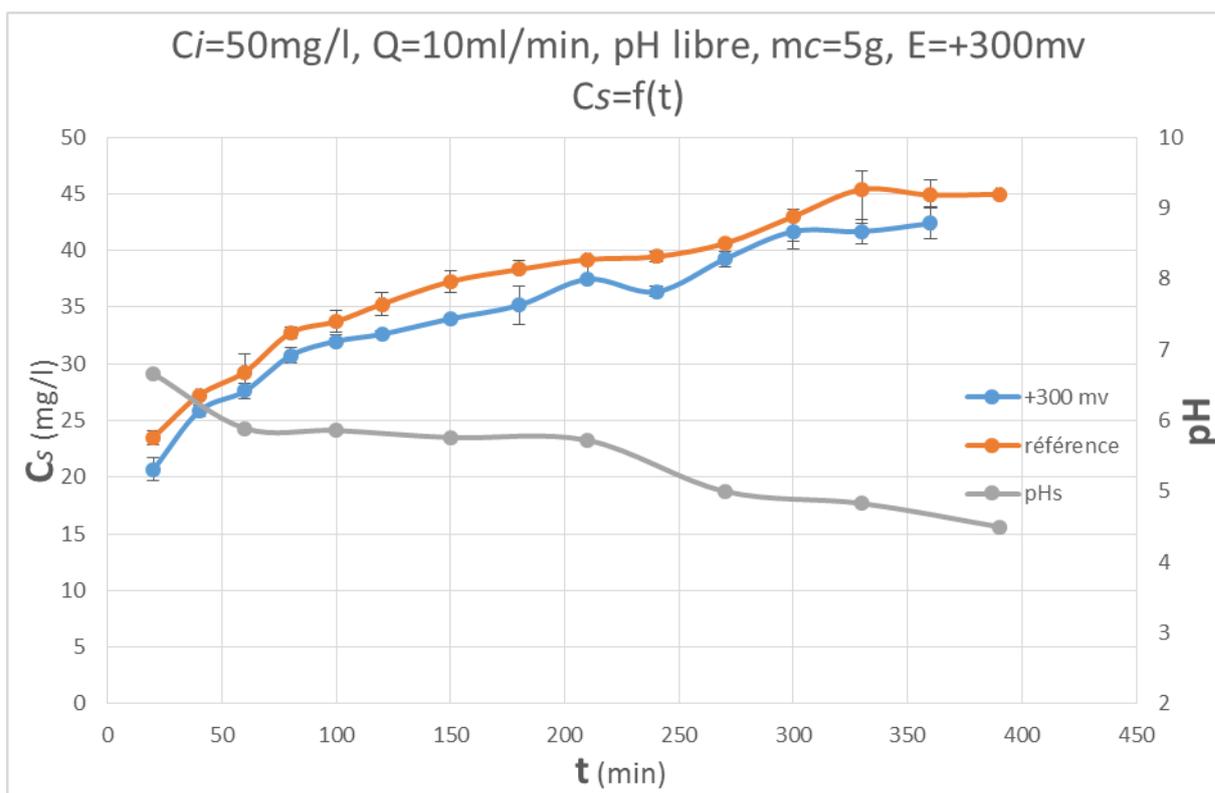


Figure 16: variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=+300\text{mv}$.

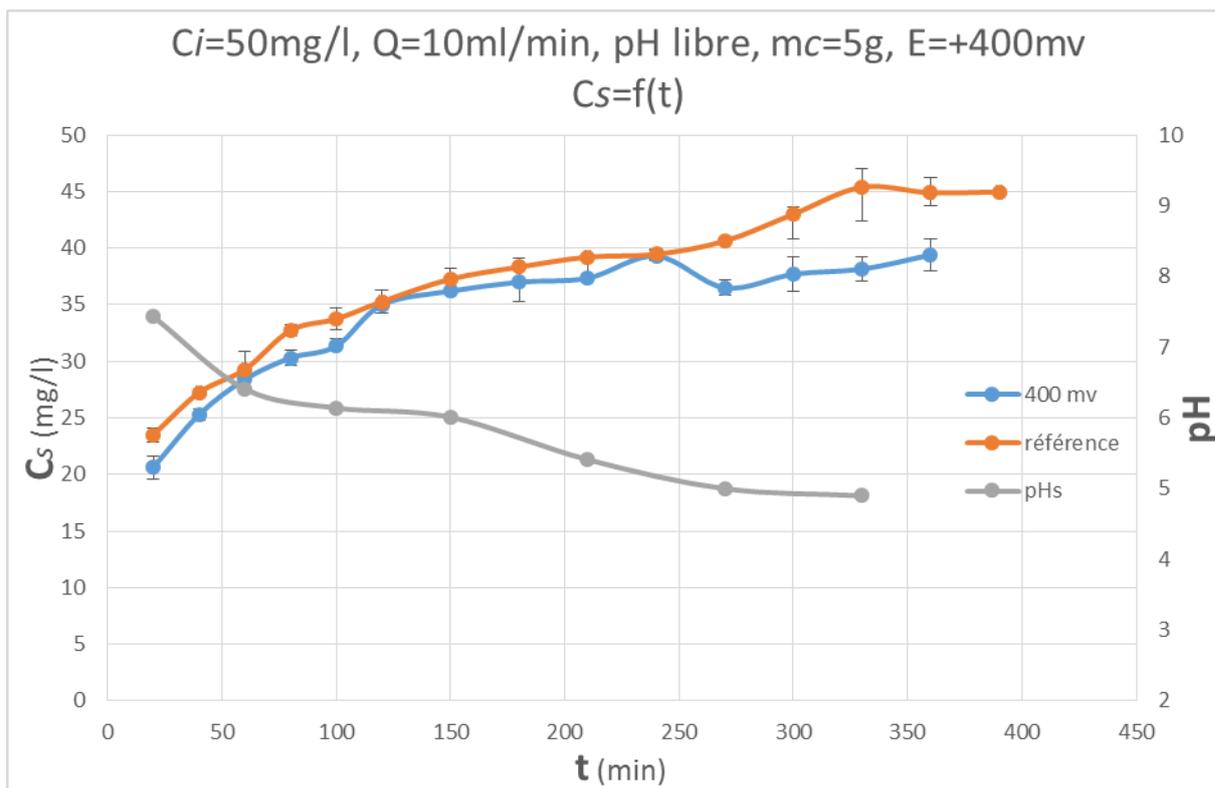


Figure 17: variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=+400\text{mv}$.

