



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER II EN CHIMIE

Option: **ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE**

Par

BELAID SAMIA

**Fixation d'un colorant sur une colonne d'adsorption garni de charbon actif
granulé**

Soutenu le 08/06/2014 devant la commission d'examen :

Président : B .BESTANI	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur: A.BELOUATEK	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur : N.BENDERDOUCHE	Professeur	Université de Mostaganem

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux	I
Liste des figures	IV
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : CHARBON ACTIF	4
I. Historique	4
I.1. Définition	4
I.2. Mise en forme	5
I.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)	6
I.2.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre	6
I.2.2. Charbon actif granulé (CAG)	6
I.2.2.1. Utilisation du charbon actif granulé	6
I.3. Caractérisation d'un charbon actif	7
I.3.1. Surface	7
I.3.2. Indice d'iode	7
I.3.3. Méthode de BET (Brunauer-Emmett-Teller)	8
I.3.4. Analyse FTIR	9
I.3.5. Méthode de Boehm	9
I.3.6. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})	10
CHAPITRE II : PROCESSUS D'ADSORPTION	11
II. Généralités sur l'adsorption	11
II.1. Définition	11
II.2. Types d'adsorption	11

Table des Matières

II.2.1. Adsorption physique	11
II.2.2. Adsorption chimique	11
II.3. Mécanisme et cinétique d'adsorption	11
II.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	12
II.5. Equilibre d'adsorption	12
II .5.1. Classification des isothermes d'adsorption	12
II .5.2. Les modèles d'adsorption	13
II .5.2.1. Le modèle de Langmuir	13
II.5.2.2. Le modèle de Freundlich	14
II.5.3. Adsorption du bleu de méthylène	15
II.6. Adsorption sur lit fixe	15
II.6.1. Courbe de perçage	15
II.6.2. Modélisation des courbes de percée	17
Chapitre III. PROCEDURE EXPERIMENTALE	18
III.1. Méthode de caractérisation	18
III.1.1. Indice d'iode	18
III.1.2. Détermination de la surface accessible	20
III.1.3. Méthode de BET (Brunauer-Emmett-Teller)	23
III .1.4. Analyse FTIR	24
III.1.4.1. Interprétation des spectres	24
III.1.5. Méthode de Boehm	25
III.1.6. PH de point de charge zéro	25
III.2. Etude d'adsorption du bleu de méthylène	27
III.2.1. Etudes en réacteur discontinu	27

Table des Matières

III.2.1.1. Choix des molécules organiques étudiées -----	27
III.2.1.2. Le bleu de méthylène -----	27
III.2.1.3. Préparation des solutions -----	28
III.2.1.4. Dosage par spectrophotométrie -----	28
III.2.1.5. Loi d'absorption -----	29
III.2.1.6. Loi de Beer-Lambert -----	29
III.2.1.7. Etablissement de la courbe d'étalonnage -----	30
III.2.1.8. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène -----	30
III.2. 2. Etude en mode continu (lit fixe) -----	34
III.2. 2.1. Montage -----	34
III.2. 2.2. Mode opératoire -----	36
III.2.2.3. Paramètres de fonctionnement d'une colonne d'adsorption -----	36
III.2.2.4. Etude en mode continu -----	36
III.2.2.4.1. Effet de la hauteur de lit fixe -----	38
III.2.2.4.2. Effet de la vitesse d'écoulement du bleu de méthylène -----	39
III.2.2.4.3. Effet de la concentration du bleu de méthylène -----	43
III.2.2.5. Modèle BDST -----	47
CONCLUSION -----	53
BIBLIOGRAPHIE -----	55
ANNEXE -----	60

REMERCIEMENTS

Je remercie DIEU le Tout Puissant de nous avoir donnés le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail ;

Je remercie très sincèrement le président de jury et les membres de jury ayant accepté d'évaluer ce travail ;

Je remercie aussi chaleureusement mon encadreur **M. BENDERDOUCHE** pour sa disponibilité à toute épreuve, pour sa gentillesse et sa patience, pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Tout notre respect et notre gratitude, merci.

Je n'oublie pas non plus l'ensemble des membres du laboratoire, leur disponibilité et compétence qui ont contribué à faire avancer ce travail. nous remercions plus particulièrement monsieur BENZEKRI.

Enfin, je voudrais remercier toute personne qui nous a aidés de près ou de loin, ma famille et mes amis. Finalement je remercie tous les professeurs de chimie.

Dédicace

A la mémoire de ma très chère Mère qui m'a soutenu dans tous les domaines de la vie, particulièrement mes études à toi maman je te dis mille fois merci.

A mon père, pour ses sacrifices et ses encouragements.

A mes chers frères : Kader et Jijo

A mes chères sœurs : Malika et Nassira

A ma chère Hanane.

A ma belle-famille.

A tous mes amis.

A tous mes enseignants et collègues.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Utiliser l'eau, c'est pratiquement accepter de la polluer. En effet, toute activité industrielle et domestique engendre des rejets polluants qui renferment tous les sous-produits et les pertes de matières premières qui n'ont pu être récupérées ni recyclées. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution [1].

Aussi, l'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'Organisation Mondiale de la Santé et l'Union Européenne quant à elles ne fixent pas de lois en la matière mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA).

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que, les détergents et colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile ou de nature métallique, tels que le cuivre, le zinc, le cobalt et le fer, présents à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes vivants, ou enfin, d'autres éléments tels que le mercure, le plomb ou le chrome qui ne peuvent entraîner que des effets néfastes [2].

Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées :

La précipitation des métaux lourds est depuis longtemps la technique la plus utilisée [3, 4]. Bien que ce processus soit efficace, il présente des inconvénients : en effet, il produit des quantités importantes des boues dont le temps de tassement est très long.

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est dernièrement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes,

Introduction générale

des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous la forme de charbon activé.

Brièvement, un charbon activé est un matériau solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface.

Les applications principales du charbon activé sont entre autres la purification, décoloration, désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires etc....

A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Elaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

Différentes études ont montré [5, 6, 7] la production et la caractérisation de charbons activés provenant d'une vaste sorte des matériaux de différentes origines végétales.

L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique.

Plusieurs industries utilisent des pigments pour colorer leurs produits, à titre d'exemple les effluents de textiles, papier, plastique, bois et des industries du traitement minéral [8]. La présence de ces effluents dans l'eau, même à faibles concentrations, est fortement indésirable et peut causer de sérieux problèmes de pollution des eaux [9].

Les industries textiles utilisent de grandes quantités de colorants qui se retrouvent dans leurs effluents. Aux concentrations habituelles rejetées, les colorants sont peu toxiques mais la coloration d'une eau occasionne une diminution de la pénétration de la lumière dans l'eau et une pollution visuelle. Les colorants sont difficilement biodégradables et la coloration est visible pour de très faibles concentrations, parfois inférieures à 1 mg.L^{-1} [9]. La coloration peut donc persister dans l'effluent après un traitement biologique, ce qui nécessite l'emploi d'un traitement tertiaire pour l'éliminer.

Introduction générale

Pour remédier à cette situation, des techniques biologiques (élimination sur des plantes) ont été utilisées pour l'élimination de ces colorants des rejets. Mais ces méthodes n'ont pas donné de bons résultats [8, 10]. Par contre les techniques d'adsorption ont donné de bons rendements d'élimination des molécules organiques. Le charbon actif a été largement utilisé à cause de sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques [11, 12].

L'élimination des colorants organiques et en particulier le bleu de méthylène (B.M) par des charbons actifs granulés ont été étudiés par plusieurs auteurs. L'adsorption du B.M. cationique a été utilisée récemment pour la détermination des surfaces spécifiques [10-13].

L'adsorption consiste à mettre en contact l'effluent à traiter avec un matériau qui va retenir les composés à sa surface. Le principal adsorbant utilisé en traitement des eaux est le charbon actif car, du fait de sa structure, il possède une grande capacité de rétention et une bonne affinité avec une large gamme de composés. De plus, il est disponible en grande quantité et bon marché. Le charbon actif peut être employé sous forme de poudre injectée directement dans l'effluent ou sous forme de grains immobilisés dans des lits au travers desquels circule l'effluent. Lorsque la capacité d'adsorption du charbon actif est épuisée il faut, soit le remplacer, soit le régénérer.

Ce travail consiste à étudier l'adsorption du bleu de méthylène, choisi comme colorant et en même temps comme une molécule organique polluante sur charbon actif granulé (CAG) à base des noyaux d'olive et commercial.

La première partie concerne l'étude de l'adsorption en procédé batch (discontinu). L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs étudiés sont déterminées.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption en procédé continu (sur colonne à lit fixe). L'influence de la hauteur du lit fixe, du débit d'écoulement du bleu de méthylène, de la concentration de ce dernier, sur l'adsorption sont notamment examinées. Un autre objectif de ce travail est l'application du modèle « Bed depth service time » (BDST) aux résultats expérimentaux obtenus.

Introduction générale

Introduction générale

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Détermination de l'indice d'iode pour les deux charbons actifs-----	19
Tableau 2 : Les résultats obtenus de la surface spécifique pour chaque CAG -----	22
Tableau 3 : Résultats obtenus de la méthode de Boehm par titrage -----	25
Tableau 4 : Point de charge zéro pH_{ZPC} -----	26
Tableau 5 : Caractéristiques du bleu de méthylène utilisé-----	28
Tableau 6: Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CAG à base des noyaux d'olive et CAG commercial-----	33
Tableau 7: Les paramètres de fonctionnement d'un lit fixe -----	36
Tableau 8 : Résultats récapitulatifs du temps de percée pour l'effet de la hauteur du lit pour les CAG étudiée -----	39
Tableau 9: Résultats récapitulatifs du temps de percée pour l'effet du débit d'écoulement du bleu de méthylène pour les CAG étudiée-----	43
Tableau 10: Résultats récapitulatifs du temps de percée pour l'effet de la concentration du bleu de méthylène pour les CAG étudiée-----	47
Tableau 11: Résultats expérimentaux et les paramètres calculés à partir de modèle BDST ---	51
Tableau 12 : Détermination de la surface spécifique pour chaque CAG -----	60
Tableau 13: Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène -----	62
Tableau 14: Quantité adsorbée du bleu de méthylène sur le CAG à base des noyaux d'olive et CAG commercial -----	63
Tableau 15: Effet de la hauteur de lit pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 3$ ml/min-----	64
Tableau 16: Effet de la hauteur de lit pour le CAG commercial avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 3$ mL/min -----	65
Tableau 17: Effet de débit d'écoulement pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 4$ mL/min-----	66
Tableau 18: Effet de débit d'écoulement pour le CAG commercial avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 4$ mL/min -----	67
Tableau 19 : Effet de débit d'écoulement pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 5$ mL/min-----	68
Tableau 20: Effet de débit d'écoulement pour le CAG commercial avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 5$ mL/min -----	69

Liste des Tableaux

Tableau 21: Effet de la concentration du BM pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 150$ mg/L et $Q = 3$ mL/min-----	70
Tableau 22: Effet de la concentration du BM pour le CAG commercial avec $C_0 = 150$ mg/L et $Q = 3$ mL/min -----	71
Tableau 23: Effet de la concentration du BM pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 200$ mg/L et $Q = 3$ mL/min-----	72
Tableau 24: Effet de la concentration du BM pour le CAG commercial avec $C_0 = 200$ mg/L et $Q = 3$ mL/min -----	73

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique -----	5
Figure 2. Courbe de percée et principe de la saturation de CAG (lit fixe)-----	16
Figure 3. L'indice d'iode pour les deux charbon actif commercial et à base des noyaux d'olive -----	20
Figure 4. Isotherme d'adsorption de Langmuir pour les deux charbons -----	22
Figure 5. montre les isothermes BET obtenues pour les deux CAG-----	23
Figure 6. Représentation du pour pH_{ZPC} le charbon actif de noyau d'olive et commercial-----	26
Figure 7. Structure du bleu de méthylène -----	28
Figure 8. Spectrophotomètre simplifié-----	29
Figure 9. Adsorption du bleu de méthylène sur le CAG issu des noyaux d'olive et CAG commercial -----	31
Figure 10. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CAG issu des noyaux d'olive et CAG commercial -----	32
Figure 11. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CAG issu des noyaux d'olive et CAG commercial -----	32
Figure 12. Dispositif expérimental de l'étude de l'adsorption BM sur un lit fixe -----	35
Figure 13. Courbe de percée pour CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 3$ mL/min -----	38
Figure 14. Courbe de percée pour CAG commercial avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 3$ mL/min ----	38
Figure 15. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu du noyau d'olive avec $h = 2$ cm et $C_0 = 100$ mg/L-----	40
Figure 16. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 2$ cm et $C_0 = 100$ mg/L -----	40
Figure 17. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu du noyau d'olive avec $h = 3$ cm et $C_0 = 100$ mg/L-----	41
Figure 18. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 3$ cm et $C_0 = 100$ mg/L -----	41
Figure 19. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu du noyau d'olive avec $h = 4$ cm et $C_0 = 100$ mg/L-----	42
Figure 20. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 4$ cm et $C_0 = 100$ mg/L -----	42
Figure 21. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu du noyau d'olive avec $h = 2$ cm et $Q = 3$ mL/min -----	44

Liste des Figures

Figure 22. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 2\text{cm}$ et $Q = 3\text{ mL/min}$ -----	44
Figure 23. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu du noyau d'olive avec $h = 3\text{ cm}$ et $Q = 3\text{ mL/min}$ -----	45
Figure 24. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 3\text{cm}$ et $Q = 3\text{ mL/min}$ -----	45
Figure 25. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu du noyau d'olive avec $h = 4\text{ cm}$ et $Q = 3\text{ mL/min}$ -----	46
Figure 26. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 4\text{cm}$ et $Q = 3\text{ mL/min}$ -----	46
Figure 27. Modèle BDST pour le CAG issu noyau d'olive variation le débit d'écoulement du bleu de méthylène à $Q = 3\text{ mL/min}$ -----	49
Figure 28. Modèle BDST pour le CAG commercial variation le débit d'écoulement du bleu de méthylène à $Q = 3\text{mL/min}$ -----	49
Figure 29. Modèle BDST pour le CAG issu noyau d'olive variation de la concentration du bleu de méthylène à $Q = 3\text{ mL/min}$ -----	50
Figure 30. Modèle BDST pour le CAG commercial variation de la concentration le du bleu de méthylène à $Q = 3\text{mL/min}$ -----	50
Figure 31. Spectre IRTF du charbon actif issu des noyaux d'olive-----	61
Figure 32. Spectre IRTF du charbon actif commercial-----	61
Figure 33. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène-----	62

CHARBON ACTIF

I. Historique

C'est en allumant son premier feu que l'Homme a fabriqué son premier produit chimique : le charbon [14]. L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable.

L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence au début du XX^{ème} pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant. Ces premiers charbons actifs sont obtenus par carbonisation de matériaux végétaux en présence de chlorure métallique et par action du dioxyde de carbone ou de vapeur sur du charbon de bois [15]. La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz [16]

Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents décrits précédemment et en particulier des zéolites, les principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en terme de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite.

I.1. Définition

Le charbon actif est un carbone poreux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 500 à 2000 m² .g⁻¹ d'où sa grande capacité d'adsorption.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [18].

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres [17], comme représenté sur la figure I.1

CHARBON ACTIF

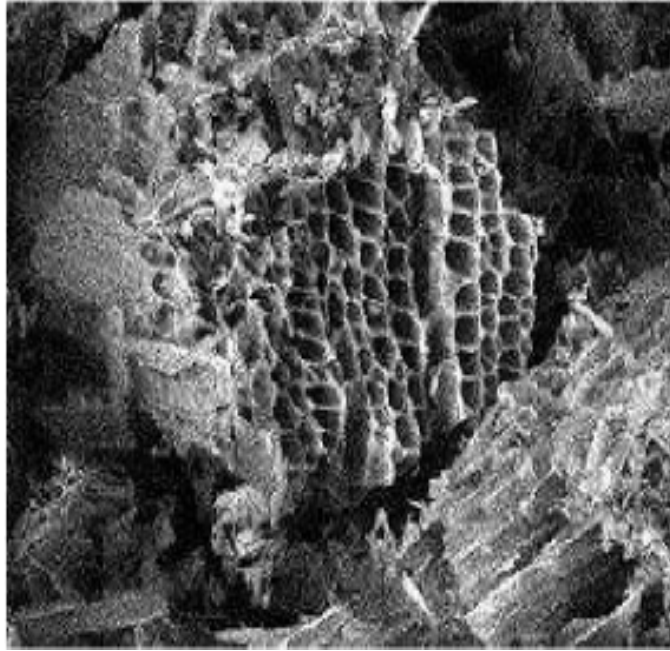


Figure I.1 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [18].

I.2. Mise en forme

Les charbons actifs se présentent traditionnellement sous forme de grains. Selon leur taille, ces grains sont classés dans l'une des deux catégories suivantes : les poudres (diamètres inférieurs à 25 μm) et les granulés [19]. Les années 70 ont vu émerger une mise en forme originale : le tissu. Les tissus de carbone activé sont aujourd'hui des charbons actifs disponibles sur le marché des adsorbants. Dans le cas des poudres et des granulés, la mise en forme intervient au choix avant ou après activation.

Concernant les tissus, l'ordre des opérations est fixé : les fils sont toujours tissés puis activés.

Le choix d'un charbon actif (tissu, poudre ou granulé) adapté à une application donnée est important dans la mesure où la mise en forme influence grandement les propriétés hydrodynamiques : perte de charge à la traversée du filtre, diffusion des molécules à adsorber (du fluide vers la surface ou vers l'entrée des pores).

CHARBON ACTIF

I.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Par exemple, la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en mode batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

I.2.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.
- Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau.
- La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite.
- La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

I.2.2. Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [20]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm). La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications.

La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications.

I.2.2.1. Utilisation du charbon actif granulé

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types de traitements des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le

CHARBON ACTIF

procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.

Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur et demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.

I.3. Caractérisation d'un charbon actif [21]

I.3.1. Surface

C'est la superficie totale des particules disponible pour l'adsorption. En général, plus la surface est grande, plus la capacité d'adsorption est grande. Cependant, c'est la surface effective qui est importante car une proportion élevée de cette surface existe dans la région poreuse et doit ainsi être accessible au contaminant (transfert de masse effectif) pour que la surface soit utile. Celle-ci peut être mesurée, par exemple, par la détermination d'azote adsorbé par le charbon exprimée en m^2/g (norme ASTM D3037). L'azote est utilisé pour sa faible taille, ce qui autorise l'accès aux micropores à l'intérieur de la particule de carbone. [21]

I.3.2. Indice d'iode

Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbés d'une solution 0,02 normale dans un test normalisé (ASTM D4607, IAS 2752). L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 angströms. Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient

Pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface de $4,4 \text{ \AA}^2$.

Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs parce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (microporosité). Nous verrons plus loin la procédure expérimentale utilisée dans cette étude [21]

CHARBON ACTIF

I.3.3. Méthode de BET (Brunauer-Emmett-Teller) [22]

La théorie BET (du nom de ses auteurs : Brunauer, Emmett et Teller) suppose que, dès les faibles valeurs du quotient P/P_0 , des couches polymoléculaires commencent à s'édifier de place en place.

Dans le cadre du modèle B.E.T., le substrat est assimilé à un réseau plan ayant un nombre donné de sites d'adsorption sur lesquels peuvent venir s'adsorber les molécules de gaz

Une molécule peut s'adsorber soit sur un site vide du substrat, soit sur une molécule déjà fixée, même s'il existe encore des sites d'adsorption inoccupés. Il pourra ainsi se constituer des multicouches de molécules adsorbées.

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme BET est donnée par la relation :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Où

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]}$$

Où V est le volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P_0 la pression de vapeur au dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et V_m le volume nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.

C 'est la constante donnée par l'expression :

$$C = \exp\left(\frac{H_J - H_L}{RT}\right)$$

Où H_J : chaleur différentielle (cal).

H_L : chaleur latente d'évaporation (cal).

CHARBON ACTIF

En traçant $P/V \cdot (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , on doit obtenir une droite de pente $C - 1/C \cdot V_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/C \cdot V_m$. Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0.05 et 0.35.

I.3.4. Analyse FTIR

L'utilisation de l'IRTF permet l'étude des fonctions de surface des CA par l'identification des fonctions présentes, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface.

Cependant, la méthode présente plusieurs inconvénients :

- i) le charbon est un matériau noir qui absorbe la plus grande partie de l'énergie.
- ii) il y a une bande d'absorption complète dans toute la région du visible, en terminant dans la région de l'infrarouge [23];
- iii) l'interprétation des spectres reste délicate en raison d'une superposition des bandes d'absorption et d'une intensité du signal faible en raison du caractère de corps noir du charbon. De plus, l'identification par cette technique est aussi compliquée car il est irréaliste de considérer les fonctions de surface comme des groupements isolés, comme dans la chimie organique classique [24, 25]. Dans la majorité des travaux publiés, on trouve généralement trois bandes à $\approx 1750 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ et une bande plus large centrée à 1250 cm^{-1} [24,25]. La bande à 1750 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones

La bande à 1250 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O dans les acides carboxyliques, anhydrides, phénols, lactones et éthers. La bande à 1600 cm^{-1} est attribuée aux fonctions carbonyle/quinone [24, 26], bien que certains auteurs l'associent aussi à la vibration d'élongation C=C dans des systèmes polyaromatiques [27].

I.3.5. Méthode de Boehm

La méthode de neutralisation sélective, appelée titrage de Boehm [28,30], consiste à neutraliser les fonctions de surface oxygénées selon leur caractère acide avec des bases, en utilisant une gamme élargie de valeurs de pKa de l'acide conjugué : une base ayant une valeur donnée de pKa pour l'acide conjugué neutralisera seulement les fonctions de surface qui ont des valeurs de pKa inférieures à celle-là. Les bases normalement utilisées sont des solutions de bicarbonate de sodium (NaHCO_3), de carbonate de sodium (Na_2CO_3), d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'éthoxyde de sodium (NaOC_2H_5). La méthode se base sur l'hypothèse que

CHARBON ACTIF

les fonctions présentes sur la surface du charbon se comporteront de façon semblable aux composés organiques en solution.