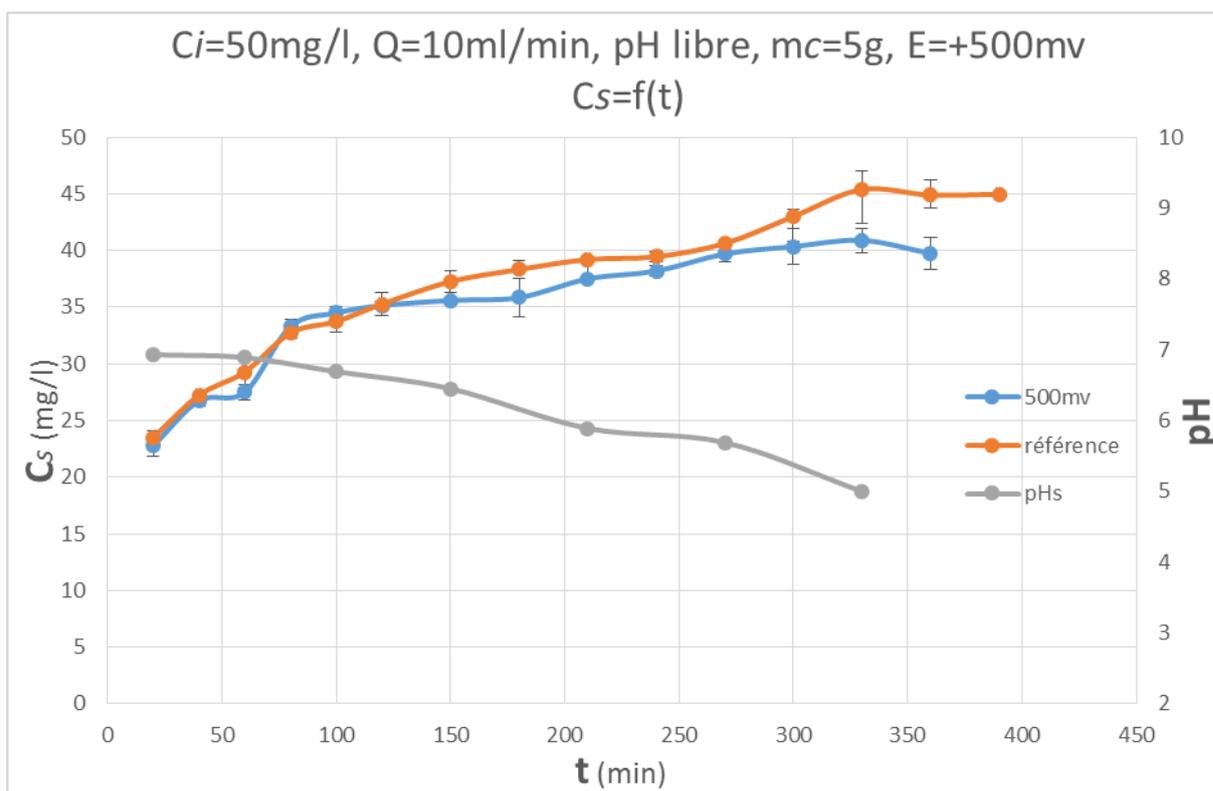


Figure 18: variations de la concentration à la sortie en fonction du temps pour l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à un potentiel à $E=+500\text{mv}$.

Au vu de ces premiers résultats, nous constatons que :

- ✓ Concernant les deux techniques d'adsorption et d'électrosorption, et quel que soit le potentiel appliqué, anodique et cathodique, la concentration de la RhB à la sortie augmente au fur à mesure avec le temps jusqu'à atteindre un palier. Ceci est dû à la rétention du colorant sur les sites de CAG jusqu'à l'épuisement du lit (saturation du charbon actif).
- ✓ L'application des potentiels : -400 , -50 , $+50$, $+100$, $+300$, $+400$ et $+500$ $\text{mV}/E_{\text{AgAgCl}}$ (Correspondants aux figures n°8, 12, 13, 14, 16, 17 et 18 respectivement) a apporté une amélioration de l'élimination de la RhB (augmentation de l'abattement de la RhB) par rapport à la référence
- ✓ Les potentiels -300 , -200 et $+200$ $\text{mV}/E_{\text{AgAgCl}}$ (Correspondants aux figures n°9, 10 et 15 respectivement), sont défavorables à l'adsorption du polluant sur le lit de CAG par rapport à la référence.
- ✓ L'application des potentiels -500 et -100 $\text{mV}/E_{\text{AgAgCl}}$ (Correspondants aux figures n°7 et 11 respectivement), n'a pas d'influence considérable sur l'adsorption de la RhB sur la colonne de CAG par rapport à la référence.

Par ailleurs, l'évolution du pH de la solution de sortie en fonction du temps pour tous les essais d'électrosorption est illustrée dans les graphes suscités. Ces derniers montrent aussi que la solution traitée est de pH neutre dans les premières heures de la cinétique. Après elle s'acidifie au fur et mesure avec le temps de traitement, ce résultat est dû à l'échange d'ions sur la surface du charbon en adsorbant la RhB et en libérant les groupements fonctionnels acides du charbon d'une part. D'autre part la saturation du lit avec le temps implique l'augmentation de la concentration de la RhB à la sortie de la colonne qui a un pH libre acide.

Afin de nous permettre d'évaluer l'amélioration de la capacité d'adsorption du CAG, apportée par l'application du potentiel électrochimique pour l'élimination du colorant, nous avons calculé le taux d'abattement de la RhB pour chaque essai par le biais de la relation suivante :

$$\zeta = \int_{t_i}^{t_f} \frac{(c_i - c)}{c_i(t_f - t_i)} dt$$

Par la suite, nous avons exploité les résultats de ces calculs pour déterminer les gains d'amélioration de l'élimination de la RhB sur un lit de CAG par l'électrosorption par rapport à la référence.

Une fois le gain d'amélioration de chaque potentiel appliqué est calculé, nous avons tracé le graphe illustré sur la figure n°19, dont nous observons que le meilleur taux d'abattement de la RhB est obtenu au voisinage de + 50 mV /E_{AgAgCl}.

La la plus part de ces potentiel appliqués ont abouti à l'amélioration des performances du CAG comparativement à l'adsorption classique. Et le potentiel optimal pour lequel nous obtenons un meilleur rendement dans l'élimination de la RhB est E=+50 mV/E_{AgAgCl} avec un gain de 50 %.