Chaque base utilisée se comportera alors de façon sélective : l'utilisation de bases de différentes forces pour neutraliser les fonctions acides en surface permet de proposer une distribution de constantes d'acidité.

I.3. 6.pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle.

Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pcz} est d'utiliser la méthode de dérive du pH [31] qui consiste à placer 50 cm³ de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15 g d'échantillon de charbon à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 48 h et le pH final est alors déterminé. Le pH_{pcz} est le point où la courbe pH final en fonction du $pH_{initial}$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$. Une méthode alternative plus précise consiste à utiliser des titrages massiques [32].

Chapitre I : Charbon Actif

CHARBON ACTIF

Chapitre I : Charbon Actif

CHARBON ACTIF

Chapitre II

PROCESSUS D'ADSORPTION

II. Généralité sur l'adsorption

II .1.Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [33]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [34].

II .2.Les types d'adsorption

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption :

II.2.1.Adsorption physique : physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Van der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [35].

II .2.2.Adsorption chimique: chimisorption

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 kcal par mole. [35]. [36].

II.3.Mécanisme et cinétique d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

4- Adsorption proprement dite [37].

II .4.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

Les caractéristiques de d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;

Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;

Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH [38][39].

II .5.Equilibre d'adsorption

II .5.1.Classification des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant ($\frac{x}{m}$) en fonction de la concentration (C) restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante.

L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant / adsorbat et en particulier des propriétés physico-chimiques de l'espèce adsorbée et de la nature de l'adsorbant.

Le phénomène d'adsorption en milieu aqueux peut être étudié en différents régimes ; les importants sont :

- Régime statique (Batch) : qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant par exemple du bleu de méthylène jusqu'à atteindre l'équilibre, ensuite sur la centrifugation de cette suspension.
- Régime dynamique (lit fixe) : dans ce cas, on mesure par exemple après le passage de la solution du bleu de méthylène à travers une colonne contenant l'adsorbant (CAG), la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant.

Dans tous les cas, la quantité du produit adsorbée, ou autrement dit, la capacité d'adsorption peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V$$

Avec :

C_0 : concentration initiale du soluté (mg/L) ;

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg/L) ;

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

Plusieurs modèles mathématiques permettent une description satisfaisante du phénomène d'adsorption [40]. Les modèles les plus appliqués sont de Langmuir et de Freundlich, et ils diffèrent par leurs conditions de validité.

II .5.2.Les modèles d'adsorption

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

II .5.2.1.Le modèle de Langmuir

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).

Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.

L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules) [41][42].

Le modèle de Langmuir s'écrit :
$$\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

La représentation linéaire par $\frac{C_{eq}}{\left(\frac{x}{m}\right)}$ en fonction de C_{eq} permet de vérifier le modèle. L'équation mise

en jeu est la suivante :

$$\frac{C_{eq}}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{b} C_{eq} + \frac{1}{b K_L}$$

Avec :

$\frac{x}{m}$: Capacité d'adsorption en mg de soluté adsorbée par g de d'adsorbant ;

C_{eq} : concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg/L) ;

K_L : constante de Langmuir ;

b : capacité maximale d'adsorption en mg de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (monocouche au maximum).

De la pente et de l'ordonnée de la droite on déduit la valeur des paramètres b et K_L .

I.5.2.2. Le modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. L'équation de Freundlich s'écrit comme suit:

$$\frac{x}{m} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}}$$

Avec :

$\frac{x}{m}$: capacité d'adsorption en mg de soluté adsorbée par g de d'adsorbant ;

C_{eq} : concentration à l'équilibre du soluté en phase liquide (mg/L) ;

K_F et $\frac{1}{n}$: constante de Freundlich ; La constante de Freundlich (K_F) traduit le pouvoir adsorbant d'une

matrice vis-à-vis de l'adsorbat. Plus la valeur de K_F est élevée, plus l'adsorption est importante. [43]

D'après GIQUEL [43], l'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Selon cette relation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration du soluté. En général, même si ce modèle est peu applicable pour des concentrations élevées, il représente bien l'adsorption des substances diluées dans un solvant.

II.5.3. Adsorption du bleu de méthylène

Les méthodes pour déterminer la surface spécifique sont généralement basées sur l'adsorption des liquides polaires comme l'eau [44, 45] et. Les colorants sont aussi employés pour la détermination des surfaces, par exemple le bleu de méthylène ou le p-nitrophenol [46]. Helmy et al. [47], ont comparé l'adsorption de la phenanthroline, bipyridine, quinoline, oxine, du bleu de méthylène, glycérol, glycol d'éthylène et glycol d'éthylène monoethylether pour déterminer les surfaces des adsorbants. L'adsorption du bleu de méthylène (B.M) est une méthode commune pour estimer la surface spécifique de certaines adsorbants.

II .6. Adsorption sur lit fixe

II.6.1. Courbe de percée

Le charbon actif en grains est utilisé sous forme de lit fixe, traversé soit par un gaz, soit par un liquide. Le charbon va se saturer progressivement : la limite entre la zone saturée et celle non saturée est le front d'adsorption. La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe, notée ici C_{sortie} , alimenté en continu par une solution de concentration C_0 (Figure2)

L'examen d'une courbe de perçage met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes (Figure2) :

- le temps de perçage t_b , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé.
- la pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

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

La forme des courbes de perçage dépend de la diffusion interne et éventuellement du transfert externe, de la dispersion axiale et de l'isotherme d'adsorption. Une augmentation de la résistance au transfert par diffusion et une augmentation de la dispersion axiale auront pour effet une diminution de la pente. Il est possible d'accélérer le transfert par diffusion en diminuant la taille des particules et de diminuer la dispersion axiale en améliorant le compactage du lit. La forme de l'isotherme a aussi une grande influence : plus la pente initiale de l'isotherme est élevée, plus le front de perçage est vertical [48].

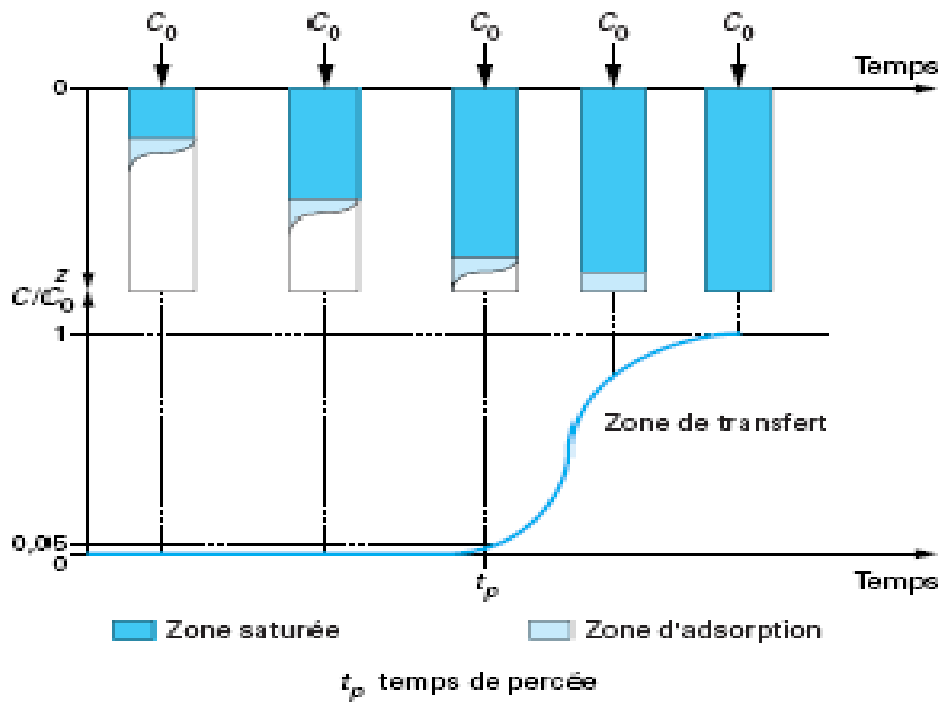


Figure 2. Courbe de percée et principe de la saturation de CAG (fixe)

[49]

II .6.2. Modélisation des courbes de percée [49]

Il existe dans la littérature de nombreux modèles disponibles pour décrire les courbes de percée. Deux modélisations sont présentées.

- **Temps de percée. Modèle d'Adams – Bohart**

L'équation suivant donne le temps de percée en fonction de paramètres opératoires de l'adsorbent :

$$t_b = \frac{N_0}{v * C_0} (h - h_0)$$

Avec t_b temps de percée (min),

C_0 : concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),

v : vitesse dans le réacteur supposé vide ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$),

N_0 : capacité d'adsorption dynamique ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),

h : hauteur de garnissage (m),

h_0 : zone d'adsorption (m).

Cette équation très simple permet de donner quelques règles générales quant à l'influence de paramètres opératoires sur les temps de percée :

- ce temps de percée est inversement proportionnel à la concentration initiale ;
- **la vitesse de passage du fluide** : on utilise la vitesse U_0 dans le réacteur supposé vide, c'est-à-dire le rapport entre le débit volumique Q et la surface A de l'adsorbent ($U_0 = Q/A$). Plus cette vitesse est faible, meilleure est l'adsorption. Par contre, pour un débit donné, il est intéressant de travailler avec des vitesses élevées afin de minimiser le diamètre du lit. Des vitesses comprises entre 1 000 et 2000 $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ sont généralement admises ;
- **la hauteur d'adsorbant** : il est bien évident que la hauteur d'adsorbant donne la durée de vie du système. On travaille très souvent avec des hauteurs de lit comprises entre 2 et 3 m afin d'éviter une trop forte perte de charge et un tassement ou une fluidisation des grains d'adsorbants. Les paramètres de l'équation, c'est-à-dire la capacité d'adsorption dynamique (N_0) et la hauteur de front ou zone de transfert (h_0) sont déterminées expérimentalement.

Chapitre III

PROCEDURE EXPERIMENTALE

III.1. Méthode de caractérisation

Les méthodes de caractérisation adaptées sont :

- *La détermination de l'indice d'iode pour la microporosité.
- * La détermination de la surface accessible.
- * La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant n aire spécifique.
- *La méthode IR pour la détermination des groupements fonctionnel.
- *la méthode de Boehm pour La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif.
- *pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz}).

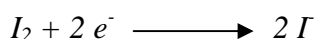
III.1 .1. Indice d'iode

III.1.1.1. Définition

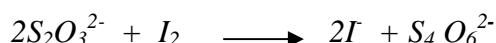
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [50].

III.1.1.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



III.1.1.3. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃, 5H₂O, de concentration 0,1N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

Pour préparer une solution d'amidon faire une pâte de 1 g d'amidon soluble avec un peu d'eau et verser la pâte dans 100 mL d'eau bouillante en agitant constamment pendant une minute. Laisser la solution refroidir et ajouter 3 g d'iodure de potassium.

III.1.1.4. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm³ de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm³ de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm³ du filtrat et récupérer le reste dans un bécher.

Pipeter 50 cm³ du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm³, titrer avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm³ d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165}$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{(1269,3 - (V \times 27,92)) \times D}{m}$$

R : la molarité du filtrat.

D : le facteur de correction .

V : le volume de thiosulfate de sodium.

m : la masse de charbon

Tableau 1 : Détermination de l'indice d'iode pour les deux charbons actifs.

Adsorbant	CAG NO	CAG 10
Volume (mL)	14,6	12,4
Indice d'iode	907,4	998,6

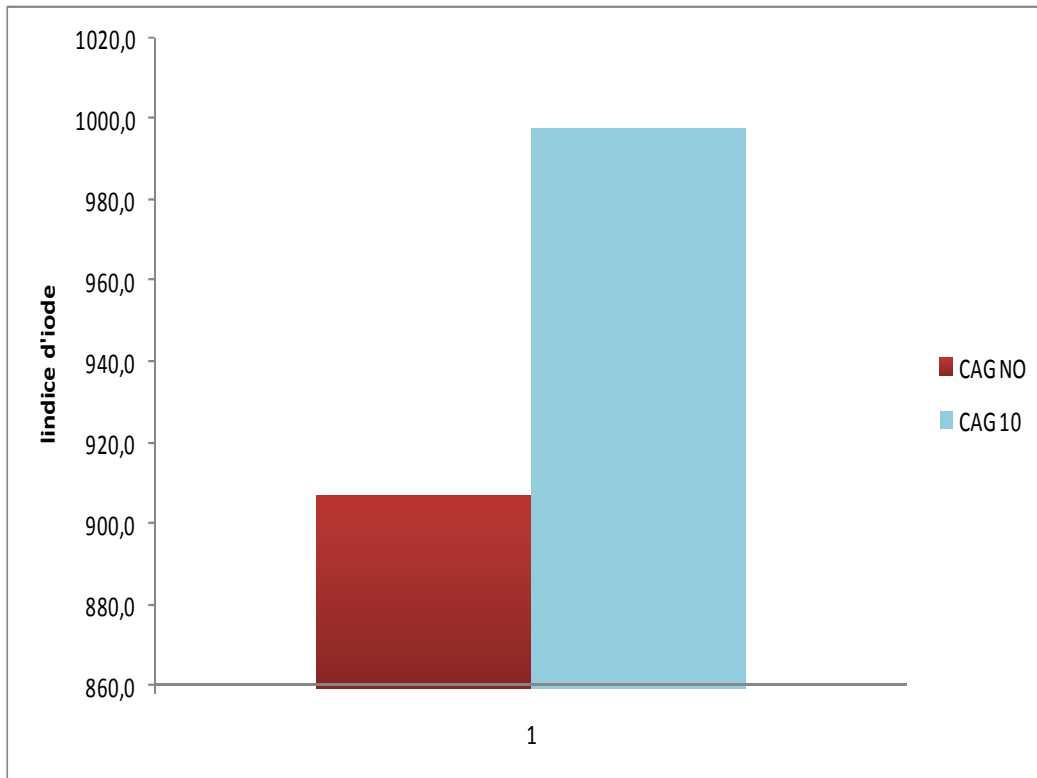


Figure 3. L'indice d'iode pour les deux charbon actif commercial et noyaux d'olive

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire.

La valeur de l'indice d'iode obtenue pour le charbon actif à base de noyaux d'olive 907,4mg/g est inférieure à celle du charbon actif commercial 998,6 mg/g. Elle nous indique que les deux charbons actifs issus des noyaux d'olive et commercial ont une microporosité importante.

. III.1.2. Détermination de la surface accessible

La surface spécifique représente la surface totale par unité de produit accessible aux atomes et aux molécules. La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi aire massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou un solide. Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température [51]. Une autre méthode pour la quantifier repose sur l'adsorption du bleu de méthylène [52]. Cette technique permet :

- Une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- Une détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules, disponible aux méso pores.

L'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de cet adsorbant pour un soluté donné, la molécule de ce soluté devant avoir une surface accessible [53].

Dans une série de béchers, on introduit successivement 0,1 g de CAG à base de noyaux d'olive et CAG commercial qui est mis en contact avec 25 mL de la solution du bleu de méthylène de concentration initiale C_0 , l'ensemble est agité pendant un temps de contact de 4 heures. Puis le filtrat est analysé, la quantité $\frac{x}{m}$ (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) est déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m \times 1000}$$

où C_0 : concentration initial de l'adsorbat (mg/L).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (mL).

1000 : coefficient de conversion.

Il suffit à cet effet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption (modèle de Langmuir).

Pour la détermination des surfaces accessible au bleu de méthylène en (m^2/g), on utilise l'équation de modèle de Langmuir sous la forme linéaire: $\frac{C_{eq}}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{K_L \times b} + \frac{1}{b} \times C_{eq}$

On peut alors déduire respectivement b à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes $\frac{C_{eq}}{\left(\frac{x}{m}\right)} = f(C_{eq})$. La connaissance de b conduit à la détermination de la surface S par la relation:

$$S = b \times s \times \text{Å}$$

D'où :

b : la capacité maximale d'adsorption pour une monocouche en mg de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant, déterminée par Langmuir, [54]

$\text{Å} = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (nombre d'Avogadro)

$s = 130 \text{Å}^2$ aire occupée par une molécule du bleu de méthylène (PhamThi Hang et Brindley, 1970)

Donc la relation sera écrite sous la forme suivante :

$$S_s = \left(b(\text{mg} / \text{g}) \times 10^{-3}(\text{g} / \text{mg}) \right) \times \left(s(\text{Å}^2) \times 10^{-20}(\text{m}^2 / \text{Å}^2) \right) \times \left(\text{Å}(\text{mol}^{-1}) \times \left(\frac{1}{319,86 \text{ g} / \text{mol}} \right) \right)$$

$$S_s = b \times 10^{-3} \times s \times 10^{-20} \times \dot{A} \times \frac{1}{319,86} = 2,448 \times b$$

avec :

$$s = 130 A^{\circ 2}$$

$$\dot{A} = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Les résultats d'adsorption du bleu de méthylène par le CAG à base des noyaux d'olive et CAG commercial représentés graphiquement sur les figures 4 et tableau 12 (voir annexe).

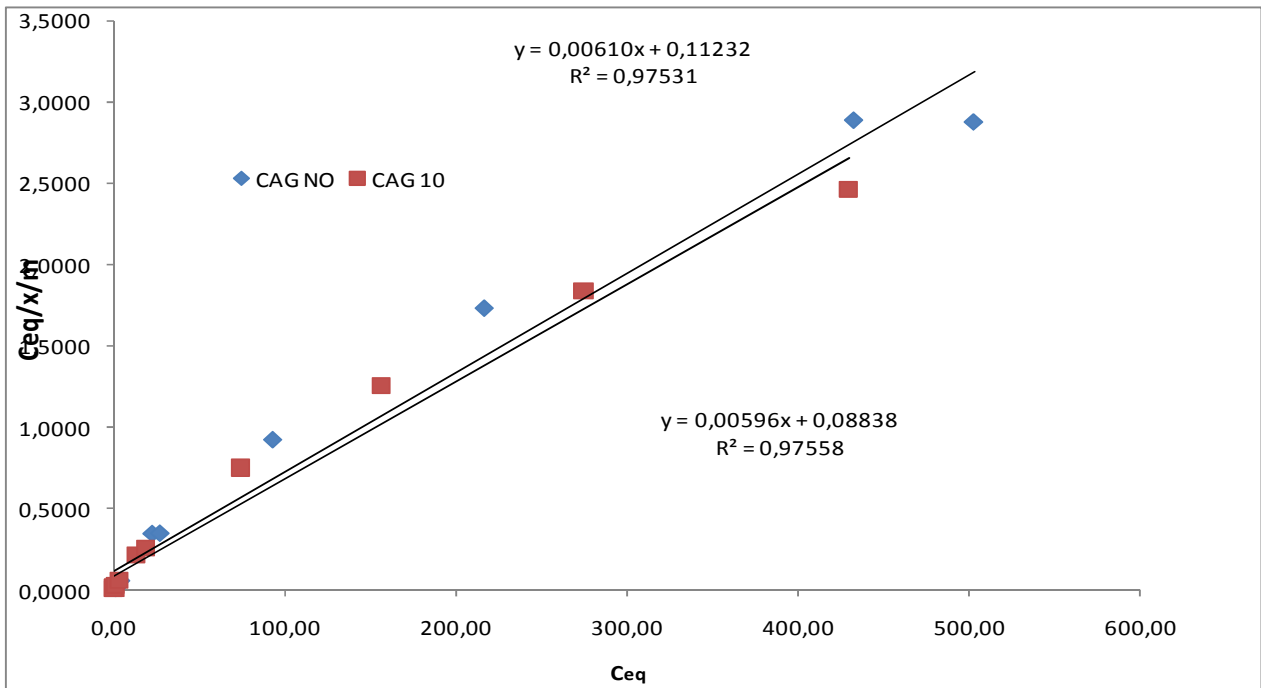


Figure4. Isotherme d'adsorption de Langmuir pour les deux charbons

Tableau 2 : Résultats obtenus de la surface spécifique pour chaque CAG.

adsorbant	b (mg/g)	S (m ² /g)
CAG issu des noyaux d'olive	163,9	401
CAG commercial	167,8	410

La capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur le CAG issu des noyaux d'olive est de 163,9 et sur CAG commercial est de 167,8 mg/g.

La capacité d'adsorption pour le CAG issu des noyaux d'olive est inférieure à celle du CAG commercial.

La surface obtenue des deux CAG issu des noyaux d'olive et CAG commercial montre que le CAG commercial et le CAG issu des noyaux d'olive présente une surface mésoporeuse disponible.

La surface spécifique est importante du fait peut être des mésopores existant à la surface du charbon [55].

La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau [56].

III.1.3. Méthode de BET (Brunauer-Emmett-Teller)

L'hypothèse de BET repose sur la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées, ainsi les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. La première couche d'adsorbant se comporte comme un substrat pour une adsorption ultérieure et libère une chaleur différentielle H_1 constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction H_L (chaleur latente).

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique.

En traçant $P/V \cdot (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 .