Par ailleurs, à un potentiel E= -200mV/E_{AgAgCl}, nous avons eu un abaissement de 25% du taux d'abattement de la RhB par rapport à la référence. Nous constatons alors qu'en appliquant ce potentiel, nous favorisons le phénomène inverse de l'électrosorption qu'est l'électrodésorption ; un résultat que nous pouvons exploiter pour l'électro-régénération du charbon.

Un résultat indiquant une augmentation de la capacité d'adsorption d'un CAG par l'application d'un potentiel électrique, a été déjà mentionné par S.HAZOURLI [37]. Ce dernier a travaillé sur l'effet des différents traitements sur les groupements superficiels du CAG, a montré que ce potentiel modifie ces groupement en augmentant le nombre des groupements acides ou basiques tout dépend du potentiel appliqué pris par le charbon, ce dernier dépend des propriétés redox du milieu, de la nature du charbon, du pH du milieu et du sel conducteur utilisé.

D'où la variation du taux d'abattement de la RhB et de la capacité d'adsorption de la RhB sur le CAG est due à l'application d'un potentiel électrochimique

En appliquant un potentiel électrochimique + 50 mV/E_{AgAgCl} sur un lit de charbon actif en grains pour l'élimination de la RhB, nous avons pu augmenter l'efficacité de l'adsorption de 50 % environ par rapport à la référence.

II. Effet du pH sur l'électrosorption de la RhB sur le CAG :

Le pH est un facteur essentiel dans le suivi de la cinétique, et le mécanisme d'adsorption, Il influence sur la surface de l'adsorbant, et les molécules adsorbées [44]

Après avoir déterminé le potentiel optimal à savoir 50 mV/ $E_{Ag/AgCl}$, permettant l'augmentation du taux d'abattement de la RhB de 50% par rapport à la référence, nous avons étudié le deuxième paramètre, en faisant varier le pH de la solution d'alimentation de 2 à 11 et suivre les cinétiques d'adsorption de la RhB pour chaque pH, et ce en présence et en absence d'un potentiel électrochimique.

Pour apercevoir l'influence du pH sur la cinétique d'élimination de la RhB sur le lit de CAG, nous avons tracé les cinétiques d'adsorption et d'électrosorption du polluant à différents pH de la solution à traité et pH libre comme référence dans le graphe présenté sur la figure n°20

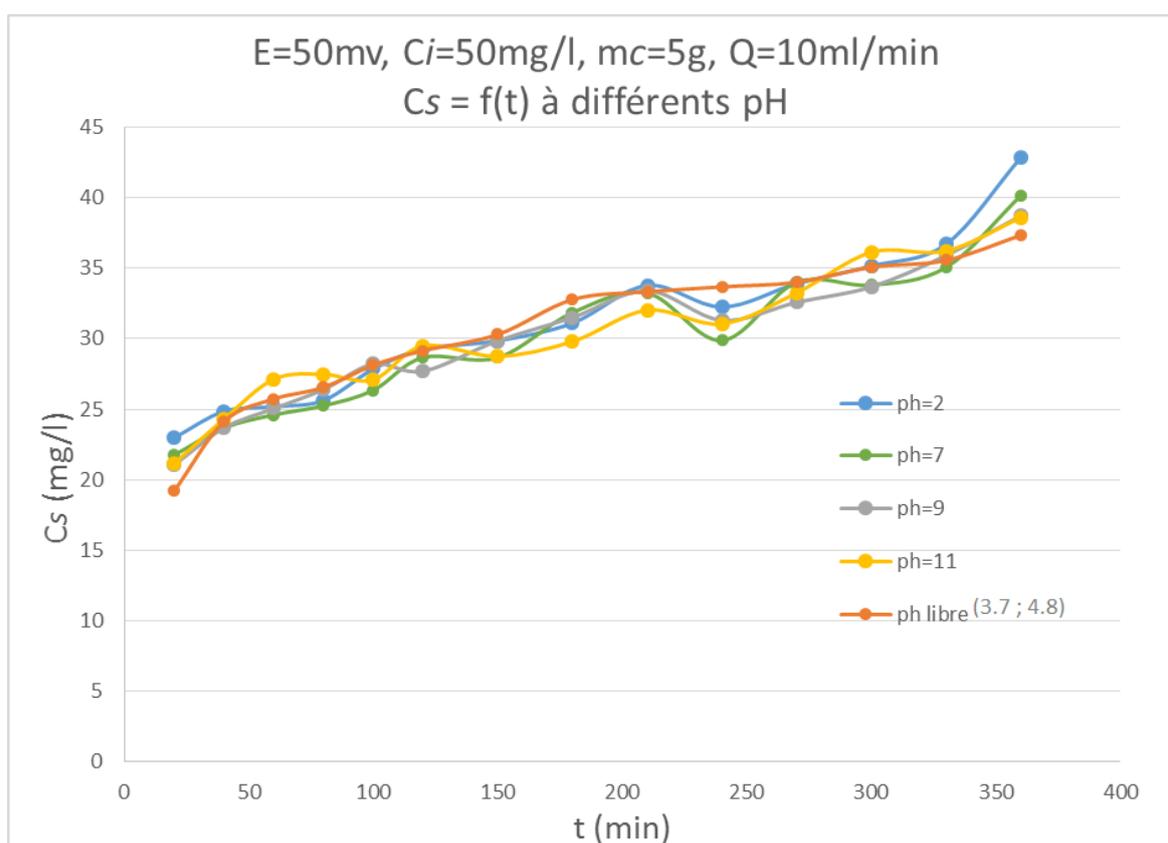


Figure 19: la variation de la concentration à la sortie en fonction du temps de l'électrosorption de la RhB sur un lit du CAG à différents pH de la solution d'alimentation.

L'effet du pH de la solution à traité dépend du point de charge zéro (pH_{PZC}) de l'adsorbant. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} du charbon, la charge de la surface de ce dernier est positive. Et il agit comme une surface négative lorsque le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} . [45].

Selon le graphe représenté sur la figure n°20, les cinétiques d'électrosorption de la RhB sur le CAG à des différents pH de la solution à traité, nous constatons que le pH a une faible influence sur le phénomène de l'électrosorption.