On peut déterminer le volume V_m maximal adsorbable correspondant à une couche mono moléculaire dont on peut déduire la surface spécifique en m^2/g

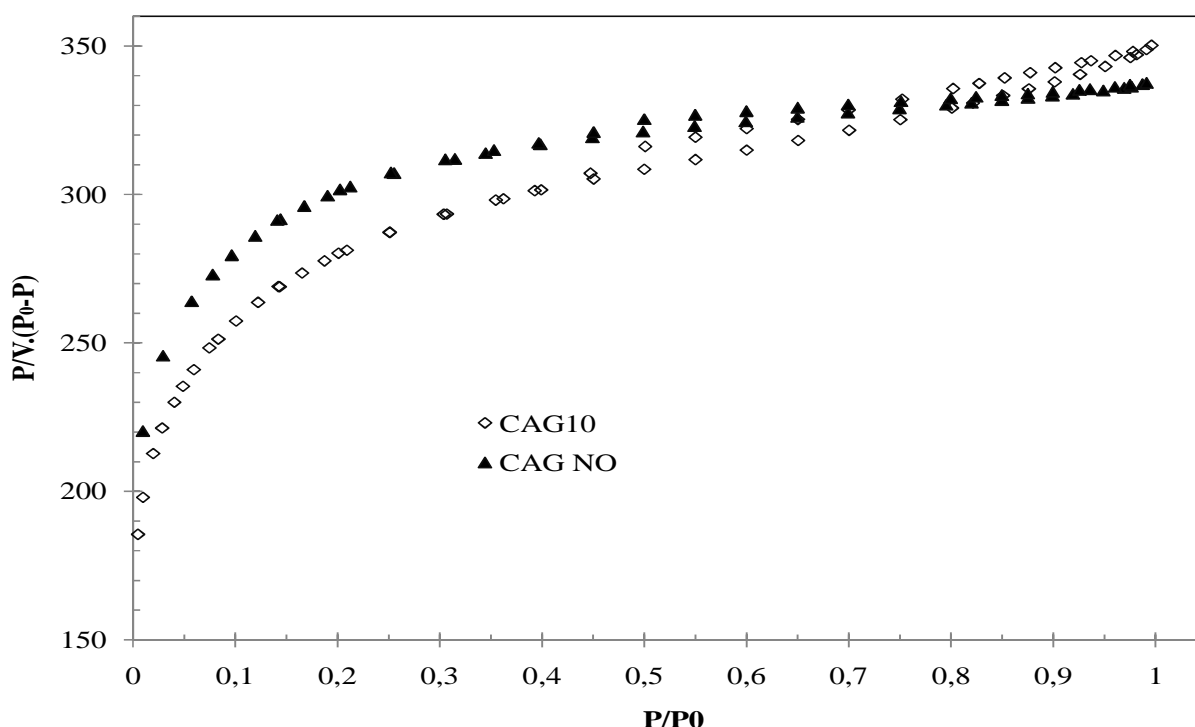


Figure 5. montre les isothermes BET obtenues pour les deux CAG

La surface spécifique sur le CAG issu des noyaux d'olive est de $1031,5 (m^2 \cdot g^{-1})$ et sur CAG commercial est de $1029,2 (m^2 \cdot g^{-1})$.

II.1.4. Analyse FTIR

Les spectres d'absorption IR en phase solide ont été enregistrés avec le spectromètre infrarouge FT-IR. Le domaine de fréquences étudié est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , ce qui permet de caractériser les groupes fonctionnels qui nous intéressent.

L'analyse infrarouge est utilisée afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface du charbon.

III.1.4.1. Interprétation des spectres

Les spectres infrarouges des charbons actifs sont reportés sur les figures 31 et 32 et se trouvant dans l'annexe.

Pour le charbon actif à base des noyaux d'olive :

3793.18 cm^{-1} : vibration d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols ;

3434.40 cm^{-1} : vibration d'élongation du groupement hydroxyle O-H,

2928 cm^{-1} : le pic correspond à la liaison C-H [57],

1641.49 et 1439.92 cm^{-1} : vibration d'élongation du groupement carbonyle CO, l'ion carboxylate COO^- ,

1384 cm^{-1} : le pic due à l'asymétrie de group $-\text{CH}_3$ [58],

1060 cm^{-1} : correspond à la fonction C-O (groupe carboxylique et alcoolique) [58], [59]

Pour le charbon actif commercial :

3417.04 cm^{-1} : vibration d'élongation du groupement hydroxyle O-H,

2924 cm^{-1} : la bande indique l'asymétrie ou la symétrie de la vibration C-H des acides aliphatique [60]

2509.50 cm^{-1} : indiquer la présence d'une amine,

2053.31 cm^{-1} : à la vibration d'élongation de $-\text{C}\equiv\text{C}-$,

1439.92 cm^{-1} : due à la vibration d'élongation du groupement carbonyle CO,

1383.02 cm^{-1} et qui pourrait indiquer la présence de l'ion carboxylate COO^- ,

1080.18 cm^{-1} : vibration du groupement C-O,

787.98 cm^{-1} : vibration du groupement aromatique

III.1.5. Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par la méthode de Boehm [61].

Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralise seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [62]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (pKa = 6,37), le carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25), l'hydroxyde de sodium, le NaOH (pKa = 15,74) [63]. Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium les groupes carboxyliques et les lactones, la soude les groupes phénoliques.

III.1.5.1. Protocole expérimental

Un mase 0,3 de charbon actif à base des noyaux d'olive et charbon actif commercial sont mis dans fiole contact avec 30ml de chaque base de C=0,3N sont ajouté l'agitation est maintenir t=48 h après filtration.

La quantité de base consommée est détermine par titrage d'un volume connus de filtrat 10ml par HCl 0.1

Tableau 3 : Résultats obtenus de la méthode de Boehm par titrage.

Nom des groupes	carboxyliques (meq/g)	lactones (meq/g)	phénoliques (meq/g)
CAG à base des noyaux d'olive	1,25	1,00	0,25
CAG commercial	0,20	0,70	1,10

III.1. 6.pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé.

III.1.6.1. Protocole expérimental

Un volume de 50 ml d'une solution de Na Cl (0.01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0.15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de Na Cl de différents pH.

Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{ZPC} du charbon. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau 4 et leur représentation graphique est sur la figure 6.

Tableau 4 : Point de charge zéro pH_{ZPC} .

adsorbant	pH_{ZPC}
CAG à basse des noyaux d'olive	3,5
CAG commercial	7,8

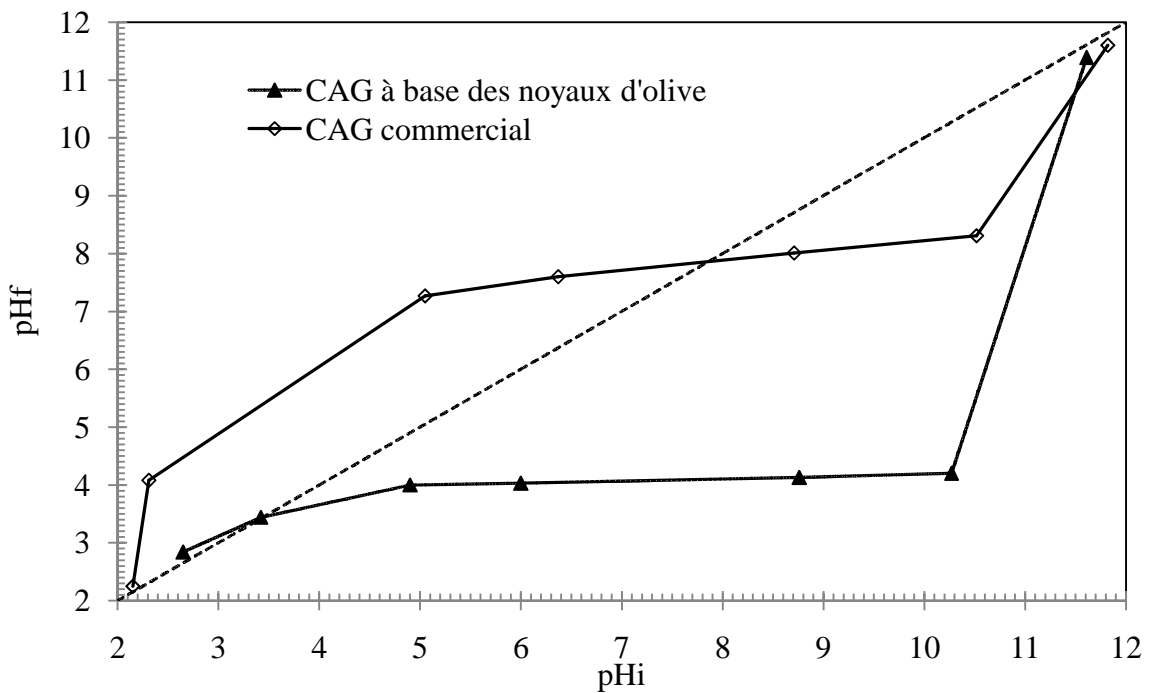


Figure 6. Représentation du pour pH_{ZPC} le charbon actif de noyau d'olive et commercial

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{ZPC} ($pH < pH_{ZPC}$), la surface du charbon étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{ZPC} ($pH > pH_{ZPC}$), la surface du charbon étant chargée négativement. Ces valeurs de pH_{ZPC} obtenus nous indique si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au, pH_{ZPC} il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur a pH_{ZPC} il ya attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement.

III.2. Etude d'adsorption du bleu de méthylène

L'adsorption du BM a été effectuée sur deux charbons actifs granulés (CAG) :

Un charbon actif commercial et un charbon actif à base de noyaux d'olive suivant deux modes d'étude :

1 - en mode discontinu

2 - en mode continu

III.2.1. Etudes en réacteur discontinu.

Les expériences d'adsorption en réacteur discontinu sont réalisées à la température ambiante de laboratoire (25 °C). Le choix des gammes de diamètre des particules qui a été étudié pour le charbon actif à base du noyau d'olive et commercial.

III.2.1.1. Choix des molécules organiques étudiées

Nous avons examiné l'adsorption sur les deux charbons actifs granulés (CAG). Le choix du bleu de méthylène a été motivé, d'une part, par son caractère nocif pour l'environnement et d'autre part, par sa facilité de dosage dans l'eau. Le bleu de méthylène constitue en outre un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation étant en général supérieur à 0,90. Nous nous intéresserons particulièrement aux isothermes d'adsorption de ce polluant par le charbon actif granulé CAG.

De même, de nombreux colorants susceptibles de fixer les ions H^+ peuvent être utilisés pour des extractions donnant ainsi des composés colorés qui facilitent des dosages spectrophotométriques. D'autres colorants pourraient être utilisés : la rhodamine B, le violet de méthyle, le violet cristallisé, fuchsine, la safranine T, vert malachite et le bleu de méthylène [64-65].

III.2.1.2. Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant réagissant spécifiquement avec une muqueuse, il permet d'une part de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac ou l'œsophage d'autre part de mieux dessiner la muqueuse intestinale. On trouve le bleu de méthylène dans toutes les bonnes pharmacies, on peut l'avoir en cristaux ou en solution [66]. La nomenclature chimique du bleu de méthylène est le chlorure de méthylthionium ou thiazine, et sa formule brute est $C_{16}H_{18}Cl.N_3S$, et sa formule chimique est :

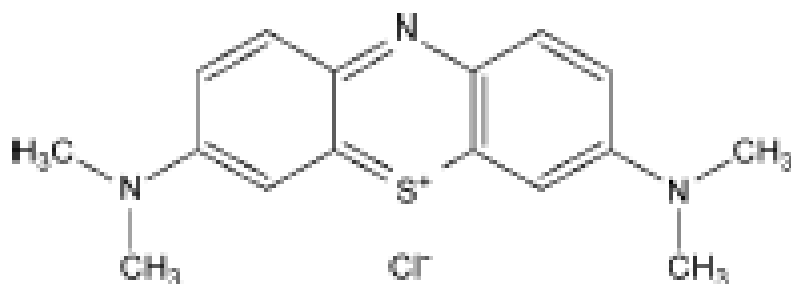


Figure 7. Structure du bleu de méthylène

Tableau 5 : Caractéristiques du bleu de méthylène utilisé.

	Masse molaire (g/mol)	Couleur	Odeur	Température de fusion (°C)	Densité apparente (kg/m ³)	Solubilité (g/L) à 20 °C	
						Dans l'eau	Dans l'éthanol
Bleu de méthylène	319,86	Bleu foncé	Inodore	180	400 à 600	50	10

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant, et est utilisé spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons. La dose à utiliser est de 0,15 à 0,2 mg par litre, la dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente, ce qui le rend le produit peu dangereux à manipuler [66].

III.2.1.3. Préparation des solutions

Les solutions aqueuses des polluants étudiés de concentrations connues ont été préparées en dissolvant des quantités exactes par pesée dans l'eau distillée.

III.2.1.4.. Dosage par spectrophotométrie [67]

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptionmétrerie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus importante. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu absorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.

- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La colorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

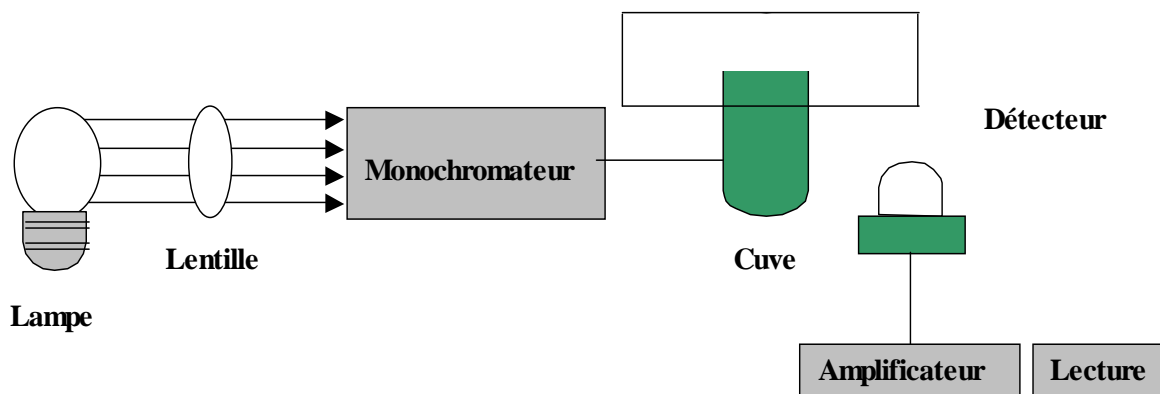


Figure 8. Spectrophotomètre simplifié

III.2.1.5. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

III.2.1.6. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et l l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \varepsilon \times C \times l$$

avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

ε : coefficient spécifique d'absorbance.

l : épaisseur de la cuve.

III.2.1.7. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les analyses des solutions colorées (bleu de méthylène) ont été effectuées par un spectrophotomètre UV-visible de type (JENWAY7305 spectrophotometer). La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) a été obtenue par balayage automatique entre 400 et 700 nm pour le bleu de méthylène. λ_{\max} est de 665 nm pour ce dernier. Les cuves (cellules) utilisées sont en quartz.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 13 et représentés graphiquement sur la figure 33 (voir l'annexe).

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du bleu de méthylène est : $A = 0.1823 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9987$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue du bleu de méthylène.

III.2.1.8. Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

Pour réaliser les isothermes, on fixe une masse de CAG (0,25 g) constante pour des concentrations variables du BM dans une solution aqueuse de concentration connue.

Le bleu de méthylène peut servir à caractériser la mésoporosité des charbons actifs. La surface d'une molécule de bleu de méthylène étant supposée égale à 130 \AA^2 .

Dans une série de béchers, on introduit successivement 0,25 g de CAG à base de noyaux d'olive et CAG commercial qui est mis en contact avec 25 mL de la solution du bleu de méthylène de concentration initiale C_0 , l'ensemble est agité pendant un temps de contact de 4 heures. Puis le filtrat est

analysé, la quantité $\frac{x}{m}$ (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) est déterminée par l'équation

suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m \times 1000}$$

où

C_0 : concentration initial de l'adsorbat (mg/L).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (mL).

1000 : coefficient de conversion.

Les résultats d'adsorption du bleu de méthylène par le CAG à base des noyaux d'olive et CAG commercial représentés graphiquement sur les figures 9 et tableau 14 (voir annexe). L'adaptation du modèle de Langmuir et le modèle Freundlich sont représentés respectivement sur les figures 10 et 11

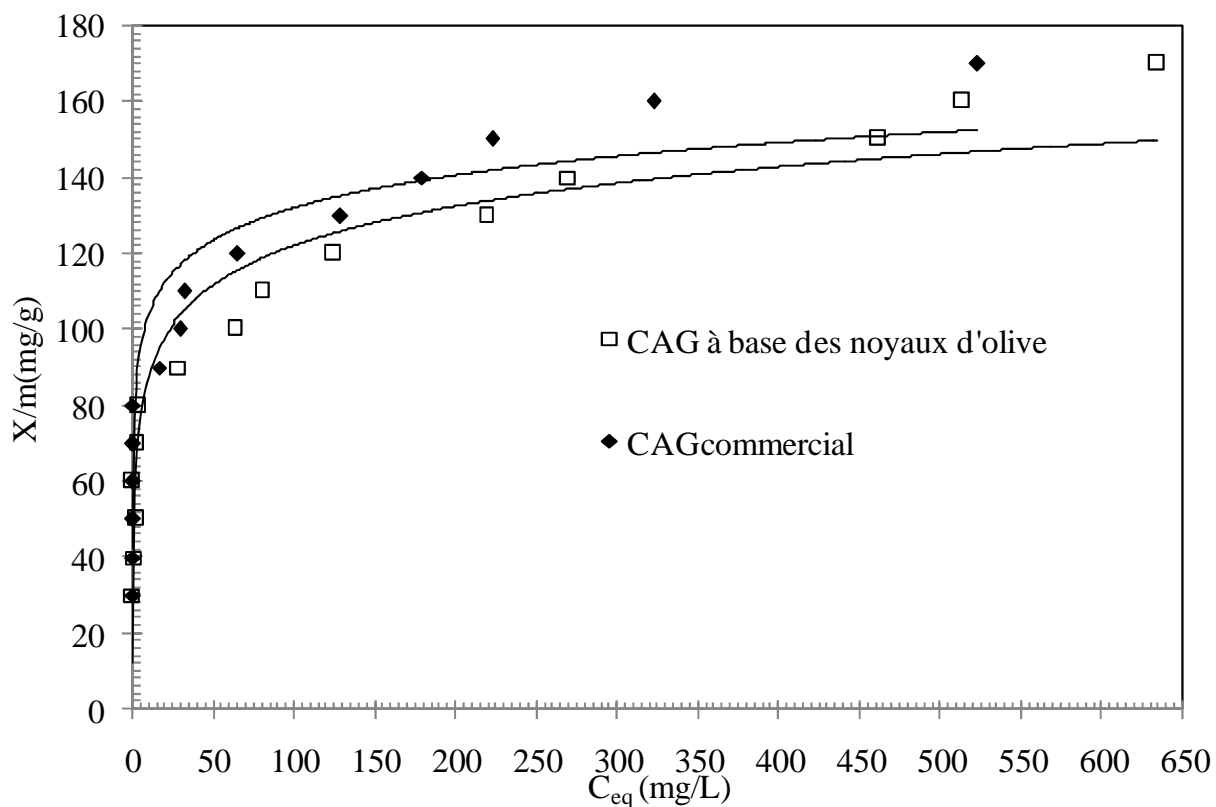


Figure 9. Adsorption du bleu de méthylène sur le CAG à base des noyaux d'olive et CAG commercial

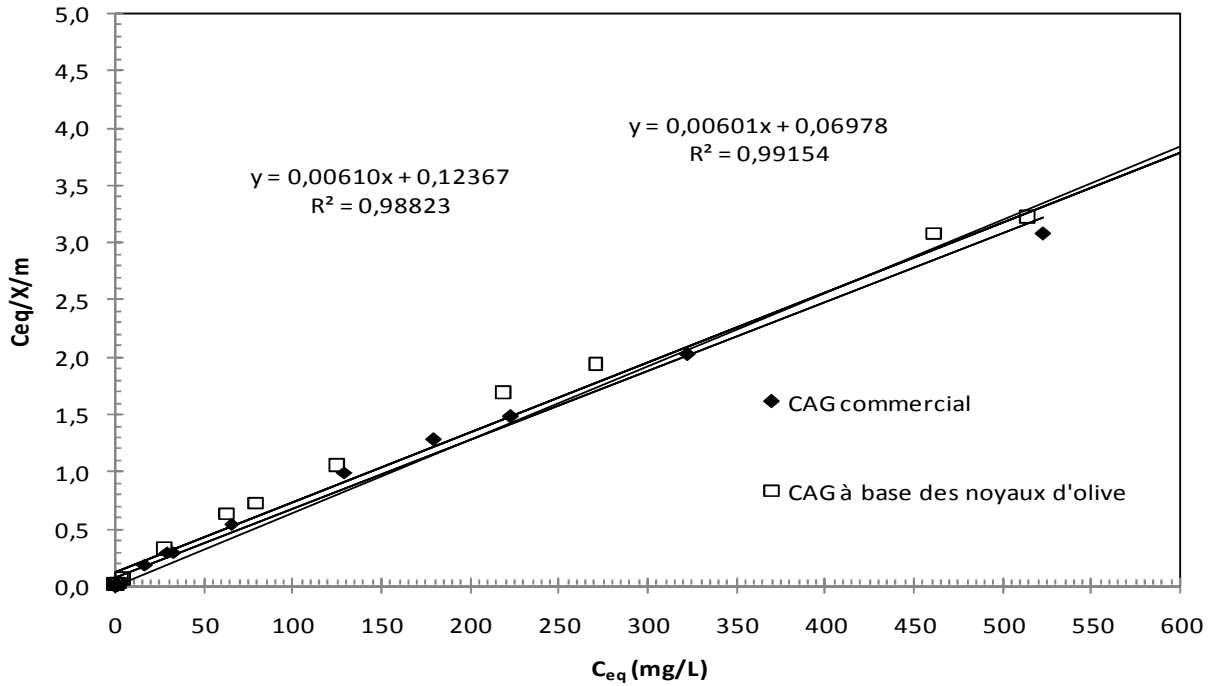


Figure 10 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CAG à base des noyaux d'olive et CAG commercial

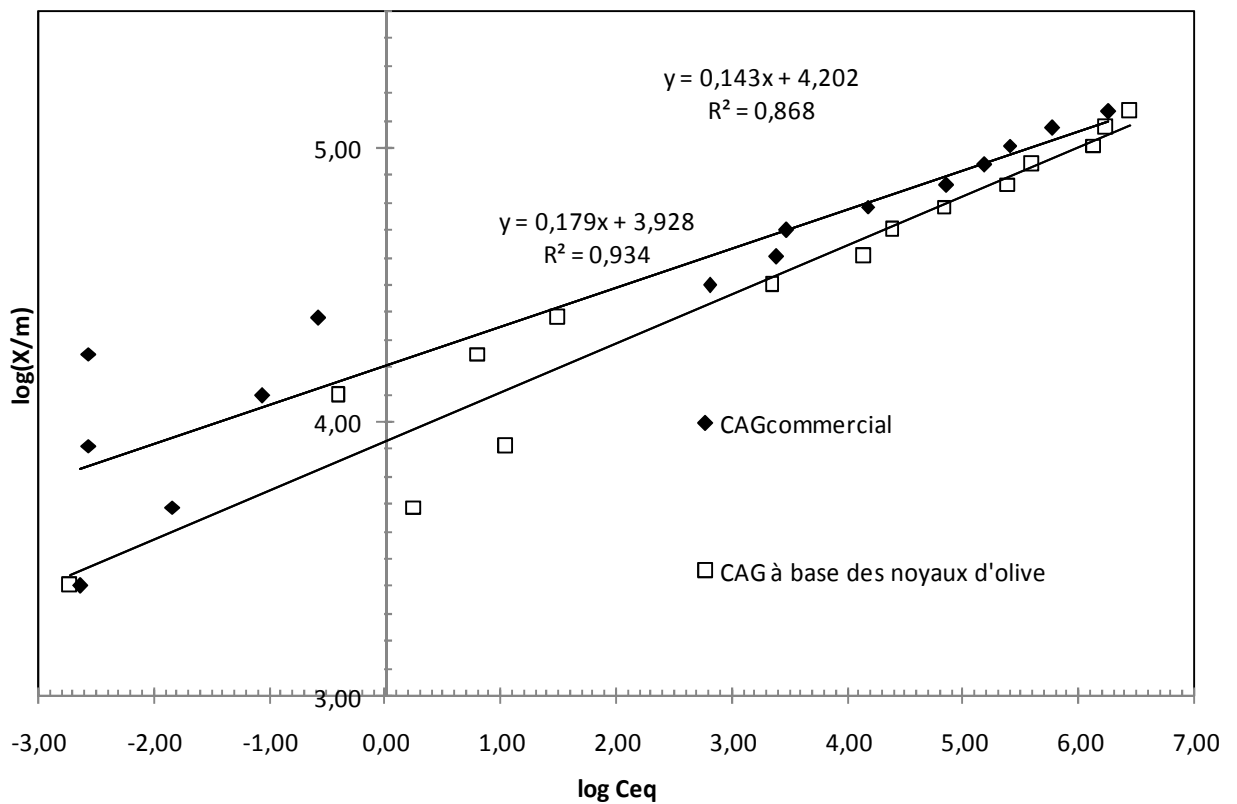


Figure 11 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CAG à base des noyaux d'olive et CAG commercial

Tableau 6: Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le CAG à base des noyaux d'olive et CAG commercial.