- ✓ A pH=2 (milieu acide) notre colorant est sous forme cationique (RhB+) [11], [12], les groupements fonctionnels du charbon actif peuvent fortement fixer les molécules de la RhB par échange d'ions. [46].
- ✓ A pH=9 et pH=11 qui sont supérieure au pH_{PZC} , la surface du CAG est négative. Alors, la RhB est sous forme zwitterionique s'adsorbe sur cette surface négative par son groupement amine positif. [11],[45].
- ✓ A pH=7 qui égale aussi au pH_{PZC} du CAG, la surface négative et en équilibre avec la surface positive. A cet effet, les molécules zwitterioniques de la RhB s'adsorbent sur les deux surfaces. [11], [45].

Nous pouvons conclure que le pH de la solution d'alimentation a une influence négligeable sur le mécanisme d'électrosorption de la RhB sur le lit du CAG.

Pour avoir plus de précision, sur l'influence du pH de la solution d'alimentation, sur le procédé d'adsorption, nous avons tracé les courbes de cinétiques d'adsorption du colorant sur le lit de CAG en présence et absence d'un potentiel électrochimique, à différents pH de solution d'alimentation, allant de 2 à 11 (figures n°21-25).

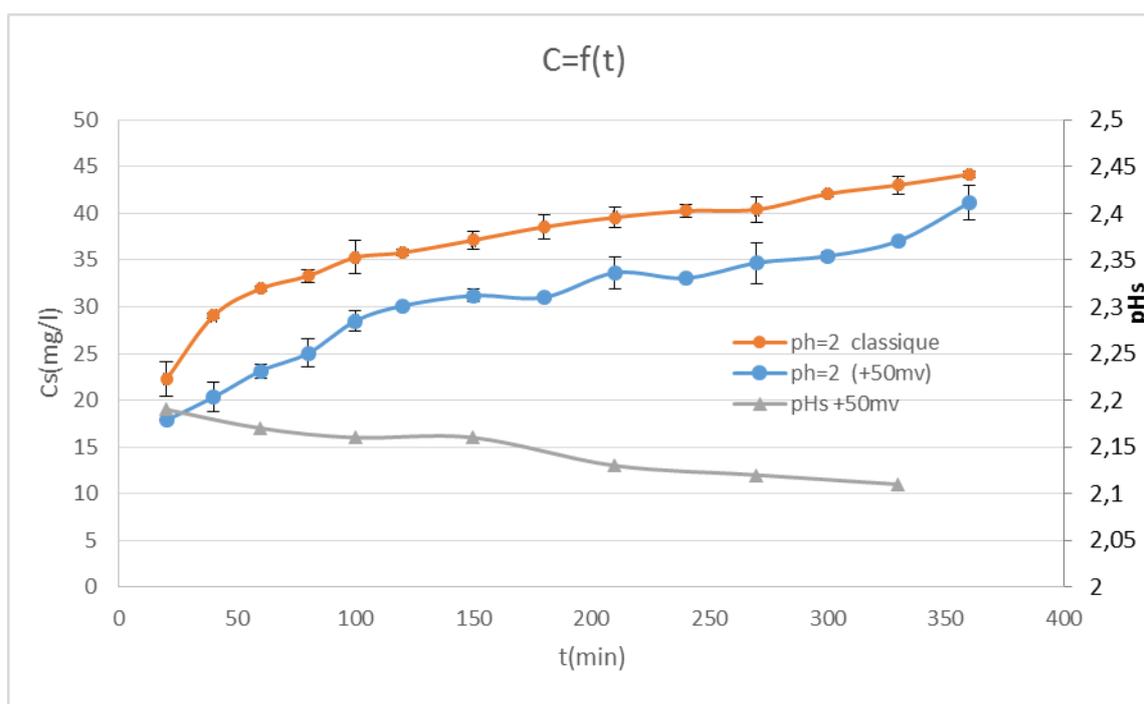


Figure 20 : Cinétique d'adsorption et d'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à pH= 2 de la solution d'alimentation

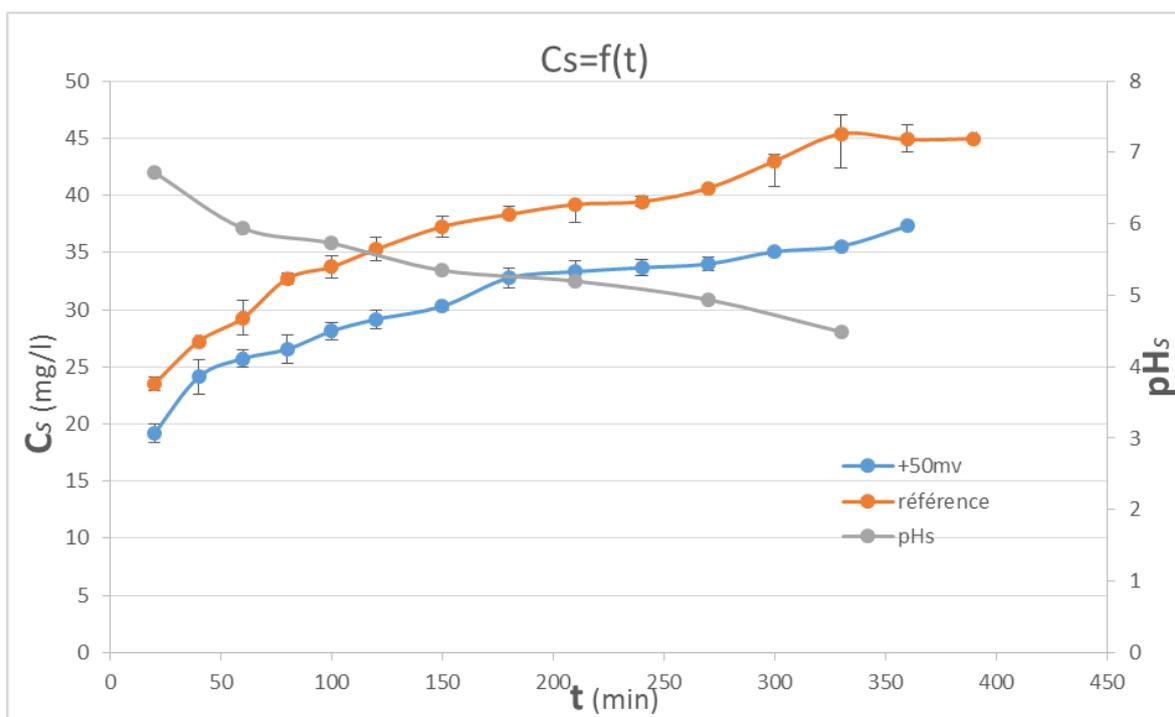


Figure 21: Cinétique d'adsorption et d'électrosorption de la RhdB sur un lit de CAG à pH libre de la solution d'alimentation.

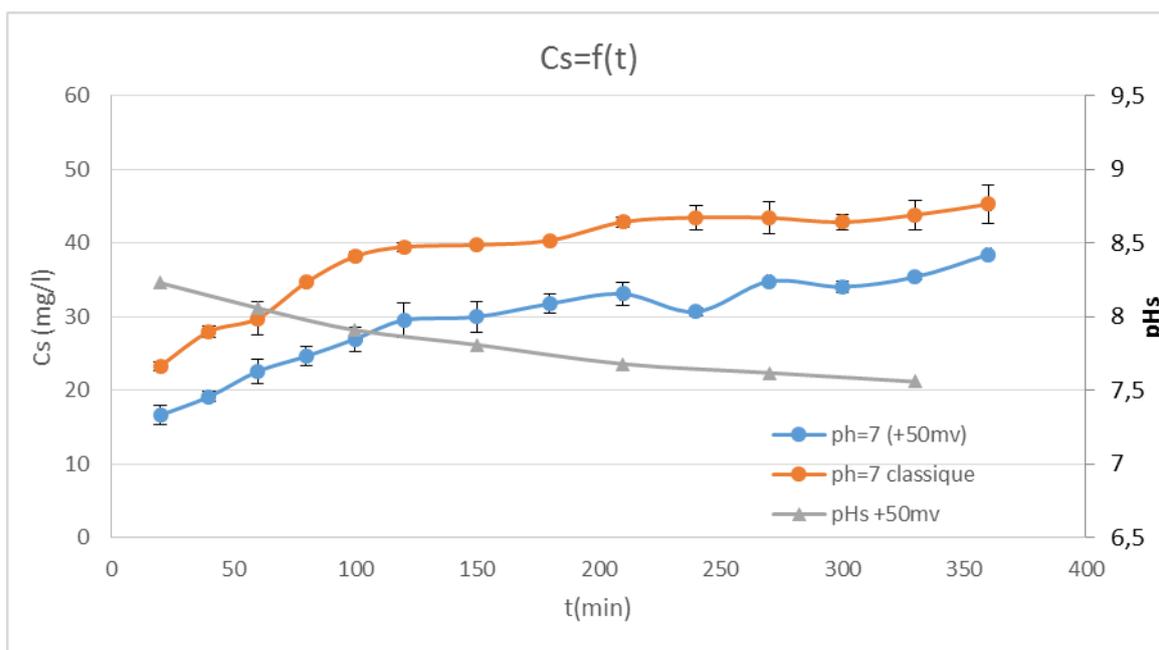


Figure 22: Cinétique d'adsorption et d'électrosorption de la RhdB sur un lit de CAG à pH= 7 de la solution d'alimentation

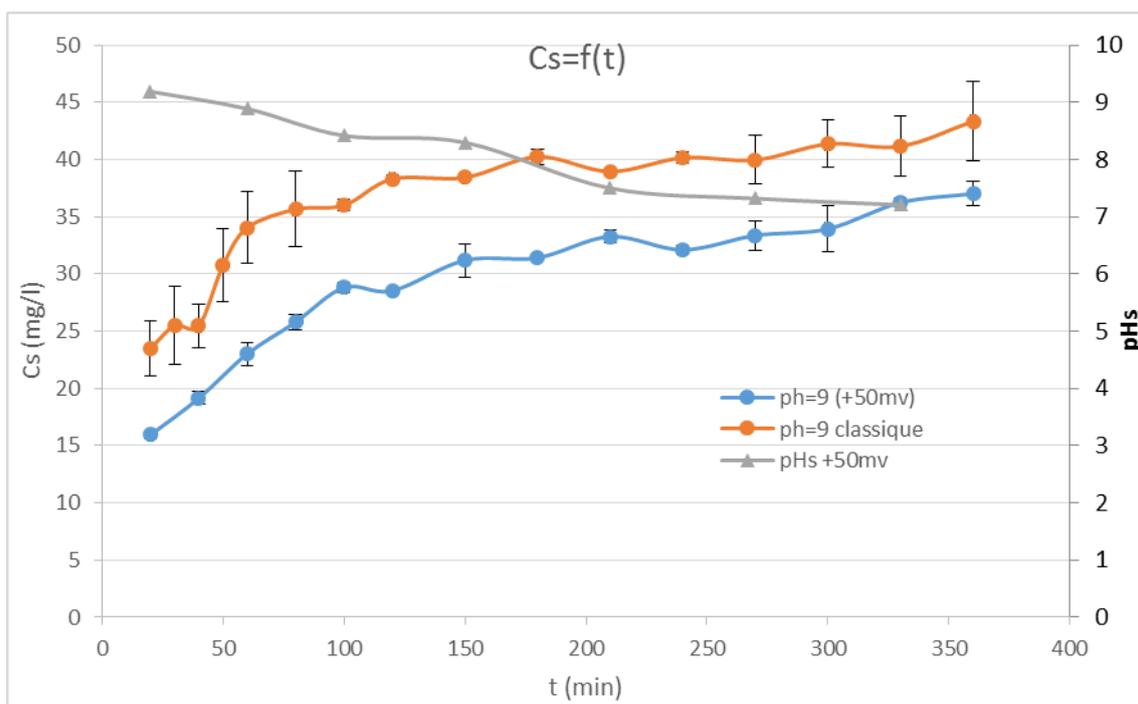


Figure 23: Cinétique d'adsorption et d'électrosorption de la RhdB sur un lit de CAG à pH= 9 de la solution d'alimentation