Modèle de Langmuir						
adsorbant	Modèle linéaire	R ²	a	b (mg/g)	C	K _L (L/mg)
CAG issu des noyaux d'olive	Y=0,00610X+0,12367	0,98823	0,00610	163,9	0,12367	0,0493
CAG commercial	Y=0,00601X+0,06978	0,99154	0,00601	166,4	0,06978	0,0861
Modèle de Freundlich						
adsorbant	Modèle linéaire	R ²	a	1/n	C	K _F
CAG issu des noyaux d'olive	Y=0,179X+3,928	0,934	0,179	0,179	3,9280	51,84
CAG commercial	Y=0,143X+4,202	0,868	0,143	0,143	4,2020	67,95

Le tableau 6. donne les équations des droites obtenues ainsi que les constantes de Langmuir et Freundlich. Les coefficients de corrélation pour les droites obtenues de $R^2 > 0,98$ pour le modèle de Langmuir mais pour le modèle de Freundlich le coefficient de corrélation est un peu supérieure à 0,90 donc l'adsorption du bleu de méthylène est mieux décrite par le modèle de Langmuir que le modèle de Freundlich. Selon le modèle de Langmuir, la capacité d'adsorption est reliée à la pente de la droite. La capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur le CAG issu des noyaux d'olive est de 163,9 et sur CAG commercial est de 166,4 mg/g.

La capacité d'adsorption pour le CAG issu des noyaux d'olive est inférieur que le CAG commercial.

III.2.2. Etude en mode continu (lit fixe)

De l'étude en régime continu des phénomènes d'adsorption du BM par un lit fixe, on obtient la courbe de percée.

III.2.2 .1.Montage

La colonne utilisée est en verre de longueur 50 cm et 1,2 cm de diamètre interne avec filtre en verre fritté. La colonne sera remplie de CAG et aux deux extrémités se trouve de la laine de verre (pour fixer le CAG et réaliser la distribution uniforme) ; l'ensemble forme un lit fixe de hauteur connue.

Un réservoir situé en bas est rempli de solution de bleu de méthylène de concentration connue (100, 150, 200 mg/L) et raccordé par une pompe à faible débit au deuxième réservoir situé à un niveau plus élevé. Le liquide descend par gravité et atteint la colonne d'adsorption puis est recueilli dans un réservoir pour ensuite être analysé par spectrophotométrie. La vanne permet le réglage du débit et le débitmètre de mesurer ce dernier.

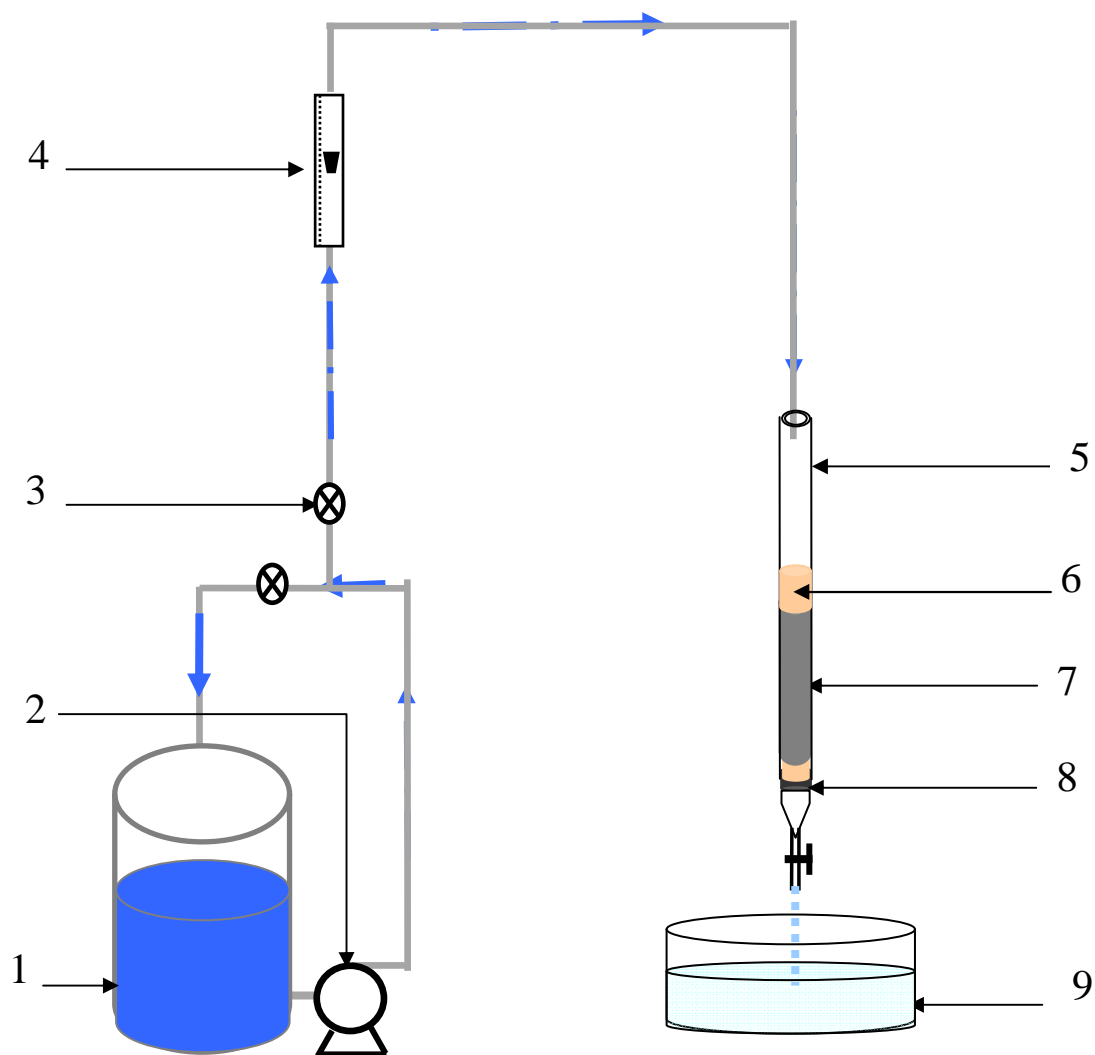


Figure 12. Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption BM sur lit fixe

- 1 : réservoir N°
- 2 : pompe à faible débit
- 3 : les vannes
- 4 : débitmètre avec vanne
- 5 : colonne en verre avec filtre de verre fritté
- 6 : couche de laine de verre
- 7 : CAG (lit fixe)
- 8 : filtre de verre fritté
- 9 : réservoir de récupération d'éluant

III.2.2.2. Mode opératoire

Ce travail consiste à remplir une colonne d'un CAG à travers lequel on laisse percer une solution de BM pour l'adsorption en régime continu puis on mesure la concentration à la sortie de la colonne jusqu'à l'obtention d'une concentration initiale (saturation du CAG). La solution à la sortie de la colonne est récupérée dans un réservoir pour être recyclée ou stockée.

On prélève toutes les demi-heures, un échantillon à la sortie de la colonne dans un tube essai puis on l'analyse par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde 665 nm. La saturation est obtenue quand l'évolution de la concentration du bleu de méthylène BM à la sortie de la colonne est très proche de la concentration initiale (C_0). Le tracé de C/C_0 en fonction du temps de prélèvement donne une courbe de percée du BM.

III.2.2.3. Paramètres de fonctionnement d'une colonne d'adsorption

Les paramètres de la colonne, de l'adsorbant et l'adsorbat sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 7: Paramètres de fonctionnement d'un lit fixe.

Charbon actif granulé	noyaux d'olive	commercial
diamètre des particules (mm)	0,5-1,0	
hauteur de lit (cm)	2-3-4	
concentration du BM (mg/L)	100 -150 - 200	
débit (mL/min)	3 - 4 - 5	
diamètre de la colonne (cm)	1,2	

III.2.2.4. Etude en mode continu

- **Détermination des courbes de percée**

L'amélioration de la performance d'une colonne d'adsorption sur lit fixe de charbon actif granulé exige de pouvoir prédire la courbe de percée du filtre en fonction des divers paramètres du système. Cette courbe traduit le profil de concentration du polluant à éliminer en sortie de colonne en fonction du temps.

Dans cette partie du travail, nous intéressons aux critères de conception dans les systèmes à lit fixe, en l'occurrence, le temps de fonctionnement d'un matériau adsorbant pour éliminer un polluant d'une solution donnée avant que la régénération ne soit nécessaire. Cette période est appelée temps de service d'une colonne.

Avant l'appliquer le modèle de description que nous verrons plus loin, il est utile d'étudier l'effet de certains paramètres sur l'adsorption en mode dynamique (sur les courbes de percée). ces paramètres sont :

- L'effet de la hauteur ;
- L'effet de la vitesse d'écoulement ;
- L'effet de la concentration du soluté ;

L'effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée est étudiée en laissant une solution aqueuse du bleu de méthylène de concentration initiale de 100 mg/L s'écouler avec un débit de 3 ml/min en variant la hauteur du lit.

On mesure la concentration C_t à la sortie de la colonne. La courbe de percée obtenue en traçant $C_t/C_0 = f(t)$, Lorsque $C_t = C_0$, on arrête le système.

La deuxième partie est effectuée en variant le débit d'écoulement du bleu de méthylène (3 ; 4 et 5 mL/min) mais en maintenant la concentration du bleu de méthylène constante à 100 mg/L.

La troisième partie est consacrée à la variation de la concentration du bleu de méthylène (de 100 à 150 puis 200 mg/L) avec la vitesse d'écoulement du bleu de méthylène étant maintenue constante à 3 mL/min, pour les trois hauteurs de lit choisies.

III.2.2.4.1. Effet de la hauteur de lit fixe

On trace les courbes de percée C_t/C_0 en fonction du temps pour le CAG à base des noyaux d'olive et CAG commercial avec trois hauteurs différentes et la concentration initiale $C_0 = 100$ mg/L et un débit d'écoulement de 3 mL/min. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 15 à 16 (voir l'annexe) et représentés sur les figures (13 à 14) pour les hauteurs de lit choisies.

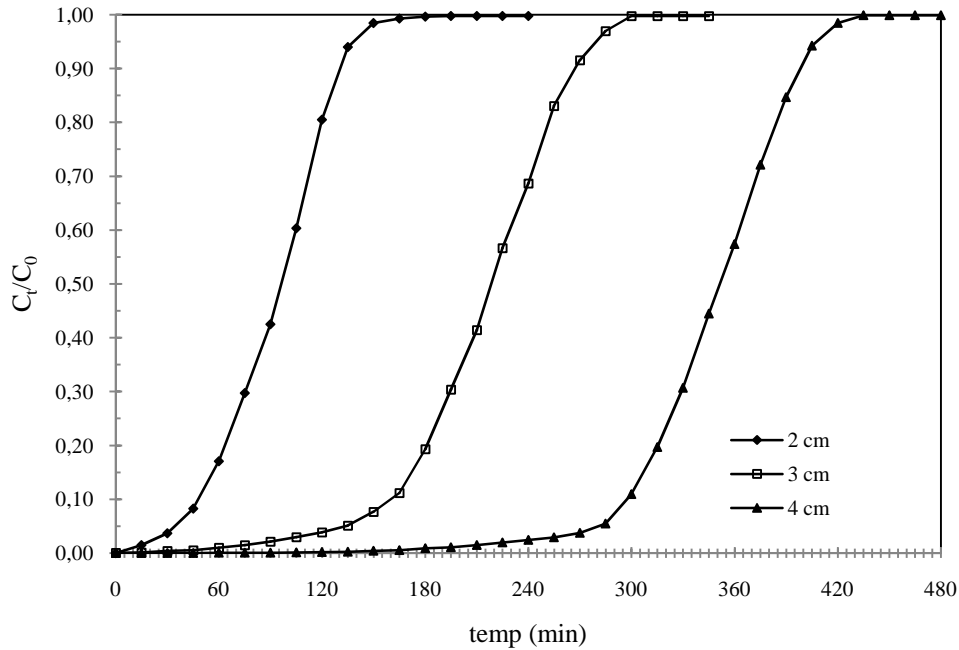


Figure13. Courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 3$ mL/min

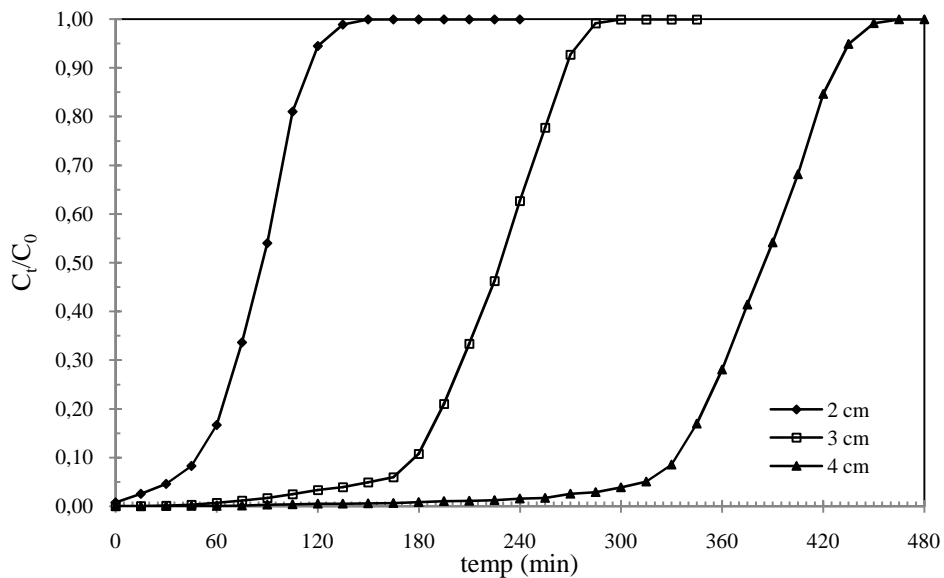


Figure14. Courbe de percée pour le CAG commercial avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 3$ mL/min

Les résultats expérimentaux de l'influence de la hauteur sur le temps de percée avec une concentration $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 3$ mL/min sont regroupées dans le tableau suivant

Tableau 8 : Résultats récapitulatifs du temps de percée pour l'effet de la hauteur du lit pour les CAG étudiés.

Hauteur du lit (cm)	Temps de percée (min)	
	CAG issu des noyaux d'olive	CAG commercial
2	35	30
3	135	150
4	285	315

Pour les charbons actifs issu des noyaux d'olive et commercial, la variation de la hauteur est proportionnelle au temps de percée, plus on augmente la hauteur plus le temps de percée est meilleur.

Pour la hauteur ($h = 4$ cm), le temps de percée ($t_b = 315$ min) pour le CAG commercial est meilleur que celui du CAG à base des noyaux d'olive ($t_b = 285$). La même remarque pour la hauteur ($h = 3$ cm) le temps de percée ($t_b = 150$ min) pour le CAG commercial est plus important que celui de CAG issu des noyaux d'olive ($t_b = 135$ min).

III.2.2.4.2. Effet de la vitesse d'écoulement du bleu de méthylène

On trace les courbes de percée C/C_0 en fonction du temps pour le CAG issu des noyaux d'olive et CAG commerciaux en maintenant la concentration initiale $C_0 = 100$ mg/L et en variant le débit d'écoulement (de 3 à 4 puis 5 mL/min). Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 15 à 20 (voir l'annexe), ils sont représentés sur les figures (15 à 20) à pour le débit choisi.

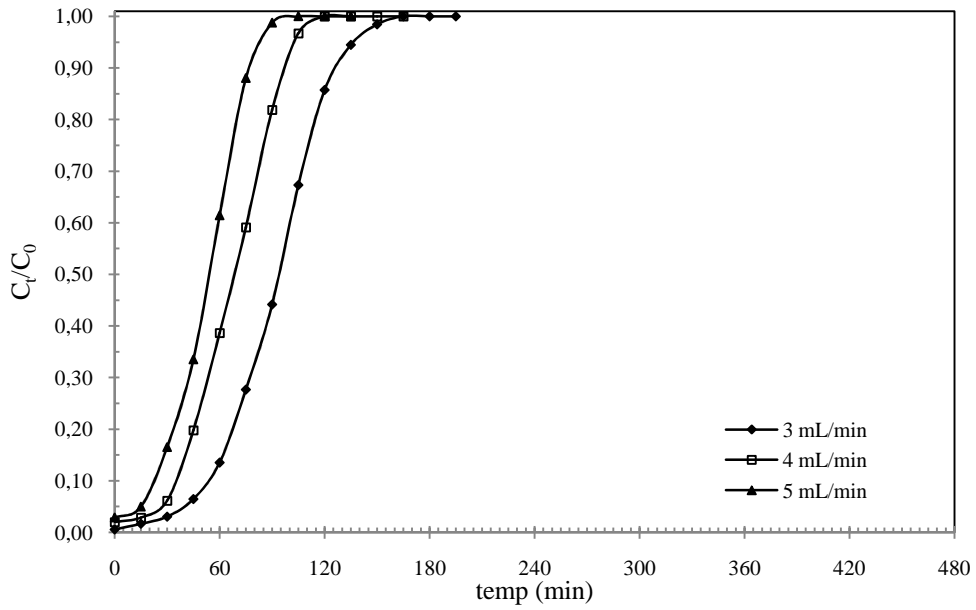


Figure15. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu du noyau d'olive avec $h = 2$ cm et $C_0 = 100$ mg/L

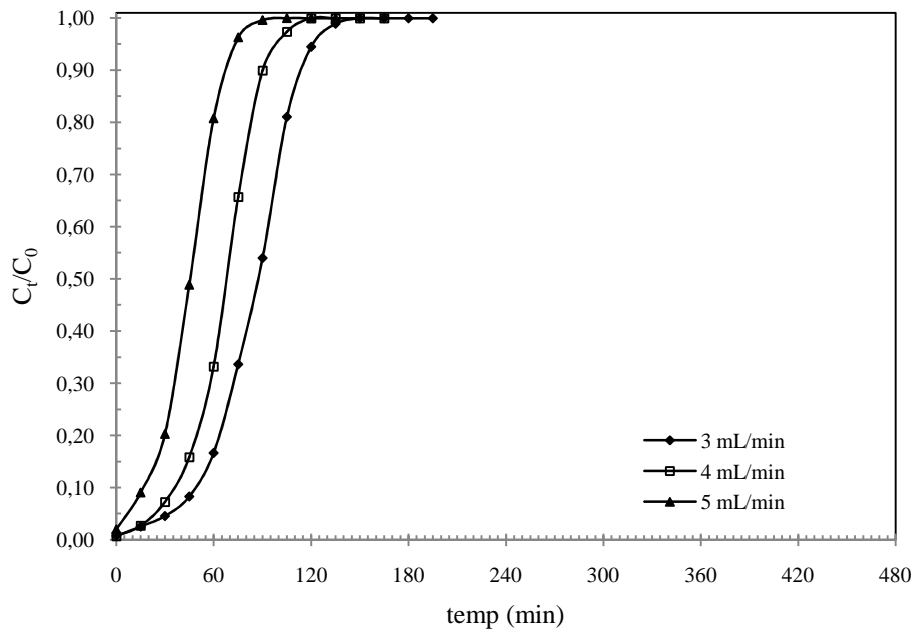


Figure16. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 2$ cm et $C_0 = 100$ mg/L