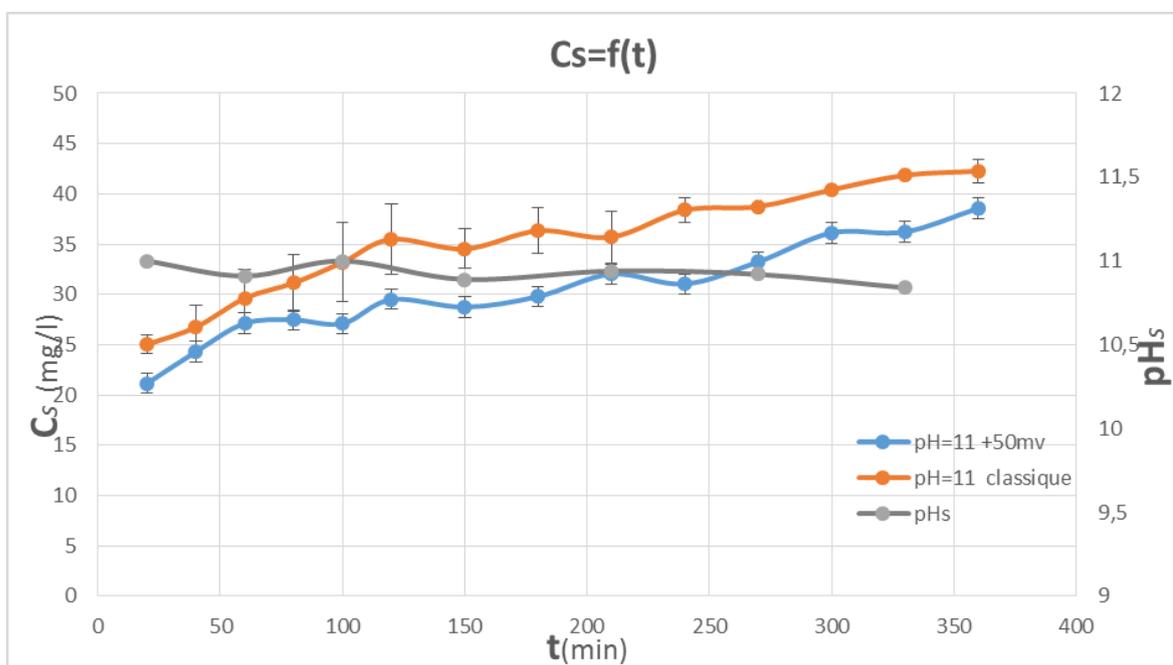


Figure 24: Cinétique d'adsorption et d'électrosorption de la RhdB sur un lit de CAG à pH= 11 de la solution d'alimentation.

En analysant les courbes des figures n°21 à 25 qui représentent l'évolution de l'adsorption de la RhB en fonction du temps, en présence et en absence d'un potentiel électrique, pour des pH de la solution d'alimentation allant de 2 à 11, nous constatons que quel que soit le pH de la solution d'alimentation, il y a une amélioration considérable de l'adsorption de la RhB par application d'un potentiel électrochimique + 50 mv/ E_{AgAgCl} par rapport à la référence (0 mv/ E_{AgAgCl}).

Ce résultat nous confirme que l'application d'un potentiel électrochimique sur un lit de charbon actif, améliore la capacité du charbon actif en grains et augmente les performances de CAG., et ce quel que soit le pH de la solution du colorant.

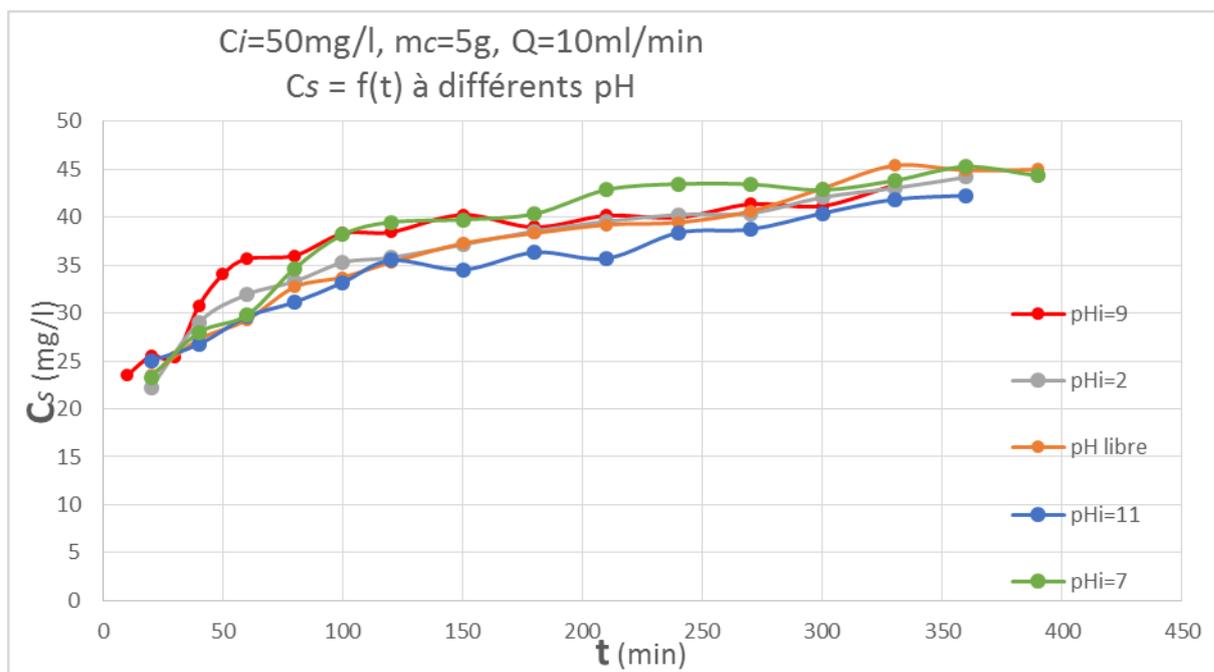


Figure 25: la variation de la concentration à la sortie en fonction du temps de l'adsorption de la RhB sur un lit de CAG à différents pHs.

Aussi, les résultats indiquent qu'il y a une faible influence du pH de la solution d'alimentation sur le processus d'adsorption classique, chose que nous pouvons remarquer sur la figure n°26 montrant la variation de la concentration de la RhB à la sortie en fonction du temps pour l'adsorption classique de la RhB sur un lit de CAG à différents pH de la solution d'alimentation.

Toutefois, nous constatons que dans les 2 premières heures, les graphes correspondants aux pH=11 et pH libre de la solution d'alimentation sont identiques, au-delà de ces 2 heures, il y a une faible amélioration de l'adsorption à pH=11 par rapport à pH libre, un gain estimé à 12,45 %.

Vu la valeur minimale du gain apporté par l'addition d'un produit chimique (NaOH) qui engendre des coûts supplémentaires, il est plus intéressant d'appliquer un très faible potentiel de l'ordre de $50\text{mV}/E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ et aboutir à un gain de 50%.

Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par F.Hayeye et al [45], lors de l'étude comparative entre un charbon actif préparé à base de noyaux de fruits et un charbon actif commercial, utilisés pour l'adsorption de la RhB, où ils ont montré que le pH a une très faible influence sur l'élimination de la RhB sur les deux adsorbants.