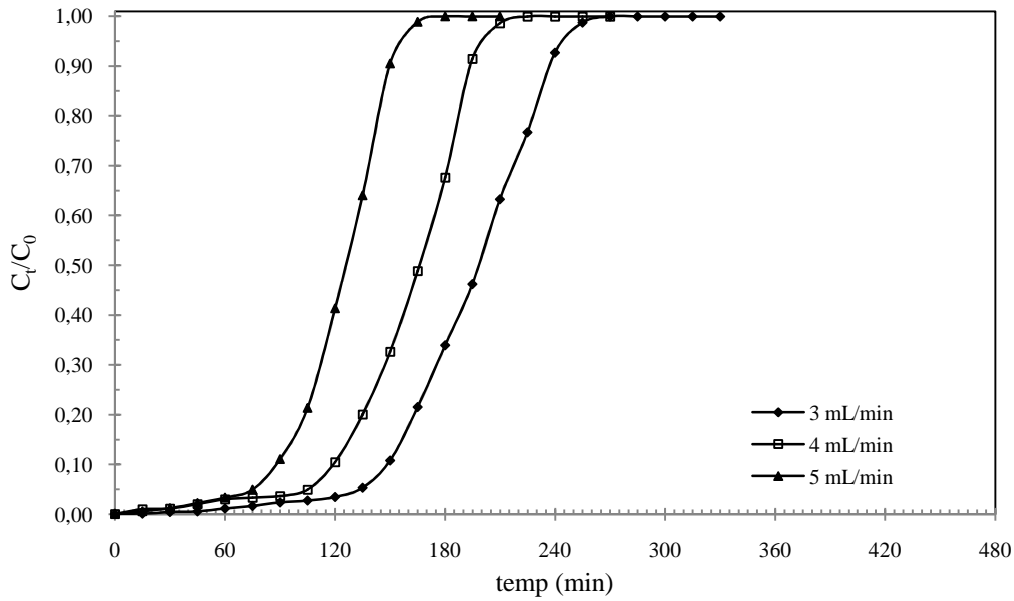


Figure17. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu du noyau d'olive avec $h = 3$ cm et $C_0 = 100$ mg/L

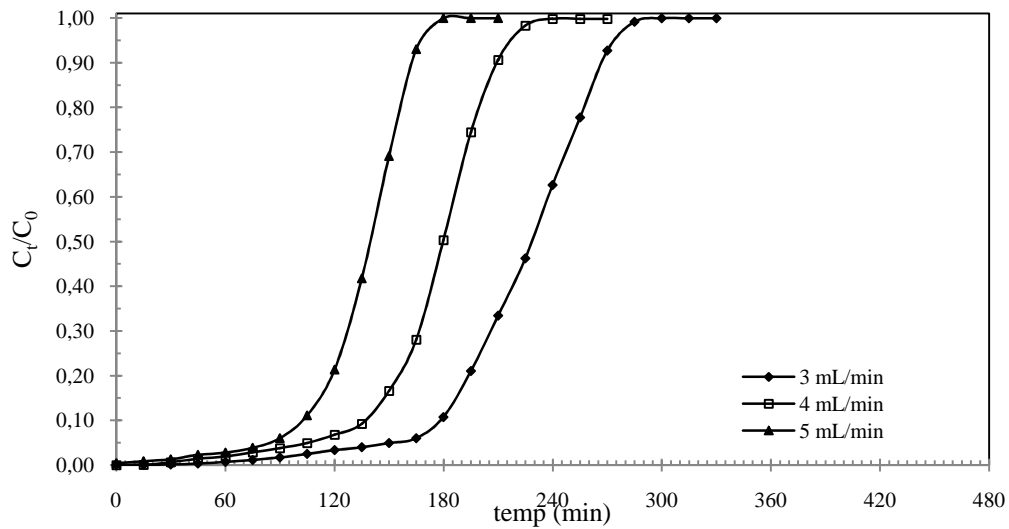


Figure 18. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 3$ cm et $C_0 = 100$ mg/L

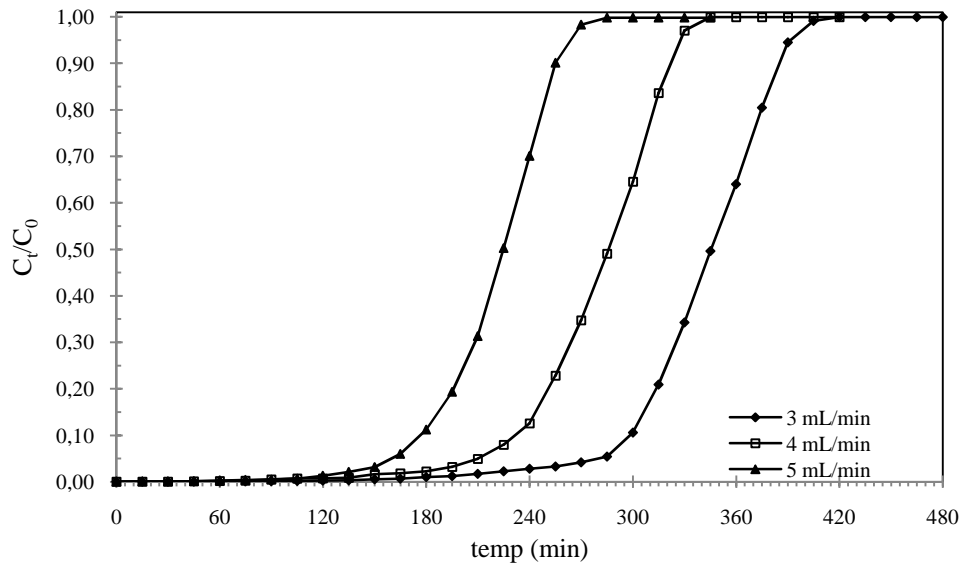


Figure 19. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu du noyau d'olive avec $h = 4$ cm et $C_0 = 100$ mg/L

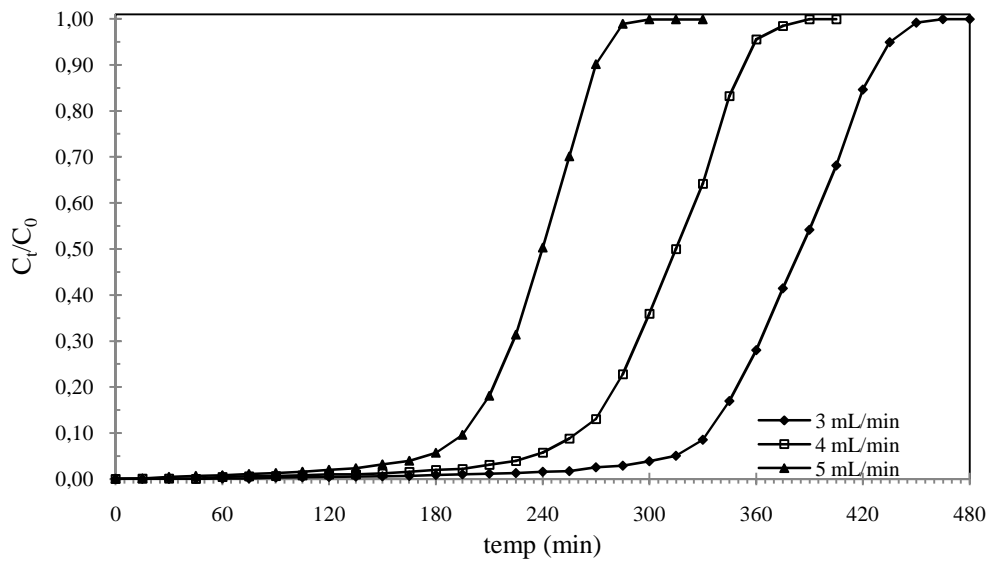


Figure 20. Effet du débit d'écoulement du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 4$ cm et $C_0 = 100$ mg/L

Les résultats expérimentaux de l'influence de débit sur le temps de percée avec une concentration $C_0 = 100$ mg/L et les hauteurs de lit sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau9 : Résultats récapitulatifs du temps de percée pour l'effet du débit d'écoulement du bleu de méthylène pour les CAG étudiés.

CAG issu des noyaux d'olive				CAG commercial			
Q (mL/min)	3	4	5	Q (mL/min)	3	4	5
h (cm)	t_b (min)	t_b (min)	t_b (min)	h (cm)	t_b (min)	t_b (min)	t_b (min)
2	35	25	15	2	30	20	5
3	135	105	75	3	150	105	80
4	285	210	160	4	315	230	170

Ces courbes représentatives, montrent qu'un faible débit donne un meilleur temps de percée pour les deux types de charbons actifs à base de noyau d'olive et commercial. Une hauteur choisie ($h = 4$ cm) pour le charbon à base des noyaux d'olive CAG en maintenant la concentration initiale de 100 mg/L et en variant le débit de ($Q = 3, 4$ et 5 mL/min) respectivement montre qu'un faible débit ($Q = 3$ mL/min) donne le meilleur temps de percée ($t_b = 285$ min). La même remarque peut être faite pour le CAG commercial avec une hauteur choisie ($h = 4$ cm) et une concentration maintenue à $C_0 = 100$ mg/L, $t_b = 315$ min.

III.2.2.4.3. Effet de la concentration du bleu de méthylène

L'effet de la concentration du polluant est étudié dans cette section en variant la concentration du bleu de méthylène de 100 à 150 et enfin à 200 mg/L tout en maintenant les mêmes conditions de débit d'écoulement (3 mL/min) et les hauteurs de lit que précédemment. Les résultats des courbes de percée sont regroupés dans les tableaux (15 à 16) et (21 à 24) (voir l'annexe). Ils sont représentés sur les figures (21 à 26)

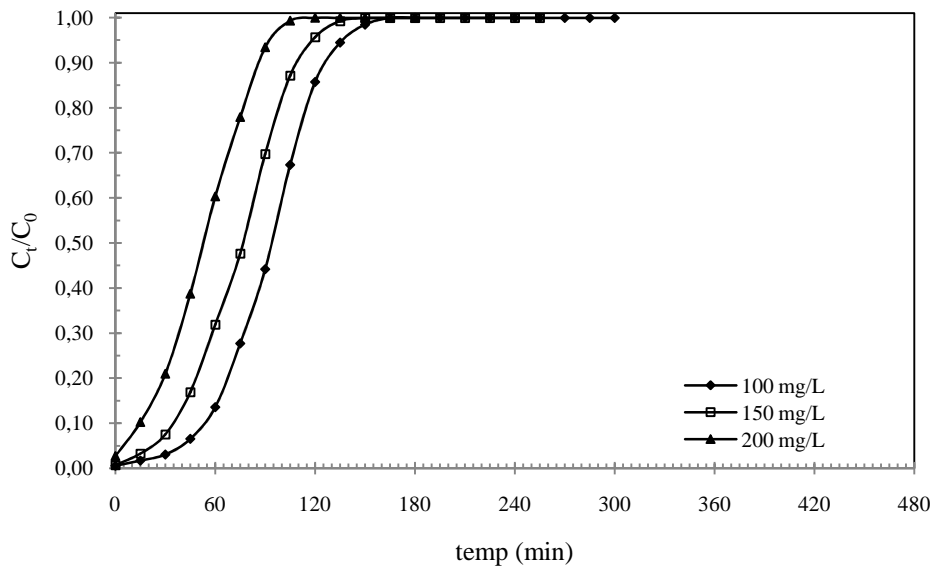


Figure21. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $h = 2$ cm et $Q = 3$ mL/min

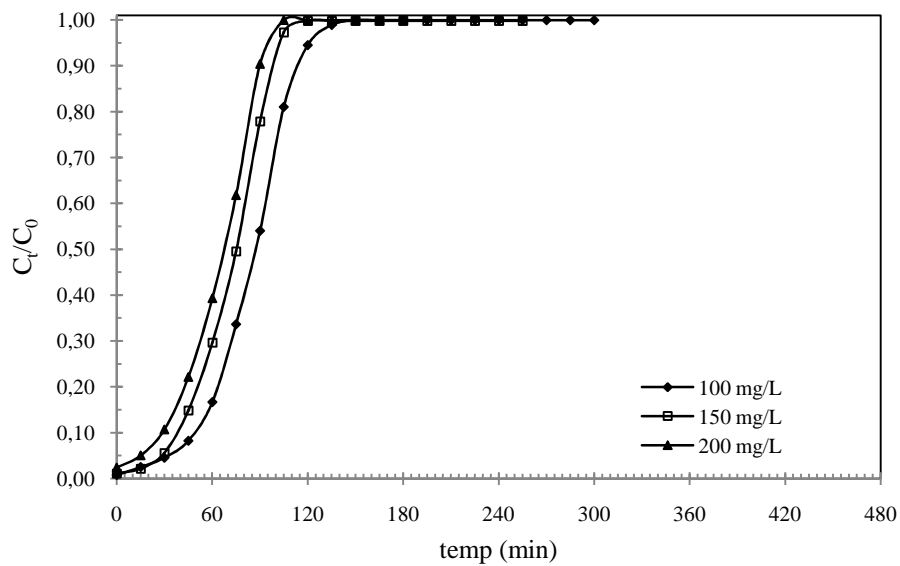


Figure22. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 2$ cm et $Q = 3$ mL/min

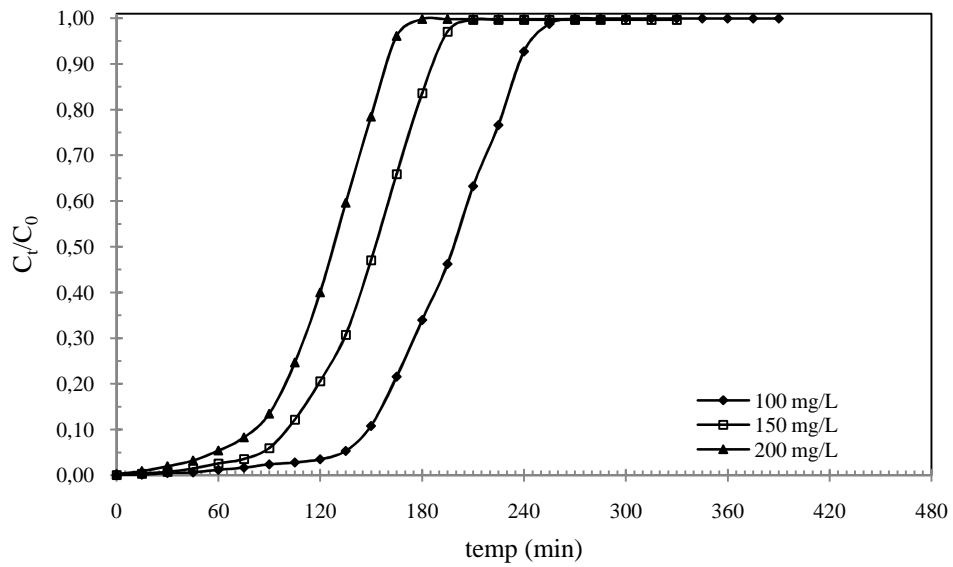


Figure23. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $h = 3$ cm et $Q = 3$ mL/min

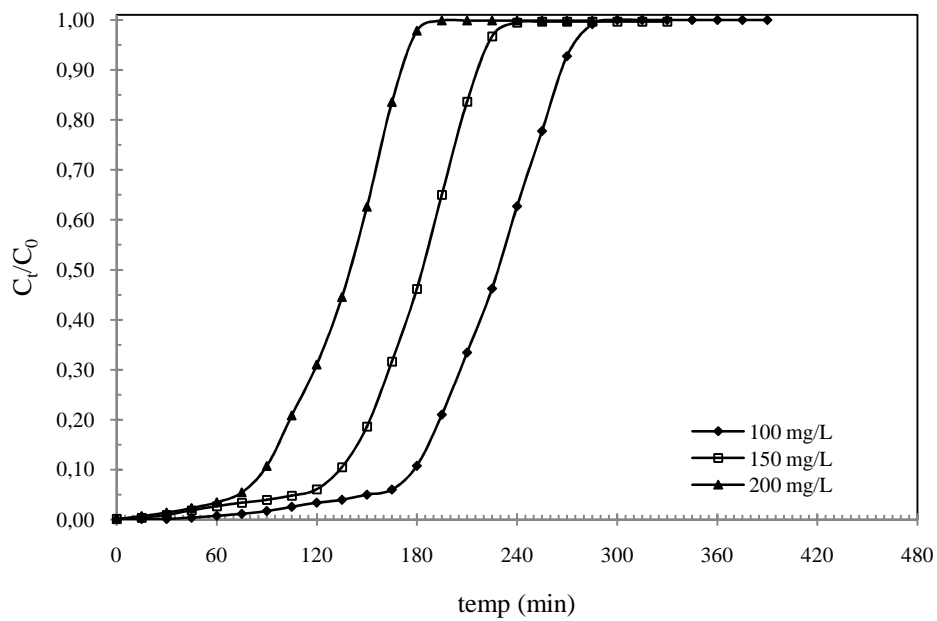


Figure24. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 3$ cm et $Q = 3$ mL/min

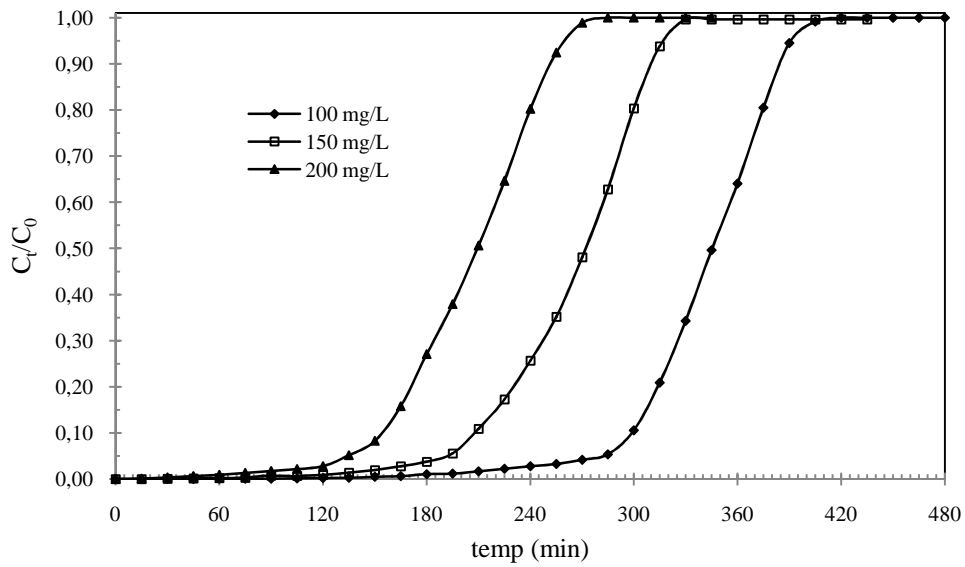


Figure 25. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $h = 4$ cm et $Q = 3$ mL/min

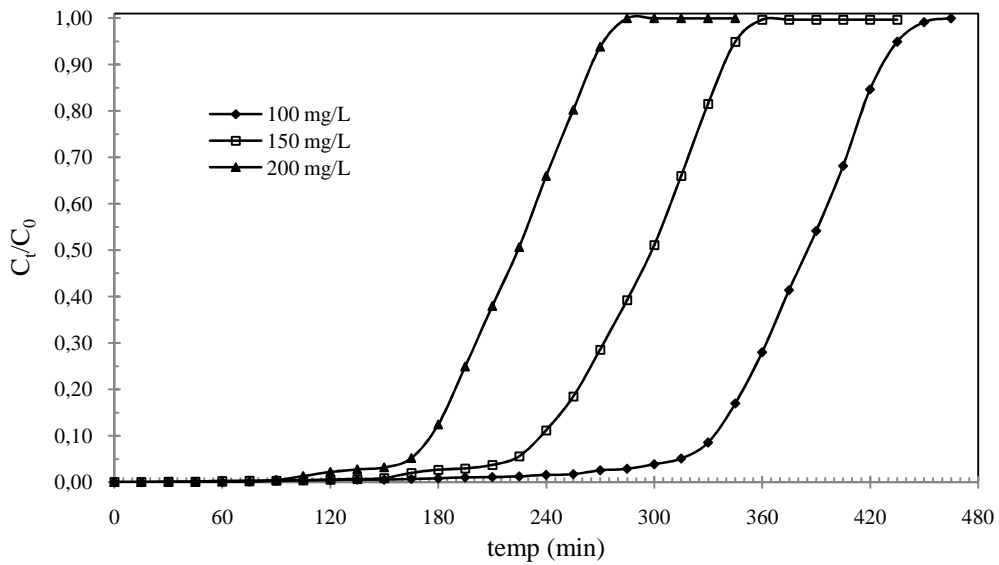


Figure 26. Effet de la concentration du BM sur la courbe de percée pour le CAG commercial avec $h = 4$ cm et $Q = 3$ mL/min

Les résultats expérimentaux de l'influence de la concentration du bleu de méthylène sur le temps de percée avec un débit constant $Q = 3 \text{ mL/min}$ et les hauteurs de lit sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 10: Résultats récapitulatifs du temps de percée pour l'effet de la concentration du bleu de méthylène pour les CAG étudiés.

CAG issu des noyaux d'olive				CAG commercial			
C_0 (mg/L)	100	150	200	C_0 (mg/L)	100	150	200
h (cm)	t_b (min)	t_b (min)	t_b (min)	h (min)	t_b (min)	t_b (min)	t_b (min)
2	35	20	5	2	30	20	15
3	135	85	60	3	150	105	75
4	285	190	135	4	315	215	165

Des résultats obtenus, on peut observer qu'une augmentation de la concentration du bleu de méthylène engendre une diminution du temps de percée pour les deux types de charbon actif.

III.2.2.5. Le modèle BDST

Service Time » a été imposé Pour déterminer la capacité du charbon actif granulé d'adsorption sur un lit fixe nous avons utilisé le modèle BDST (bed depth service time) qui a été proposé par Adams et Bohart (1920).

Le modèle BDST « Bed Depth par Bohart et Adams [68] et plus tard modifié par Hutchins [69] et Mc Kay et Bino [70].

Les auteurs [68] ont proposé une relation du temps de percée (t_b) en fonction de la hauteur de lit fixe d'adsorption (h) comme suit:

$$t_b = \frac{N_0 h}{C_0 v} - \frac{\ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right)}{k C_0} \quad \dots\dots(1)$$

Une plus simple écriture de l'équation (1) est :

$$t_b = mh - c \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{où } m = \frac{N_0}{C_0 v}, \quad c = \frac{1}{k C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \quad \dots\dots(3)$$

En variant le temps de percée t_b en fonction de la hauteur de lit fixe h , on peut obtenir pente m de la droite $t_b = f(h)$ et c : qui est l'ordonnée à l'origine avec le temps de percée t_b correspondant à $C_b = 5 \%$ de C_0 .

La pente nous permet de calculer la capacité maximum d'adsorption N_0 ; on peut également avoir une estimation du terme h_0 qui représente la hauteur critique du lit fixe. Ce terme peut être calculé à partir de l'équation (1) avec ($t_b = 0$) temps de percée égal à zéro, donc l'équation (1) peut être écrite

sous la forme suivante :
$$h_0 = \left(\frac{v}{kN_0} \right) \ln \left(\frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad \dots\dots(4)$$

Pour appliquer le modèle BDST, il nous faut au moins trois hauteurs de lit fixe à la même vitesse d'écoulement et une concentration initiale donnée.

La capacité d'adsorption en mode continu peut être déterminée par le modèle BDST : nous avons obtenu le temps de percée pour chaque courbe de percée avec une hauteur de lit donnée pour tous les charbons actifs étudiés.

Pour déterminer les paramètres du modèle BDST, on trace le temps de percée obtenu t_b en fonction la hauteur de lit fixe h . Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (27 à 28) pour l'effet du débit d'écoulement et les figures (29à30) pour l'effet de la concentration. Les résultats de la capacité d'adsorption déterminés sont regroupés dans le tableau 11

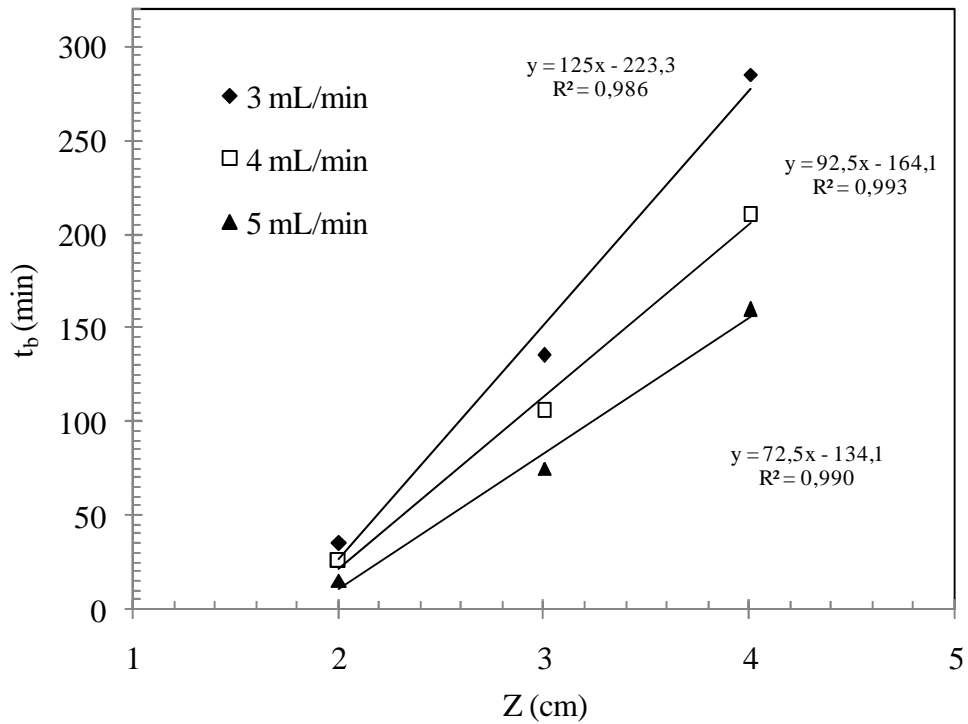


Figure 27. Modèle BDST pour le CAG noyaux d'olive variation le débit d'écoulement du bleu de méthylène à $C_0 = 100$ mg/L

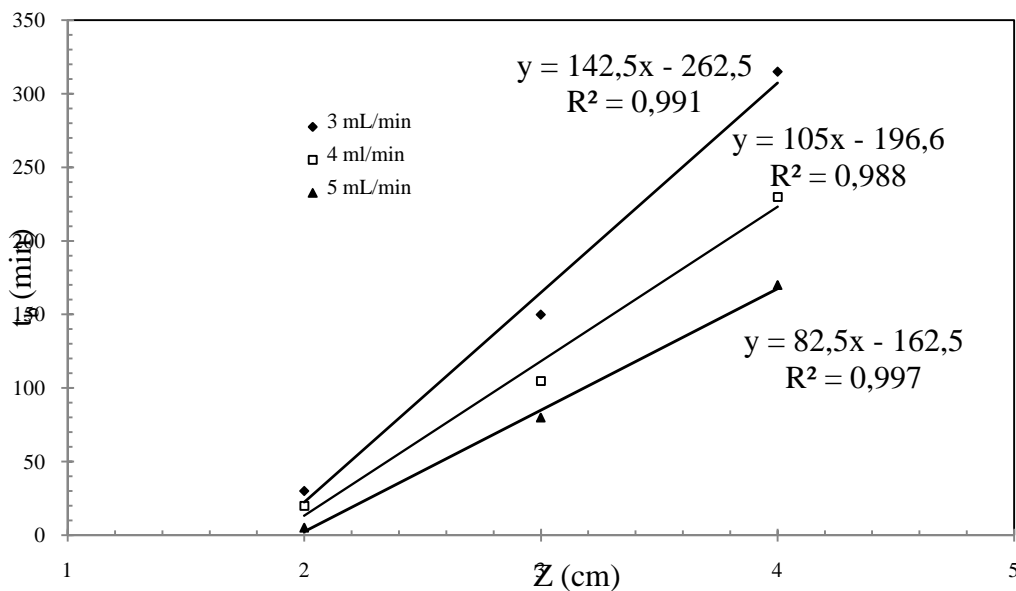


Figure 28. Modèle BDST pour le CAG commercial variation le débit d'écoulement du bleu méthylène à $C_0 = 100$ mg/

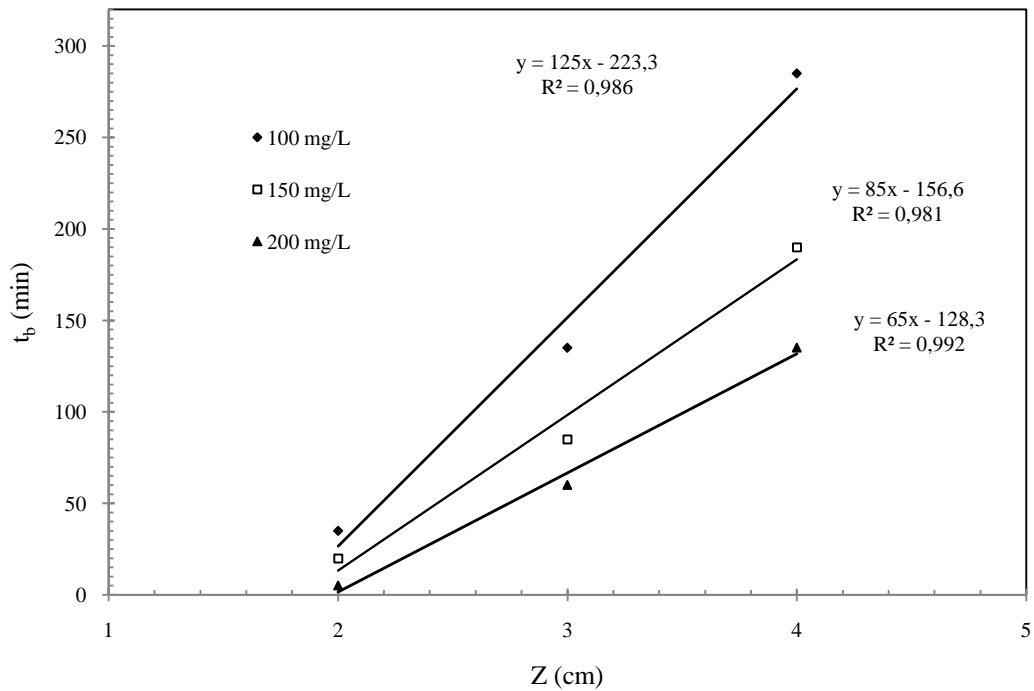


Figure 29. Modèle BDST pour le CAG issu des noyaux d'olive variation de la concentration du bleu de méthylène à $Q = 3$ mL/min

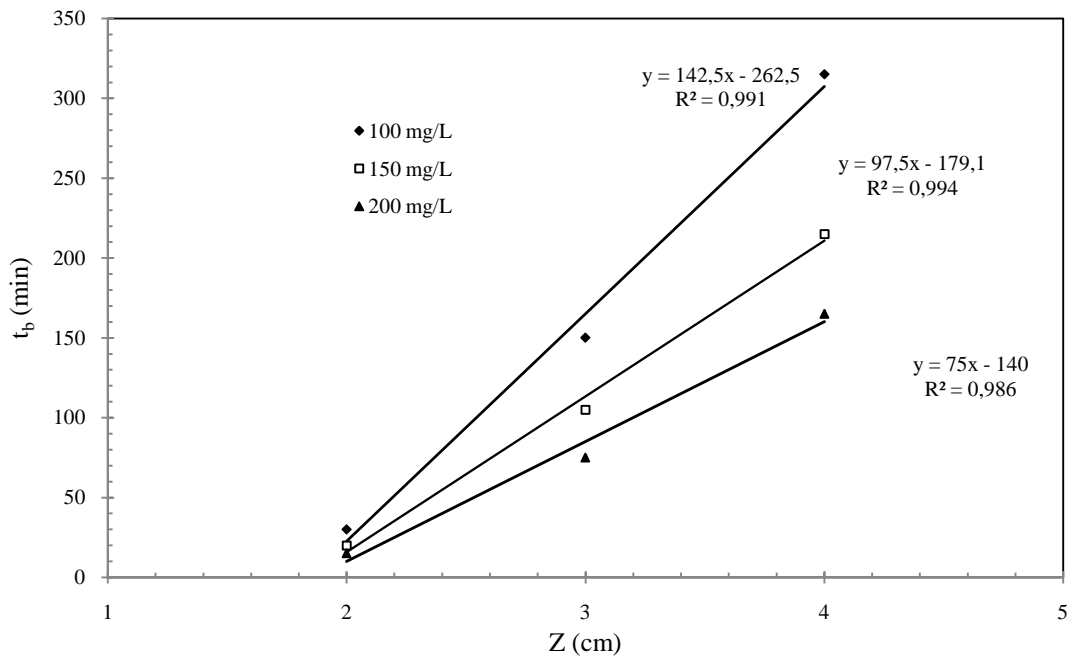


Figure 30. Modèle BDST pour le CAG commercial variation de la concentration du bleu de méthylène à $Q = 3$ mL/min

Tableau 11: Résultats expérimentaux et les paramètres calculés à partir de modèle BDST

CAG noyaux d'olive					
Q(mL/min)	3	3	3	4	5
m (min/cm)	65	85	125	92,5	72,5
C (min)	128,33	156,67	223,33	164,17	134,17
r (cm)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
S (cm ²)	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
V (cm/min)	2,65	2,65	2,65	3,54	4,42
C0 (mg/L)	200	150	100	100	100
N0 (mg/mL)	34,50	33,84	33,17	32,73	32,07
Ka (L/(mg min))	0,00011	0,00013	0,00013	0,00018	0,00022
Z0 (cm)	1,97	1,84	1,79	1,77	1,85
CAG commercial					
Q(mL/min)	3	3	3	4	5
m (min/cm)	75	97,5	142,5	105	82,5
C (min)	140	179,17	262,5	196,67	162,5
r (cm)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
S (cm ²)	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
V (cm/min)	2,65	2,65	2,65	3,54	4,42
C0 (mg/L)	200	150	100	100	100
N0 (mg/mL)	39,81	38,81	37,82	37,15	36,49
Ka (L/(mg .min))	0,00011	0,00011	0,00011	0,00015	0,00018
Z0 (cm)	1,87	1,84	1,84	1,87	1,97

D'après les calculs suivant le modèle BDST, nous avons constaté que la capacité d'adsorption sur un lit fixe pour le CAG commercial est meilleure que le CAG à base des noyaux d'olive pour les mêmes dimensions des particules avec toutes les conditions de procédé (débit, concentration et la hauteur de lit) maintenues identiques.

La capacité d'adsorption pour le CAG à base des noyaux d'olive avec un débit 3 mL/min est meilleure que celles des débits (4 et 5 mL/min). Concernant le CAG commercial, la capacité d'adsorption est meilleure avec un débit (3 mL/min) qu'avec les débits (4 et 5 mL/min), toujours en maintenant la concentration $C_0 = 100$ mg/L.

On remarque qu'il y a une légère différence de la hauteur critique de lit fixe avec la variation des débits.

La variation de la concentration du bleu de méthylène a donné une capacité d'adsorption meilleure pour le CAG issu des noyaux d'olive a une concentration $C_0 = 200$ mg/L et un débit de 3 mL/min.

Concernant, CAG commercial, une concentration de 200 mg/L a donné le meilleur résultat.

Exemple de calcul :

La capacité d'adsorption du lit fixe « N_0 »

D'après l'équation (3) on calcul N_0

$$N_0 = m \times v \times C_0$$

$$Q = S \times v \Rightarrow v = \frac{Q}{S}$$

$$S = \frac{1}{4} \pi \times R^2 = \frac{1,14}{4} \times 1,2^2 = 1,13 \text{ cm}^2$$

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{3}{1,13} = 2,654 \text{ cm/min}$$

$$\text{donc } N_0 = m \times v \times C_0 = 65(\text{cm/min}) \times 2,654(\text{cm/min}) \times 100(\text{mg/L}) \times 10^{-3}(\text{L/mL})$$

$$N_0 = 34,5 \text{ mg/mL}$$

Constante « k » :

$$c = \frac{1}{k \times C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \Rightarrow k = \frac{1}{c \times C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) = \frac{1}{128,33 \times 200} \ln\left(\frac{100}{5} - 1\right)$$

$$k = 0,0011 \text{ L/(mg} \cdot \text{min)}$$

Hauteur critique « h_0 »

$$h_0 = \frac{v}{k \times N_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) = \frac{2,654(\text{cm/min})}{0,00011(\text{L/(mg} \cdot \text{min)}) \times 10^3(\text{mL/L}) \times 34,50(\text{mg/mL})}$$

$$h_0 = 1,97 \text{ cm}$$

CONCLUSION

Cette présente étude avait pour objectif, l'application du charbon actif granulé à base des noyaux d'olive et commercial dans l'adsorption du bleu de méthylène par deux procédés discontinu et continu (lit fixe) pour l'évaluation de sa capacité d'adsorption.

La 1^{ème} partie était d'étudier la caractérisation les deux charbons actifs à base des noyaux d'olive et commercial par la détermination de l'indice d'iode qui est un paramètre important pour la détermination de la microporosité, la méthode spectroscopie infrarouge IR pour les groupement fonctionnel, la détermination de la surface mésoporeuse par l'isotherme de Langmuir. Les valeurs d'indice d'iode obtenues pour les charbons actifs à base des noyaux d'olive et commercial sont de 907,4 et 998,6 mg/g respectivement, indiquant ainsi que la microporosité du charbon actif à base des noyaux d'olive plus faible que celle du charbon actif commercial. la surface déterminée montre que les deux charbons actifs présentent à peu près une surface mésoporeuse disponible similaire le CAG issu du noyau d'olive (401 m²/g) et CAG commercial (410m²/g)

La 2^{ème} partie consistait a l'étude du comportement du phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actif granulés à base des noyaux d'olive et commercial par deux étape processus discontinu (batch) et continu (lit fixe) :

1^{ère} étape a été consacrée à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène :

Le modèle de Langmuir a décrit convenablement l'adsorption du bleu de méthylène pour tous les adsorbants étudiés que le modèle Freundlich.

L'étude de l'adsorption du Bleu de méthylène (BM) montre que la capacité d'adsorption atteint 163,9 mg/g dans le cas CAG noyaux d'olive respectivement et 166,4 mg/g dans le cas CAG commercial respectivement.

2^{ème} étape a été consacrée à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un lit fixe avec deux types de charbons actifs à base du noyau d'olive et commercial. On a choisi pour ce travail trois hauteurs différentes pour chaque CAG, avec trois concentrations différentes de B.M et trois débits d'écoulement, en variant à chaque fois l'un ou l'autre pour voir l'influence de ces paramètres sur le temps de percée.

Conclusion

Donc la durée de vie de la colonne dépend des paramètres de fonctionnement :

- elle diminue si le débit d'écoulement augmente ;
- elle augmente si la hauteur de lit augmente ;
- elle diminue si la concentration du bleu de méthylène augmente.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. F. Pankow, *Aquatic Chemistry Concepts*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan. (1991).
- [2] W. Stumm, *Chemistry of solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water interface in Natural Systems*, John Wiley & Sons, Inc, New York. (1992)
- [3] R. P. Daigle, D. Benett, Effluent chrome recovery at thru-blu, *J. Amer. Leather Chemists Assoc.*, 81, (1986) 305-311.
- [4] D. A. Boast, Large scale chrome recovery from chrome wash liquors, *J. Amer. Leather Chemists Assoc.*, 83, (1988) 17-23.
- [5] Laila B. Khalil, *Adsorption Sci. and Technol.*, Vol.17, No 9, (1999).
- [6] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [7] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. *Carbon* 23, 1 (1985) 19-24.
- [8] K. R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, *Water Sci. Technol.*, 36, 189. (1997).
- [9] P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue. E. S. Upatham, *Environ. Pollut.*, 125, (2003) 385–392.
- [10] C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Lourenco, H. M. Pin-heiro. W. Dele, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 1009. (1999).
- [11] R. S. Juang, F. C. Wu, R. L. Tseng, *Environ. Technol.*, 18, 525. (1997)
- [12] N. M. Mamdouh, M. S. El-Geundi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 50, 257. (1991).
- [13] G. McKay, J. F. Porter, G. R. Prasad, *Water Air Soil Pollut.*, 114(3–4), (1999) 423–438.
- [14] Pacault, A. *Les carbonnes* (Masson et Cie, Paris). (1965).
- [15] Bansal, R. C., Donnet, J.-B. & Stoeckli, F. *Active Carbon* (Marcel Dekker, New- York). (1988).
- [16] Flood, E. A. *The Solid-Gas Interface* (Marcel Dekker INC, New-York). (1967)
- [17] : L. Meljac, 2004, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbonnes activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne.
- [18] : J. Omlin, L. Chesaux, 2010, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole
- [19]. Bansal, R. C., Donnet, J. B. & Stoeckli, F. *Active Carbon* (Marcel Dekker, New York). (1988)

BIBLIOGRAPHIE

- [20] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation
- [21] N.BENDERDOUCHE. ACTIVATION D'UN PRECURSEUR NATUREL EN VUE DE L'ADSORPTION DE CUIVRE, NICKEL ET ACIDE ACETIQUE. Thèse doctorat. USTO Oran. (2004).
- [22] Brunauer, S., Emmett, P.H., et Teller, E, 1938, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J, Amer, Chem, Soc*, 60, 309-319.
- [23] Zawadzki, J, 1988, Chemistry and physics of carbon. Thrower PA, ed. Marcel Dekker New York, 21, 147.
- [24] Ishizaki, C., Marti, I, 1981, Surface oxide structures on a commercial activated carbon, *Carbon*, 19 (6), 409-412.
- [25] Papirer, E., Guyon, E., Perol, N, 1978, Contribution to the study of the surface groups on carbons—II: Spectroscopic methods, *Carbon*, 16 (2),133-140.
- [26] Driel, J.V, 1983, Activated carbon -a fascinating material. Capelle A, de Vooy F, eds. Amersfoort Norit.
- [27] Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L, Les charbons actifs dans le traitement des eaux, Presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté, 2007, Chapitre 7, p 279.
- [28] Boehm, H.P, 1966, Chemical Identification of Surface Groups, *Advances in Catalysis*. Eley, DD., Pines, H., Weisz, PB, eds. Academic Press, New York, 16,179-274.
- [29] Boehm, HP, 1966, Functional Groups on the Surfaces of Solids, *Angew, Chem*, 5, 533-544.
- [30] Boehm, H.P., Diehl, E., Heck, W, 1965, Proc. 2nd London Carbon & Graphite Conference
- [31] Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Moreno-Castilla, C, 2001, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J, Chem, Technol, Biotechnol*, 76 (12), 1209-1215.
- [32] Noh, J.S., Schwarz, J.A, 1989, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J, Colloid, Int, Sci*, 130 (1), 157-164.
- [33] L.NAIDJA, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, 2010, p 23.
- [34] I. BOUNOUR, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, 2009, p 3.