Aussi, Une étude a été effectuée par BOUKERZAZA et al [42] afin de déterminer le pH optimal sur l'adsorption de la RhB sur un charbon fabriqué à partir des déchets de thé. Les essais d'adsorption ont été réalisés à une plage de pH entre 1 et 12. Les résultats ont montré que les quantités de RhB adsorbées sont quasiment indépendantes du pH de la solution. Alors ils ont maintenu le pH libre pour la suite de leur étude.

*Conclusion et
perspectives.*

Conclusion :

A partir de ce travail, nous avons mis en œuvre la technique de l'électrosorption et démontré que les conditions du potentiel et du pH optimisées ont permis d'accroître la capacité d'adsorption de CAG de l'ordre de **50%** par rapport à l'adsorption classique. Une telle amélioration, obtenue à faible énergie potentielle de **50mv/E_{AgAgCl}**, peut être considérable lors de son application pour le traitement des effluents industriels.

Aussi, cette étude nous a permis de repérer un potentiel défavorables à l'adsorption de la RhB qui égale à **-200 mv/E_{AgAgCl}**. Ce résultat peut être exploité pour étudier le phénomène inverse de l'électrosorption qu'est l'électroregénération du charbon actif.

Perspectives :

Le travail présenté dans ce mémoire est loin d'être achevé, comme perspectives de continuité, nous proposons ce qui suit :

- ✓ L'étude de l'influence des autres paramètres (concentration du polluant, hauteur du lit, débit d'alimentation).
- ✓ L'évaluation de l'application de la technique de l'électrosorption de la RhB sur un lit de CAG à l'échelle industrielle, en mettant en place une étude technico-économique.
- ✓ L'étude de l'électroregénération de CAG saturé par la RhB

Références

Références :

- [1] H. Ben Mansour, O. Boughzala, dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement,” *Rev. des Sci. l’eau*, vol. 24, no. 3, p. 209, 2011.
- [2] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. Idris, “Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review,” *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 1–13, 2011.
- [3] P. D. E. Fin, “Traitement par EC des eaux de mer polluées à la Rhodamine B,” 2015.
- [4] J. BARON, “matière colorantes organiques,” 2004. [Online]. Available: <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/COLORANTS.htm>.
- [5] E. Gurr, *synthetic deys in biology, medicine and chemistry*, Academic p. london, 1971.
- [6] E. N. Polytechnique, H. Grib, M. Derouiche, N. Mameri, and H. Hamadou, “L ’ électrosorption de la Rhodamine B sur le charbon actif,” 2017.
- [7] S. K. Sagoo, “Intrinsic Properties of Rhodamine B and Fluorescein Gas- phase Ions Studied using Laser-Induced Fluorescence and Photodissociation in a Quadrupole Ion Trap Mass,” 2011.
- [8] F. Assifa, “Bahaya_Rhodamine_B,” *rhodamine B dangers*, indonesia, 2012.
- [9] A. La and O. Le, “Rhodamine B.”
- [10] H. Tropsch and W. Kaiser, “Proble3Is in T H E Chemistry of Coal1,” vol. VI, no. 236, pp. 63–90, 1927.
- [11] D. A. Hindtley and P. G. Seybold, “Thermodynamics of the Rhodamine B Lactone-Zwitterion Equilibrium An Undergraduate Laboratory Experiment,” 1987.
- [12] C. Reichardt, *Solvents and Related Titles from WILEY-VCH Organic Synthesis Workbook II Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*. 2003.
- [13] G. Sbai, M. L. Laboratoire, E. Sup, T. Route, I. Bp, and A. Les, “La décoloration des rejets liquides de textile (noir de soufre) par voie électrochimique Résumé,” vol. 11, no. 1, pp. 102–111, 2015.
- [14] A. Bartl, “Textile Waste,” *Waste*, vol. 64, no. 4, pp. 167–179, 2011.
- [15] I. Union, O. F. Pure, and A. Chemistry, “Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995),” *Int. UNION PURE Appl. Chem. Inorg.*, vol. 67, no. 3, pp. 473–506, 1995.
- [16] Chemviron, “Le charbon actif,” *Aide Eau Paris*, vol. COP21, 2016.
- [17] F. R. R. Harry March, *activated charbon*. 1995.
- [18] D. K. B. Sc, A. Morrissey, K. Nolan, and J. Tobin, “Evaluation of the Performance of Activated Carbon and Titanium Dioxide Composites for Pharmaceutical Adsorption

- and Photocatalysis in Water.”
- [19] I. Union, O. F. Pure, and A. Chemistry, “RECOMMENDATIONS FOR THE Recommendations for the characterization of porous solids,” vol. 66, no. 8, pp. 1739–1758, 1994.
- [20] A. Wilhelm, “Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif,” 2009.
- [21] and J. C. Jankowska, A. Swiatkowski, “Active carbon.,” *AIChE J.*, vol. 38, no. 12, pp. 1998–1998, 1991.
- [22] B. Ash, D. Satapathy, P. S. Mukherjee, B. Nanda, J. L. Gumaste, and B. K. Mishra, “Characterization and application of activated carbon prepared from waste coir pith,” vol. 65, no. December, pp. 1008–1012, 2006.
- [23] B. To and H. A. L. Id, “Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : Elaboration d’un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitives,” 2014.
- [24] G. Newcombe, M. D. I, S. Assef, and R. Beckett, “influence of characterised natural organic material on activated carbon,” vol. 31, no. 5, pp. 965–972, 1997.
- [25] S. J. Randtke, V. L. Snoeyink, S. J. Randtke, and V. L. Snoeyink, “AND Evaluating GAC adsorptive capacity,” vol. 75, no. 8, pp. 406–413, 2017.
- [26] A. Kumar and H. M. Jena, “Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄,” *Results Phys.*, vol. 6, pp. 651–658, 2016.
- [27] G. O. El-Sayed, M. M. Yehia, and A. A. Asaad, “Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid,” *Water Resour. Ind.*, vol. 7–8, pp. 66–75, 2014.
- [28] J. K. Mbadcam *et al.*, “Étude Des Surfaces Et Calcul Théorique Des Sites Actifs De Charbons Actifs Par Adsorption De L’Acide Tartrique,” pp. 38–48, 2004.
- [29] O. E. Abdel Salam, N. A. Reiad, and M. M. ElShafei, “A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents,” *J. Adv. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 297–303, 2011.
- [30] N. ETTLILI, “procédés d’adsorption avec régénération électrochimique pour capture du dioxyde de carbone en post-combustion,” 2008.
- [31] S. Banerjee, S. Dubey, and R. Kumar, “Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye , Orange G from aqueous solutions,” *Arab. J. Chem.*, 2017.
- [32] C. K. Tack, “dynamique de l’electrosorption-desorption en lit fixe,” 1991.
- [33] ALBAN Hassiba, “Defluoration sur nouveaux supports,” ENPA, 2008.
- [34] Adejumoke et al, “Adsorption of Rhodamine B Dye from Aqueous Solution on Irvingia