BIBLIOGRAPHIE

- [35] S. ARRIS, CHEBIRA, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008 p 26.
- [36] S.BENDOUCHE, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magistère, université M'Hamed Bougera Boumerdes, 2009, p 32.
- [37] C.AYRAL, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2009 p 42.
- [38] A.REFFAS, Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2010, p 48.
- [39] S.HADDOUM, S.SELATNIA, Biosorption du plomb sur une biomasse (*Pleurotus Mutilus*), mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique, 2005, p 28.
- [40] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu. Mise au point bibliographique : Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. Ann. 31, (1980) 413-427
- [41] A. BOUCIF, ALLAM, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, 2008, pp 13-14.
- [42] L. AMIROUCHE, OUTIOUA, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, 2011, p 20.
- [43] H. Freundlich, Uber die Adsorption in Losungen. Z. Physik. Chem., 57, (1907) 385-470.
- [44] A.C.D. Newman. The specific surface of soil determined by water sorption. J. Soil Sci. 34 (1983) 23-32.
- [45] G. Kahr. Water vapor adsorption on clays to deduce the surface area, Proc. 7th Euroclay Conf. Dresden (1991) 573-575.
- [46] G.G. Ristori, E. Sparvoli., L. Landi, C. Martelloni. Measurement of Specific Surface Areas of Soils by p-Nitr. (1989).
- [47] P.T. Hang, G.W. Brindley. Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). Clays and clay minerals, 18, (1970) 203-212

BIBLIOGRAPHIE

- [48] C. MANOLE CREANGĂ. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse Doctorat. L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE. (2007).
- [49] Pierre LE CLOIREC. Adsorption en traitement de l'air. Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement. (2000) G 1 770-7.
- [50] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [51] H. El BAKOURI. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). thèse Doctorale. Université ABDELMALEK ESSAADI-TANGER- (2006).
- [52] H.J. Van Deu Hul, J. Lyklema, Determination of specific surface areas of dispersed materials comparison of the negative adsorption method with some other methods. *J. Am. Chem. Soc.*, 90. (1968). 3010-3015,
- [53] Amleych, E. Srasra and A. Cheref, Adsorption of heavy metals by natural clays of Borj Chekir, SW of Tunis, INR ST; BP-95-Hammam- Lif 2050 Tunisie. 7-10J (EPCOWM 2002) p:533-546.
- [54] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and Pt. *J. Am. Chem. Soc.* 40. (1918)1361-1403,.
- [55] A. BELAYACHI; Traitement de charbon actifs par l'hydroxyde de potassium, la carbonate de potassium et l'acide sulfurique cas: Elimination du Nickel et du Bleu de Méthylène; These Magister. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. (2007).
- [56] Pierre MOUCHET Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes. *Tech. Ing.* 1170-9. (2000)
- [57] M. Minamisawa, H. Minamisawa, S. Yoshida, N. Takai, Adsorption of heavy metals on biomaterials, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 5606–5611.
- [58] J. Song et al. Adsorption characteristics of ethylene blue by peanut husk in batch and column modes, *Desalination* 265 (2011) 119–125
- [59] K.K. Krishnani, M.X. Xiaoguang, C. Christodoulatos, V.M. Boddu, Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 1222–1234.
- [60] A.B. Pérez Marín et al. Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies. *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 199–206
- [61] Michele Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University. F (2002).

BIBLIOGRAPHIE

- [62] H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok. Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons. *Angew. Chem. Int. Ed* 3, 669. (1966).
- [63] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, 62, 45–52. (2000).
- [64] fiche de données de sécurité Merck EUROBOB selon la directive européenne 19/155/CEE.
- [65] G.Charlot , dosages absorptions des éléments minéraux
- [66] Meenakshi Goyal□, Sukhmehar Singh and C.Roop. D. Bansal. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. *Journal of Carbon Science* Vol. 5, (2004).170-179.
- [67]M. Termoul. Préparation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption du bleu de méthylène, phenol et 4-chlorophénol. These magister .université de Mostaganem (2005).
- [68] G.S. Bohart,E.Q Adqms, Someaspects of the behaviour of charcoalwith respect to chlorine, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 523-544.
- [69] R.A. Hutchins, New method simplifies design of activated carbon systems, *Chem. Eng.* 80 (1973) 133-138.
- [70] G. KcKay, M.J. bino; Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water; *Environ. Pollt.* 66 (1990) 33-53.

ANNEXE

Tableau 12 : Détermination de la surface accessible

CAG issu des noyaux d'olive					
C_0 (mg/L)	f	abs	C_{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	$C_{eq}/(x/m)$
100	1	0,055	0,30	24,99	0,0121
125	1	0,074	0,41	31,23	0,0130
150	1	0,096	0,53	37,48	0,0141
175	1	0,104	0,57	43,72	0,0130
200	1	0,309	1,70	49,92	0,0340
225	1	0,608	3,34	56,10	0,0595
250	10	0,397	21,78	62,40	0,3490
300	10	0,479	26,28	74,88	0,3509
400	25	0,674	92,43	99,83	0,9259
500	50	0,789	216,40	124,80	1,7339
600	100	0,789	432,80	149,80	2,8892
700	100	0,917	503,02	174,77	2,8782
CAG commercial					
C_0 (mg/L)	f	abs	C_{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	$C_{eq}/(x/m)$
100	1	0,024	0,13	24,99	0,0053
125	1	0,023	0,13	31,24	0,0040
150	1	0,06	0,33	37,49	0,0088
175	1	0,052	0,29	43,74	0,0065
200	1	0,214	1,17	49,95	0,0235
225	1	0,569	3,12	56,11	0,0556
250	10	0,242	13,27	62,44	0,2126
300	10	0,349	19,14	74,91	0,2556
400	25	0,544	74,60	99,86	0,7470
500	50	0,571	156,61	124,86	1,2543
600	100	0,501	274,82	149,87	1,8337
700	100	0,783	429,51	174,80	2,4571

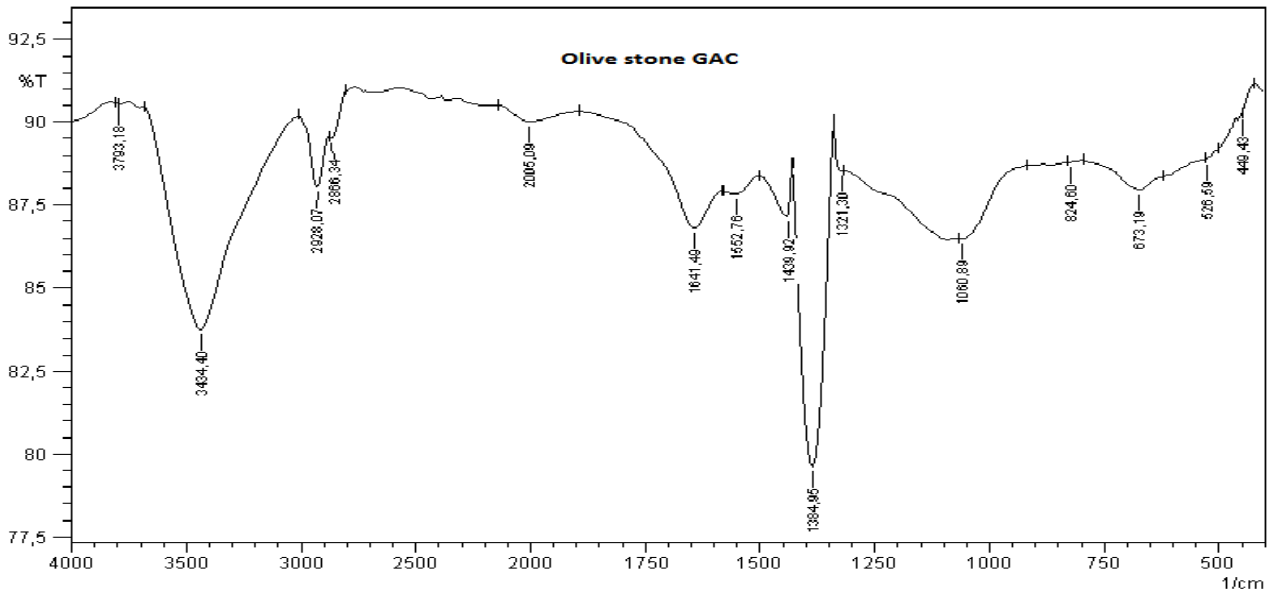


Figure 31 . Spectre IRTF du charbon actif de noyaux d'olive

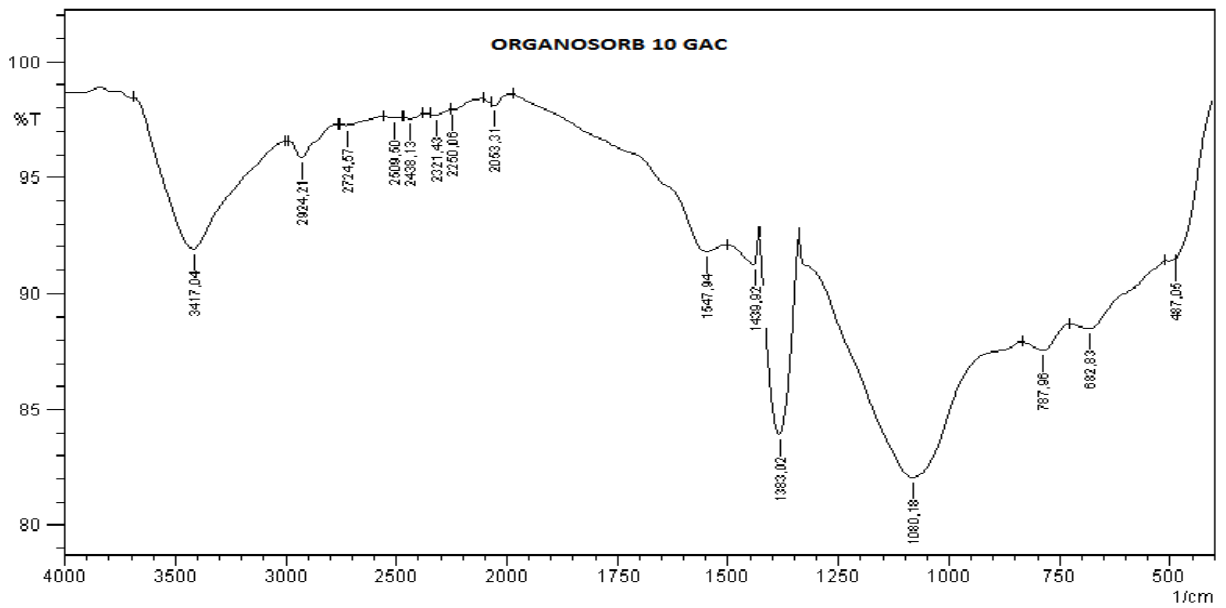


Figure 32 . Spectre IRTF du charbon actif commercial

Tableau 13 : Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

C (mg/L)	0	1	2	3	4	5
A	0	0,174	0,372	0,533	0,748	0,903

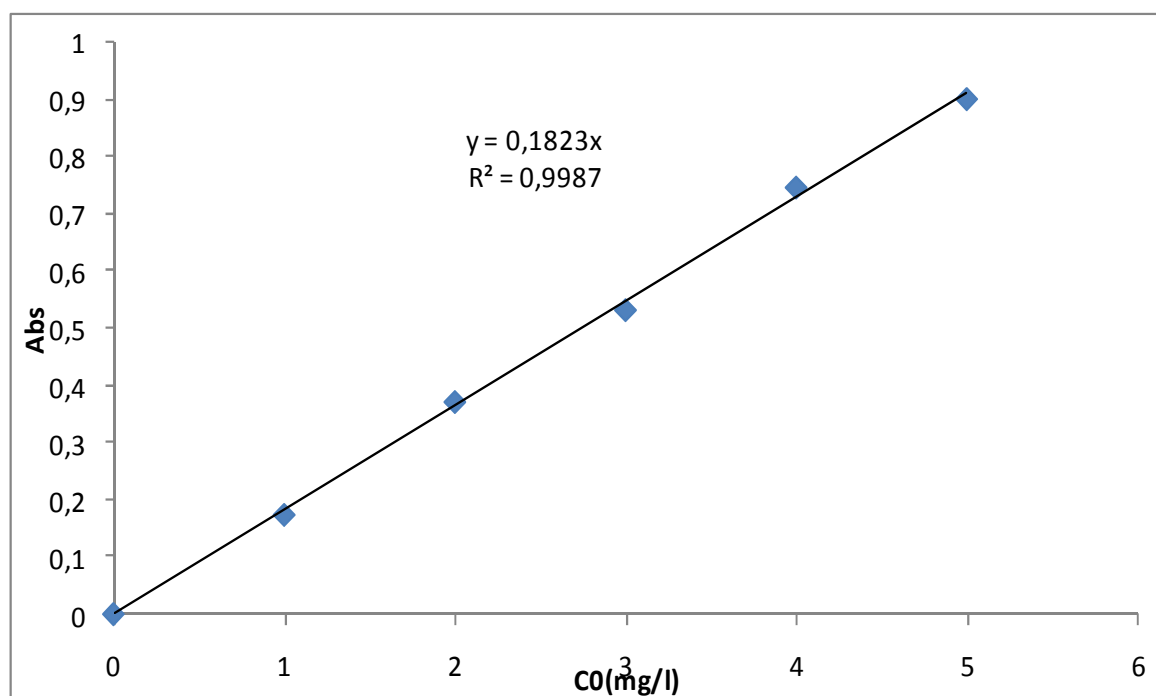
**Figure 33.** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Tableau 14 : Quantité adsorbée du bleu de méthylène sur le CAG noyaux d'olive et CAG commercial

CAG issu des noyaux d'olive							
C_0 (mg/L)	f	abs	C_{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	$C_{eq}/(x/m)$	$\log C_{eq}$	$\log(x/m)$
300	1	0,012	0,06582556	29,9988	0,00219427	-2,72	3,40
400	1	0,234	1,28359846	39,9766	0,03210875	0,25	3,69
500	1	0,521	2,85792649	49,9479	0,05721815	1,05	3,91
600	1	0,121	0,66374109	59,9879	0,01106458	-0,41	4,09
700	1	0,411	2,25452551	69,9589	0,03222643	0,81	4,25
800	1	0,813	4,45968184	79,9187	0,05580273	1,50	4,38
900	25	0,207	28,3872737	89,9793	0,31548671	3,35	4,50
1000	25	0,461	63,2199671	99,9539	0,63249125	4,15	4,60
1100	25	0,582	79,8134942	109,9418	0,72596132	4,38	4,70
1200	25	0,912	125,068568	119,9088	1,04303077	4,83	4,79
1300	50	0,798	218,869995	129,9202	1,68464946	5,39	4,87
1400	50	0,984	269,884805	139,9016	1,92910449	5,60	4,94
1500	100	0,842	461,876029	149,9158	3,08090294	6,14	5,01
1600	100	0,937	513,987932	159,9063	3,21430695	6,24	5,07
CAG commercial							
C_0 (mg/L)	f	abs	C_{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	$C_{eq}/(x/m)$	$\log C_{eq}$	$\log(x/m)$
300	1	0,013	0,1	30,00	0,002	-2,64	3,40
400	1	0,029	0,2	40,00	0,004	-1,84	3,69
500	1	0,014	0,1	50,00	0,002	-2,57	3,91
600	1	0,063	0,3	59,99	0,006	-1,06	4,09
700	1	0,014	0,1	70,00	0,001	-2,57	4,25
800	1	0,102	0,6	79,99	0,007	-0,58	4,38
900	25	0,121	16,6	89,99	0,184	2,81	4,50
1000	25	0,215	29,5	99,98	0,295	3,38	4,60
1100	25	0,234	32,1	109,98	0,292	3,47	4,70
1200	25	0,473	64,9	119,95	0,541	4,17	4,79
1300	25	0,938	128,6	129,91	0,990	4,86	4,87
1400	50	0,654	179,4	139,93	1,282	5,19	4,94
1500	50	0,811	222,4	149,92	1,484	5,40	5,01
1600	100	0,588	322,5	159,94	2,017	5,78	5,07
1700	100	0,953	522,8	169,90	3,077	6,26	5,14

Tableau 15 : CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 3$ ml/min

h = 2 cm					h = 3 cm					h = 4 cm				
t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0
0	1	0,004	0,02	0,00	0	1	0,011	0,06	0,00	0	1	0,002	0,01	0,00
15	1	0,303	1,66	0,02	15	1	0,026	0,14	0,00	15	1	0,005	0,03	0,00
30	1	0,754	4,14	0,04	30	1	0,087	0,48	0,00	30	1	0,005	0,03	0,00
45	10	0,168	9,22	0,09	45	1	0,112	0,61	0,01	45	1	0,009	0,05	0,00
60	10	0,347	19,03	0,19	60	1	0,215	1,18	0,01	60	1	0,011	0,06	0,00
75	10	0,605	33,19	0,33	75	1	0,302	1,66	0,02	75	1	0,015	0,08	0,00
90	10	0,865	47,45	0,47	90	1	0,439	2,41	0,02	90	1	0,017	0,09	0,00
105	25	0,491	67,33	0,67	105	1	0,604	3,31	0,03	105	1	0,029	0,16	0,00
120	25	0,655	89,82	0,90	120	1	0,787	4,32	0,04	120	1	0,041	0,22	0,00
135	25	0,765	104,91	1,05	135	10	0,104	5,70	0,06	135	1	0,059	0,32	0,00
150	25	0,801	109,85	1,10	150	10	0,157	8,61	0,09	150	1	0,093	0,51	0,01
165	25	0,808	110,81	1,11	165	10	0,228	12,51	0,13	165	1	0,117	0,64	0,01
180	25	0,811	111,22	1,11	180	10	0,393	21,56	0,22	180	1	0,189	1,04	0,01
195	25	0,812	111,35	1,11	195	10	0,619	33,96	0,34	195	1	0,223	1,22	0,01
210	25	0,812	111,35	0,00	210	10	0,843	46,24	0,46	210	1	0,312	1,71	0,02
225	25	0,812	111,35	1,11	225	25	0,461	63,22	0,63	225	1	0,403	2,21	0,02
240	25	0,812	111,35	1,11	240	25	0,559	76,66	0,77	240	1	0,504	2,76	0,03
255	25	0,812	111,35	1,11	255	25	0,676	92,70	0,93	255	1	0,601	3,30	0,03
270	25	0,812	111,35	1,11	270	25	0,745	102,17	1,02	270	1	0,765	4,20	0,04
285	25	0,812	111,35	1,11	285	25	0,789	108,20	1,08	285	10	0,112	6,14	0,06
300	25	0,812	111,35	1,11	300	25	0,812	111,35	1,11	300	10	0,223	12,23	0,12
/	/	/	/	/	315	25	0,812	111,35	1,11	315	10	0,401	22,00	0,22
/	/	/	/	/	330	25	0,812	111,35	1,11	330	10	0,625	34,28	0,34
/	/	/	/	/	345	25	0,812	111,35	1,11	345	10	0,905	49,64	0,50
/	/	/	/	/	360	25	0,812	111,35	1,11	360	25	0,467	64,04	0,64
/	/	/	/	/	375	25	0,812	111,35	1,11	375	25	0,587	80,50	0,80
/	/	/	/	/	390	25	0,812	111,35	1,11	390	25	0,689	94,49	0,94
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	405	25	0,767	105,18	1,05
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	420	25	0,801	109,85	1,10
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	435	25	0,813	111,49	1,11
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	450	25	0,813	111,49	1,11
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	465	25	0,813	111,49	1,11
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	480	25	0,813	111,49	1,11
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	495	25	0,813	111,49	1,11

Tableau 16 : CAG commercial avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 3$ mL/min

h = 2 cm					h = 3 cm					h = 4 cm				
t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0
0	1	0,14	0,77	0,01	0	1	0,006	0,03	0,00	0	1	0,001	0,01	0,00
15	1	0,461	2,53	0,03	15	1	0,013	0,07	0,00	15	1	0,002	0,01	0,00
30	1	0,833	4,57	0,05	30	1	0,022	0,12	0,00	30	1	0,008	0,04	0,00
45	10	0,151	8,28	0,08	45	1	0,062	0,34	0,00	45	1	0,009	0,05	0,00
60	10	0,304	16,68	0,17	60	1	0,129	0,71	0,01	60	1	0,016	0,09	0,00
75	10	0,613	33,63	0,34	75	1	0,209	1,15	0,01	75	1	0,023	0,13	0,00
90	10	0,985	54,03	0,54	90	1	0,306	1,68	0,02	90	1	0,054	0,30	0,00
105	25	0,591	81,05	0,81	105	1	0,457	2,51	0,03	105	1	0,071	0,39	0,00
120	25	0,689	94,49	0,94	120	1	0,608	3,34	0,03	120	1	0,089	0,49	0,00
135	25	0,721	98,88	0,99	135	1	0,722	3,96	0,04	135	1	0,096	0,53	0,01
150	25	0,729	99,97	1,00	150	1	0,902	4,95	0,05	150	1	0,102	0,56	0,01
165	25	0,729	99,97	1,00	165	10	0,109	5,98	0,06	165	1	0,124	0,68	0,01
180	25	0,729	99,97	1,00	180	10	0,196	10,75	0,11	180	1	0,155	0,85	0,01
195	25	0,729	99,97	1,00	195	10	0,383	21,01	0,21	195	1	0,187	1,03	0,01
210	25	0,729	99,97	1,00	210	10	0,609	33,41	0,33	210	1	0,206	1,13	0,01
225	25	0,729	99,97	1,00	225	10	0,843	46,24	0,46	225	1	0,229	1,26	0,01
240	25	0,729	99,97	1,00	240	25	0,457	62,67	0,63	240	1	0,288	1,58	0,02
255	25	0,729	99,97	1,00	255	25	0,567	77,76	0,78	255	1	0,311	1,71	0,02
270	25	0,729	99,97	1,00	270	25	0,676	92,70	0,93	270	1	0,465	2,55	0,03
285	25	0,729	99,97	1,00	285	25	0,723	99,15	0,99	285	1	0,525	2,88	0,03
300	25	0,729	99,97	1,00	300	25	0,729	99,97	1,00	300	1	0,707	3,88	0,04
/	/	/	/	/	315	25	0,729	99,97	1,00	315	1	0,925	5,07	0,05
/	/	/	/	/	330	25	0,729	99,97	1,00	330	10	0,156	8,56	0,09
/	/	/	/	/	345	25	0,729	99,97	1,00	345	10	0,309	16,95	0,17
/	/	/	/	/	360	25	0,729	99,97	1,00	360	10	0,511	28,03	0,28
/	/	/	/	/	375	25	0,729	99,97	1,00	375	10	0,755	41,42	0,41
/	/	/	/	/	390	25	0,729	99,97	1,00	390	10	0,987	54,14	0,54
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	405	25	0,497	68,16	0,68
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	420	25	0,617	84,61	0,85
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	435	25	0,692	94,90	0,95
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	450	25	0,723	99,15	0,99
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	465	25	0,729	99,97	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	480	25	0,729	99,97	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	495	25	0,729	99,97	1,00

Tableau 17 : CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 4$ mL/min

h = 2 cm					h = 3 cm					h = 4 cm				
t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0
0	1	0,368	2,02	0,02	0	1	0,011	0,06	0,00	0	1	0,002	0,01	0,00
15	1	0,526	2,89	0,03	15	1	0,189	1,04	0,01	15	1	0,009	0,05	0,00
30	10	0,112	6,14	0,06	30	1	0,211	1,16	0,01	30	1	0,012	0,07	0,00
45	10	0,361	19,80	0,20	45	1	0,376	2,06	0,02	45	1	0,024	0,13	0,00
60	10	0,705	38,67	0,39	60	1	0,552	3,03	0,03	60	1	0,032	0,18	0,00
75	25	0,431	59,11	0,59	75	1	0,607	3,33	0,03	75	1	0,043	0,24	0,00
90	25	0,597	81,87	0,82	90	1	0,667	3,66	0,04	90	1	0,092	0,50	0,01
105	25	0,705	96,68	0,97	105	1	0,901	4,94	0,05	105	1	0,129	0,71	0,01
120	25	0,729	99,97	1,00	120	10	0,191	10,48	0,10	120	1	0,134	0,74	0,01
135	25	0,729	99,97	1,00	135	10	0,366	20,08	0,20	135	1	0,156	0,86	0,01
150	25	0,729	99,97	1,00	150	10	0,595	32,64	0,33	150	1	0,296	1,62	0,02
165	25	0,729	99,97	1,00	165	10	0,891	48,88	0,49	165	1	0,331	1,82	0,02
180	25	0,729	99,97	1,00	180	25	0,493	67,61	0,68	180	1	0,415	2,28	0,02
195	25	0,729	99,97	1,00	195	25	0,667	91,47	0,91	195	1	0,581	3,19	0,03
210	25	0,729	99,97	1,00	210	25	0,719	98,60	0,99	210	1	0,898	4,93	0,05
225	25	0,729	99,97	1,00	225	25	0,729	99,97	1,00	225	10	0,145	7,95	0,08
240	25	0,729	99,97	1,00	240	25	0,729	99,97	1,00	240	10	0,229	12,56	0,13
255	25	0,729	99,97	1,00	255	25	0,729	99,97	1,00	255	10	0,416	22,82	0,23
/	/	/	/	/	270	25	0,729	99,97	1,00	270	10	0,634	34,78	0,35
/	/	/	/	/	285	25	0,729	99,97	1,00	285	10	0,894	49,04	0,49
/	/	/	/	/	300	25	0,729	99,97	1,00	300	25	0,471	64,59	0,65
/	/	/	/	/	315	25	0,729	99,97	1,00	315	25	0,61	83,65	0,84
/	/	/	/	/	330	25	0,729	99,97	1,00	330	25	0,708	97,09	0,97
/	/	/	/	/	345	25	0,729	99,97	1,00	345	25	0,729	99,97	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	360	25	0,729	99,97	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	375	25	0,729	99,97	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	390	25	0,729	99,97	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	405	25	0,729	99,97	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	420	25	0,729	99,97	1,00

Tableau 18 : CAG commercial avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 4$ mL/min

h = 2 cm					h = 3 cm					h = 4 cm				
t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0
0	1	0,126	0,69	0,01	0	1	0,001	0,01	0,00	0	1	0,006	0,03	0,00
15	1	0,491	2,69	0,03	15	1	0,014	0,08	0,00	15	1	0,019	0,10	0,00
30	10	0,132	7,24	0,07	30	1	0,108	0,59	0,01	30	1	0,024	0,13	0,00
45	10	0,289	15,85	0,16	45	1	0,253	1,39	0,01	45	1	0,007	0,04	0,00
60	10	0,605	33,19	0,33	60	1	0,351	1,93	0,02	60	1	0,081	0,44	0,00
75	25	0,479	65,69	0,66	75	1	0,513	2,81	0,03	75	1	0,102	0,56	0,01
90	25	0,656	89,96	0,90	90	1	0,687	3,77	0,04	90	1	0,127	0,70	0,01
105	25	0,71	97,37	0,97	105	1	0,894	4,90	0,05	105	1	0,141	0,77	0,01
120	25	0,729	99,97	1,00	120	10	0,123	6,75	0,07	120	1	0,179	0,98	0,01
135	25	0,729	99,97	1,00	135	10	0,168	9,22	0,09	135	1	0,184	1,01	0,01
150	25	0,729	99,97	1,00	150	10	0,303	16,62	0,17	150	1	0,217	1,19	0,01
165	25	0,729	99,97	1,00	165	10	0,511	28,03	0,28	165	1	0,288	1,58	0,02
180	25	0,729	99,97	1,00	180	10	0,918	50,36	0,50	180	1	0,356	1,95	0,02
195	25	0,729	99,97	1,00	195	25	0,543	74,47	0,74	195	1	0,405	2,22	0,02
210	25	0,729	99,97	1,00	210	25	0,661	90,65	0,91	210	1	0,561	3,08	0,03
225	25	0,729	99,97	1,00	225	25	0,717	98,33	0,98	225	1	0,716	3,93	0,04
240	25	0,729	99,97	1,00	240	25	0,728	99,84	1,00	240	10	0,105	5,76	0,06
255	25	0,729	99,97	1,00	255	25	0,728	99,84	1,00	255	10	0,161	8,83	0,09
/	/	/	/	/	270	25	0,728	99,84	1,00	270	10	0,238	13,06	0,13
/	/	/	/	/	285	25	0,728	99,84	1,00	285	10	0,416	22,82	0,23
/	/	/	/	/	300	25	0,728	99,84	1,00	300	10	0,655	35,93	0,36
/	/	/	/	/	315	25	0,728	99,84	1,00	315	10	0,911	49,97	0,50
/	/	/	/	/	330	25	0,728	99,84	1,00	330	25	0,468	64,18	0,64
/	/	/	/	/	345	25	0,728	99,84	1,00	345	25	0,607	83,24	0,83
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	360	25	0,697	95,58	0,96
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	375	25	0,718	98,46	0,98
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	390	25	0,729	99,97	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	405	25	0,729	99,97	1,00

Tableau 19 : pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 5$ mL/min

h = 2 cm					h = 3 cm					h = 4 cm				
t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0
0	1	0,523	2,87	0,03	0	1	0,025	0,14	0,00	0	1	0,001	0,01	0,00
15	1	0,907	4,98	0,05	15	1	0,108	0,59	0,01	15	1	0,002	0,01	0,00
30	10	0,301	16,51	0,17	30	1	0,227	1,25	0,01	30	1	0,013	0,07	0,00
45	10	0,611	33,52	0,34	45	1	0,407	2,23	0,02	45	1	0,021	0,12	0,00
60	25	0,448	61,44	0,61	60	1	0,613	3,36	0,03	60	1	0,048	0,26	0,00
75	25	0,642	88,04	0,88	75	1	0,903	4,95	0,05	75	1	0,064	0,35	0,00
90	25	0,72	98,74	0,99	90	10	0,202	11,08	0,11	90	1	0,088	0,48	0,00
105	25	0,729	99,97	1,00	105	10	0,389	21,34	0,21	105	1	0,119	0,65	0,01
120	25	0,729	99,97	1,00	120	10	0,754	41,36	0,41	120	1	0,232	1,27	0,01
135	25	0,729	99,97	1,00	135	25	0,467	64,04	0,64	135	1	0,387	2,12	0,02
150	25	0,729	99,97	1,00	150	25	0,660	90,51	0,91	150	1	0,574	3,15	0,03
165	25	0,729	99,97	1,00	165	25	0,721	98,88	0,99	165	10	0,109	5,98	0,06
180	25	0,729	99,97	1,00	180	25	0,729	99,97	1,00	180	10	0,204	11,19	0,11
195	25	0,729	99,97	1,00	195	25	0,729	99,97	1,00	195	10	0,352	19,31	0,19
210	25	0,729	99,97	1,00	210	25	0,729	99,97	1,00	210	10	0,571	31,32	0,31
/	/	/	/	/	225	25	0,729	99,97	1,00	225	10	0,916	50,25	0,50
/	/	/	/	/	240	25	0,729	99,97	1,00	240	25	0,511	70,08	0,70
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	255	25	0,657	90,10	0,90
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	270	25	0,717	98,33	0,98
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	285	25	0,728	99,84	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	300	25	0,728	99,84	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	315	25	0,728	99,84	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	330	25	0,728	99,84	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	345	25	0,812	99,75	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	360	25	0,812	99,75	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	375	25	0,812	99,75	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	390	25	0,812	99,75	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	405	25	0,812	99,75	1,00

Tableau 20 : pour le CAG commercial avec $C_0 = 100$ mg/L et $Q = 5$ mL/min

h = 2 cm					h = 3 cm					h = 4 cm				
t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0
0	1	0,367	2,01	0,02	0	1	0,072	0,39	0,00	0	1	0,008	0,04	0,00
15	10	0,165	9,05	0,09	15	1	0,153	0,84	0,01	15	1	0,022	0,12	0,00
30	10	0,369	20,24	0,20	30	1	0,235	1,29	0,01	30	1	0,084	0,46	0,00
45	10	0,891	48,88	0,49	45	1	0,408	2,24	0,02	45	1	0,117	0,64	0,01
60	25	0,589	80,77	0,81	60	1	0,509	2,79	0,03	60	1	0,151	0,83	0,01
75	25	0,702	96,27	0,96	75	1	0,698	3,83	0,04	75	1	0,194	1,06	0,01
90	25	0,726	99,56	1,00	90	10	0,109	5,98	0,06	90	1	0,234	1,28	0,01
105	25	0,729	99,97	1,00	105	10	0,202	11,08	0,11	105	1	0,289	1,59	0,02
120	25	0,729	99,97	1,00	120	10	0,389	21,34	0,21	120	1	0,361	1,98	0,02
135	25	0,729	99,97	1,00	135	10	0,761	41,74	0,42	135	1	0,424	2,33	0,02
150	25	0,729	99,97	1,00	150	25	0,504	69,12	0,69	150	1	0,574	3,15	0,03
165	25	0,729	99,97	1,00	165	25	0,678	92,98	0,93	165	1	0,721	3,96	0,04
180	25	0,729	99,97	1,00	180	25	0,729	99,97	1,00	180	10	0,104	5,70	0,06
195	25	0,729	99,97	1,00	195	25	0,729	99,97	1,00	195	10	0,174	9,54	0,10
210	25	0,729	99,97	1,00	210	25	0,729	99,97	1,00	210	10	0,329	18,05	0,18
/	/	/	/	/	225	25	0,729	99,97	1,00	225	10	0,571	31,32	0,31
/	/	/	/	/	240	25	0,729	99,97	1,00	240	10	0,916	50,25	0,50
/	/	/	/	/	255	25	0,729	99,97	1,00	255	25	0,511	70,08	0,70
/	/	/	/	/	270	25	0,729	99,97	1,00	270	25	0,657	90,10	0,90
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	285	25	0,721	98,88	0,99
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	300	25	0,728	99,84	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	315	25	0,728	99,84	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	330	25	0,728	99,84	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	345	25	0,728	99,84	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	360	25	0,728	99,84	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	375	25	0,728	99,84	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	390	25	0,728	99,84	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	405	25	0,728	99,84	1,00

Tableau 21 : pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 150$ mg/L et $Q = 3$ mL/min

h = 2 cm					h = 3 cm					h = 4 cm				
t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0
0	1	0,184	1,01	0,01	0	1	0,014	0,08	0,00	0	1	0,014	0,08	0,00
15	1	0,991	4,87	0,03	15	1	0,101	0,55	0,00	15	1	0,101	0,55	0,00
30	10	0,228	11,20	0,07	30	1	0,212	1,16	0,01	30	1	0,212	1,16	0,01
45	10	0,516	25,36	0,17	45	1	0,394	2,16	0,01	45	1	0,394	2,16	0,01
60	10	0,974	47,86	0,32	60	1	0,705	3,87	0,03	60	1	0,705	3,87	0,03
75	25	0,582	71,50	0,48	75	1	0,973	5,34	0,04	75	1	0,973	5,34	0,04
90	25	0,852	104,67	0,70	90	10	0,163	8,94	0,06	90	10	0,163	8,94	0,06
105	50	0,532	130,71	0,87	105	10	0,334	18,32	0,12	105	10	0,334	18,32	0,12
120	50	0,584	143,49	0,96	120	10	0,563	30,88	0,21	120	10	0,563	30,88	0,21
135	50	0,606	148,89	0,99	135	10	0,841	46,13	0,31	135	10	0,841	46,13	0,31
150	50	0,61	149,88	1,00	150	25	0,515	70,63	0,47	150	25	0,515	70,63	0,47
165	50	0,61	149,88	1,00	165	25	0,721	98,88	0,66	165	25	0,721	98,88	0,66
180	50	0,61	149,88	1,00	180	25	0,915	125,48	0,84	180	25	0,915	125,48	0,84
195	50	0,61	149,88	1,00	195	50	0,531	145,64	0,97	195	50	0,531	145,64	0,97
210	50	0,61	149,88	1,00	210	50	0,545	149,48	1,00	210	50	0,545	149,48	1,00
225	50	0,61	149,88	1,00	225	50	0,545	149,48	1,00	225	50	0,545	149,48	1,00
240	50	0,61	149,88	1,00	240	50	0,545	149,48	1,00	240	50	0,545	149,48	1,00
255	50	0,61	149,88	1,00	255	50	0,545	149,48	1,00	255	50	0,545	149,48	1,00
/	/	/	/	/	270	50	0,545	149,48	1,00	270	50	0,545	149,48	1,00
/	/	/	/	/	285	50	0,545	149,48	1,00	285	50	0,545	149,48	1,00
/	/	/	/	/	300	50	0,545	149,48	1,00	300	50	0,545	149,48	1,00
/	/	/	/	/	315	50	0,545	149,48	1,00	315	50	0,545	149,48	1,00
/	/	/	/	/	330	50	0,545	149,48	1,00	330	50	0,545	149,48	1,00

Tableau 22 : pour le CAG commercial avec $C_0 = 150$ mg/L et $Q = 3$ mL/min

h = 2 cm					h = 3 cm					h = 4 cm				
t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0
0	1	0,308	1,69	0,01	0	1	0,043	0,24	0,00	0	1	0,009	0,05	0,00
15	1	0,601	3,30	0,02	15	1	0,103	0,57	0,00	15	1	0,013	0,07	0,00
30	10	0,153	8,39	0,06	30	1	0,252	1,38	0,01	30	1	0,031	0,17	0,00
45	10	0,407	22,33	0,15	45	1	0,503	2,76	0,02	45	1	0,044	0,24	0,00
60	10	0,811	44,49	0,30	60	1	0,735	4,03	0,03	60	1	0,069	0,38	0,00
75	25	0,542	74,33	0,50	75	1	0,921	5,05	0,03	75	1	0,086	0,47	0,00
90	25	0,852	116,84	0,78	90	10	0,107	5,87	0,04	90	1	0,096	0,53	0,00
105	50	0,532	145,91	0,97	105	10	0,131	7,19	0,05	105	1	0,118	0,65	0,00
120	50	0,546	149,75	1,00	120	10	0,165	9,05	0,06	120	1	0,152	0,83	0,01
135	50	0,546	149,75	1,00	135	10	0,287	15,74	0,10	135	1	0,182	1,00	0,01
150	50	0,546	149,75	1,00	150	10	0,509	27,92	0,19	150	1	0,239	1,31	0,01
165	50	0,546	149,75	1,00	165	10	0,865	47,45	0,32	165	1	0,552	3,03	0,02
180	50	0,546	149,75	1,00	180	25	0,505	69,25	0,46	180	1	0,733	4,02	0,03
195	50	0,546	149,75	1,00	195	25	0,711	97,50	0,65	195	1	0,812	4,45	0,03
210	50	0,546	149,75	1,00	210	25	0,915	125,48	0,84	210	10	0,102	5,60	0,04
225	50	0,546	149,75	1,00	225	50	0,529	145,09	0,97	225	10	0,152	8,34	0,06
240	50	0,546	149,75	1,00	240	50	0,544	149,20	0,99	240	25	0,122	16,73	0,11
255	50	0,546	149,75	1,00	255	50	0,545	149,48	1,00	255	25	0,202	27,70	0,18
/	/	/	/	/	270	50	0,545	149,48	1,00	270	25	0,312	42,79	0,29
/	/	/	/	/	285	50	0,545	149,48	1,00	285	25	0,429	58,83	0,39
/	/	/	/	/	300	50	0,545	149,48	1,00	300	25	0,559	76,66	0,51
/	/	/	/	/	315	50	0,545	149,48	1,00	315	25	0,722	99,01	0,66
/	/	/	/	/	330	50	0,545	149,48	1,00	330	25	0,892	122,33	0,82
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	345	50	0,519	142,35	0,95
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	360	50	0,545	149,48	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	375	50	0,545	149,48	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	390	50	0,545	149,48	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	405	50	0,545	149,48	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	420	50	0,545	149,48	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	435	50	0,545	149,48	1,00

Tableau 23 : pour le CAG issu des noyaux d'olive avec $C_0 = 200$ mg/L et $Q = 3$ mL/min

h = 2 cm					h = 3 cm					h = 4 cm				
t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0
0	1	0,985	5,40	0,03	0	1	0,097	0,53	0,00	0	1	0,018	0,10	0,00
15	10	0,373	20,46	0,10	15	1	0,332	1,82	0,01	15	1	0,040	0,22	0,00
30	10	0,764	41,91	0,21	30	1	0,704	3,86	0,02	30	1	0,129	0,71	0,00
45	25	0,564	77,35	0,39	45	10	0,117	6,42	0,03	45	1	0,246	1,35	0,01
60	25	0,879	120,54	0,60	60	10	0,197	10,81	0,05	60	1	0,337	1,85	0,01
75	50	0,568	155,79	0,78	75	10	0,301	16,51	0,08	75	1	0,496	2,72	0,01
90	50	0,681	186,78	0,93	90	10	0,491	26,93	0,13	90	1	0,628	3,44	0,02
105	50	0,724	198,57	0,99	105	10	0,898	49,26	0,25	105	1	0,788	4,32	0,02
120	50	0,729	199,95	1,00	120	25	0,583	79,95	0,40	120	10	0,101	5,54	0,03
135	50	0,729	199,95	1,00	135	25	0,869	119,17	0,60	135	10	0,188	10,31	0,05
150	50	0,729	199,95	1,00	150	50	0,572	156,88	0,78	150	10	0,301	16,51	0,08
165	50	0,729	199,95	1,00	165	50	0,701	192,27	0,96	165	10	0,574	31,49	0,16
180	50	0,729	199,95	1,00	180	50	0,728	199,67	1,00	180	10	0,987	54,14	0,27
/	/	/	/	/	195	50	0,728	199,67	1,00	195	25	0,553	75,84	0,38
					210	50	0,728	199,67	1,00	210	25	0,738	101,21	0,51
/	/	/	/	/	225	50	0,728	199,67	1,00	225	25	0,942	129,18	0,65
					240	50	0,728	199,67	1,00	240	50	0,585	160,45	0,80
/	/	/	/	/	255	50	0,728	199,67	1,00	255	50	0,674	184,86	0,92
/	/	/	/	/	270	50	0,728	199,67	1,00	270	50	0,721	197,75	0,99
/	/	/	/	/	285	50	0,728	199,67	1,00	285	50	0,729	199,95	1,00
					/	/	/	/	/	300	50	0,729	199,95	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	315	50	0,729	199,95	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	330	50	0,729	199,95	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	345	50	0,729	199,95	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	360	50	0,729	199,95	1,00
/	/	/	/	/						375	50	0,729	199,95	1,00

Tableau 24 : pour le CAG commercial avec $C_0 = 200$ mg/L et $Q = 3$ mL/min

h = 2 cm					h = 3 cm					h = 4 cm				
t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0	t (min)	f	abs	C (mg/L)	C_t/C_0
0	1	0,876	4,81	0,02	0	1	0,015	0,08	0,00	0	1	0,002	0,01	0,00
15	10	0,155	8,50	0,04	15	1	0,245	1,34	0,01	15	1	0,001	0,01	0,00
30	10	0,389	21,34	0,11	30	1	0,492	2,70	0,01	30	1	0,002	0,01	0,00
45	10	0,808	44,32	0,22	45	1	0,819	4,49	0,02	45	1	0,003	0,02	0,00
60	25	0,573	78,58	0,39	60	10	0,126	6,91	0,03	60	1	0,021	0,12	0,00
75	25	0,901	123,56	0,62	75	10	0,198	10,86	0,05	75	1	0,051	0,28	0,00
90	50	0,659	180,75	0,90	90	25	0,156	21,39	0,11	90	1	0,173	0,95	0,00
105	50	0,713	195,56	0,98	105	25	0,303	41,55	0,21	105	1	0,481	2,64	0,01
120	50	0,729	199,95	1,00	120	25	0,452	61,99	0,31	120	1	0,81	0,00	0,00
135	50	0,729	199,95	1,00	135	25	0,649	89,00	0,45	135	10	0,101	5,54	0,03
150	50	0,729	199,95	1,00	150	25	0,912	125,07	0,63	150	10	0,115	6,31	0,03
165	50	0,729	199,95	1,00	165	50	0,609	167,03	0,84	165	10	0,189	10,37	0,05
180	50	0,729	199,95	1,00	180	50	0,713	195,56	0,98	180	10	0,452	24,79	0,12
/	/	/	/	/	195	50	0,728	199,67	1,00	195	10	0,907	49,75	0,25
/	/	/	/	/	210	50	0,728	199,67	1,00	210	25	0,553	75,84	0,38
/	/	/	/	/	225	50	0,728	199,67	1,00	225	25	0,738	101,21	0,51
/	/	/	/	/	240	50	0,728	199,67	1,00	240	25	0,962	131,93	0,66
/	/	/	/	/	255	50	0,728	199,67	1,00	255	50	0,585	160,45	0,80
/	/	/	/	/	270	50	0,728	199,67	1,00	270	50	0,684	187,60	0,94
/	/	/	/	/	285	50	0,728	199,67	1,00	285	50	0,729	199,95	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	300	50	0,729	199,95	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	315	50	0,729	199,95	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	330	50	0,729	199,95	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	345	50	0,729	199,95	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	360	50	0,729	199,95	1,00
/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	375	50	0,729	199,95	1,00