- gabonensis Biomass: Kinetics and Thermodynamics StudieI,” S. Afr. J. Chem. , 2015, 68, 115–125, <http://journals.sabinet.co.za/sajchem>.
- [35] ABDOUNI, “Étude de l’adsorption et de la récupération électrochimique des métaux lourds par un matériau naturel conducteur,” F aculté des Sciences de l’ Ingénieur, 2013.
- [36] C. Zhao-lin, Z. Hong-tao, W. Chun-xu, W. Yu-shuang, and X. Fang-qin, “Electrosorption of inorganic ions from aqueous by carbon electrode,” pp. 1435–1439, 2012.
- [37] S. Hazourli, G. Bonnezaze, and M. Astruc, “Influence de divers traitements sur les groupements oxygène superficiels et le potentiel d’un charbon actif en grains,” vol. 32, no. 3, pp. 523–535, 1994.
- [38] M.ZIATI, “Adsorption et électrosorption de l’arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement,” 2012.
- [39] M. Vincent, *In situ electrochemical regeneration of activated carbon Fischer*. 2001.
- [40] M. A. Franco, “Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu (II) ions within thermally and chemically modified activated,” *J. Hazard. Mater.*, no. Ii, 2016.
- [41] F. B. C. Conchi O. Ania, “Mecanisme of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueoussolutions,” pp. 1–32, 2007.
- [42] Moufida-Imène- BOUKERZAZAa ; Bisma BOULHOUCHE ; Ammar MENNOUR, “Décontamination des eaux usées par adsorption de la Rhodamine sur les déchets de thé.”
- [43] Peter H. Gleick et Meena Palaniappan, Peak water limits to freshwater withdrawal and use, *Proceedings of the National Academy of Science* (2010) **107** 11155–11162. (doi:10.1073/pnas.1004812107).
<http://www.pnas.org/content/early/2010/05/20/1004812107.abstract>
- [44] A. Correa-guimar, S. Lacerda, B. L. Juan, S. Hern, P. Martín-ramos, and J. Martín-gil, “Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste,” vol. 155, pp. 67–76, 2015.
- [45] F. Hayeeye, M. Sattar, S. Tekasakul, and O. Sirichote, “Adsorption of Rhodamine B on activated carbon obtained from pericarp of rubber fruit in comparison with the commercial activated carbon,” vol. 36, no. 2, pp. 177–187, 2014.
- [46] G. H. Ashraf.A El-Sayed, “rhodamine removal” *Journal of hazardous materials*, january 2009.

Annexe

Annexe :

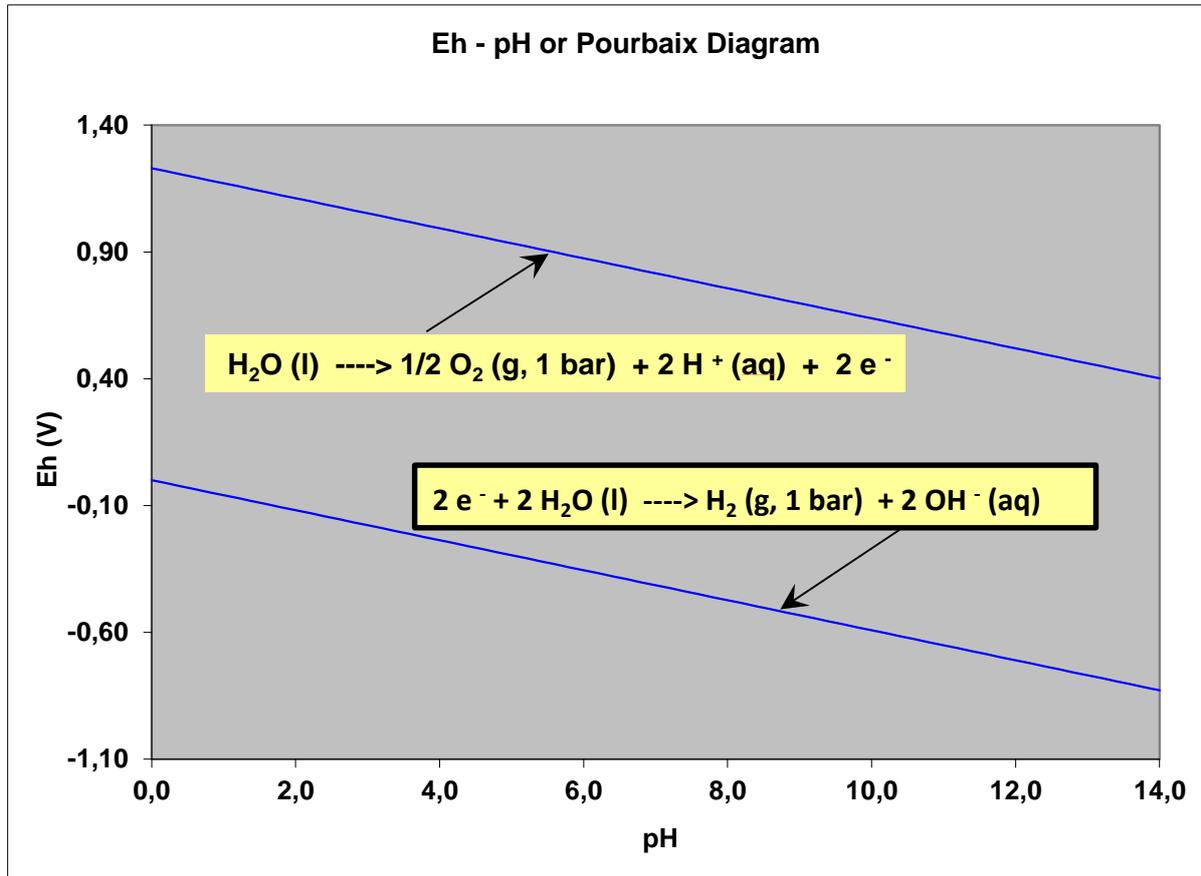


Figure 26: *diagramme PourBaix de l'eau.*