الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
el Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie

N° d'ordre : M2 ...../GP/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE

MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Contribution à l'étude de la performance d'un filtre carboné

Présenté par :

1. ***BENMEHIDIAbrar***
2. ***BENHAOUAChaimaâ***

Soutenu le 18/06/2020 devant le jury composé de

Président : Pr. BESTANI Benaouda	Université Abdelhamid Ibn BadisMostaganem
Encadrante : Dr. KIES Fatima	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Examinateur Dr. BENZEKRI Benallou	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Invité : Pr. BENDERDOUCHE Nouredine	Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

Année Universitaire : 2019-2020

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, d'amour et de reconnaissance :

A mes chers parents, ma mère Aicha, et mon père Abdallah pour leur patience, leur amour, leur soutien,

A mon frère Mohamed pour ces encouragements,

A mes chers grands parents,

A mes oncles et mes tantes,

A mes cousins et mes cousines,

A toute ma famille paternelle BENMEHIDI, et ma famille maternelle RAHMANI,

A mes sœurs Chaimaa et Hadria qui ont partagé avec moi les bons et les durs moments,

Et à toute la promotion de Génie des Matériaux 2020.

A ceux que j'aime et surtout qui m'aiment.

Abrar

Dédicaces

Louange à Dieu Le tout Puissant

Je dédie le fruit de mon modeste travail :

A ma très chère mère Hasnia, symbole d'amour et d'affection,

A mon père Djilali. Qu'il trouve ici le fruit de son sacrifice et son encouragement,

A ma sœur Hanan et son mari Mustapha.

A mes chers frères Omar et sa femme Assia, Mourad, Khaled, et Aziz,

A mes neveux Amel, Abdesamad, Hanaa, Mohamed,

A toute ma famille,

A mes chères amies et sœurs Abrar et Hadria,

A tout(e)s mes ami(e)s particulièrement, mes collègues de la spécialité Génie des Matériaux,

A tous ceux qui me sont chers.

Chaimaa

Remerciements

Avant toute chose, nous remercions Dieu Le tout Puissant, pour le courage et la force qu'Il nous a donnés pour mener ce travail jusqu'à la fin.

Nos remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à nos parents qui ont joué évidemment un très grand rôle dans la réalisation de ce mémoire. Ils nous ont donné un environnement idéal depuis notre enfance et nous ont enseigné les valeurs d'humilité et d'honnêteté avec lesquels nous avons essayé d'aborder notre travail scientifique.

Nous tenons à remercier vivement notre Directrice de mémoire de fin d'études, Dr. KIES Fatima d'avoir accepté de nous encadrer. Nous la remercions vivement pour ses précieux conseils, sa disponibilité, et son aide durant toute la période du travail ainsi pour le temps précieux qu'elle a bien voulu nous consacrer et sans elle ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Nous tenons à remercier particulièrement Pr. BENDERDOUCHE Nouredine pour ses orientations et conseils.

Nos vifs remerciements s'adressent au Pr BESTANI Benaouda pour avoir bien voulu présider ce jury ainsi qu'au Dr. BENZEKRI BENALLOU Mokhtar pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Nos vifs remerciements à tous les enseignants du département de Génie de Procédés.

Nous remercions également tous les doctorants du laboratoire pour leurs conseils et gentillesses.

Nous remercions spécialement nos amis et collègues pour la bonne ambiance, qui a régné au sein de la faculté.

Enfin, nous remercions tout particulièrement ceux que nous avons oubliés, en les priant de bien vouloir nous excuser et tous ceux qui ont participé de loin ou de près à réaliser ce modeste travail.

Résumé

Ce travail a consisté à contribuer à étudier la performance d'un charbon actif en vue de son utilisation potentielle comme filtre carboné pour aquarium, le rôle de ce filtre est d'éliminer les matières organiques, donc pour cette étude nous avons étudié l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon activé granulé.

Les essais d'adsorption, effectués en régime discontinu, dans des expérimentations en batch, ont montré que l'état d'équilibre est atteint après deux heures (2 h). Dans tous les cas, le procédé se fait avec une agitation par l'air pour mieux simuler les conditions existant dans un aquarium.

La modélisation des résultats de l'isotherme d'adsorption a été réalisée selon deux modèles différents qui sont « *Langmuir* et *Freundlich* ».

Une relation entre la demande chimique en oxygène et la concentration en bleu de méthylène est déterminée à partir des données de la littérature afin de connaître son abattement de la demande chimique en oxygène par le charbon actif étudié.

Mots-clés : *filtre carboné, charbon actif,* adsorption*, Matière organique, DCO, Bleu du Méthylène.*

Abstract

This work consisted of studying the performance of a carbon filter, the role of this filter is to eliminate organic matter, so for this study, we studied the adsorption of methylene blue on granulated activated carbon.

Adsorption tests, carried out in batch conditions, have shown that the equilibrium state is reached within two hours (2 h). In all cases, the process is done with air agitation to better simulate the existing conditions of an aquarium.

The modeling of the results of the adsorption isotherm was carriedusing the well-known *Langmuir* and *Freundlich* models.

A relationship between the chemical oxygen demand and the methylene blue concentration is determined from data in the literature to know its reduction in the chemical oxygen demand by the activated carbon studied.

Keywords*: carbon filter, activated carbon, adsorption, Organic matter, COD, Methylene Blue.*

ملخص

يتألف هذا العمل من المساعدة في دراسة أداء الكربون المنشط بهدف استخدامه المحتمل كمرشح كربون لأحواض السمك ، فإن دور هذا المرشح هو القضاء على المواد العضوية ، لذلك قمنا بدراسة الامتزاز أزرق الميثيلين على الكربون المنشط المحبب.

أظهرت اختبارات الامتزاز ، التي أجريت في وضع الدفعة ، في التجارب المجمعة ، أنه تم الوصول إلى حالة التوازن بعد ساعتين (ساعتان). في جميع الحالات ، تتم العملية بتحريض الهواء لمحاكاة الظروف الحالية لحوض السمك بشكل أفضل.

يتم تحديد العلاقة بين الطلب على الأكسجين الكيميائي وتركيز الميثيلين الأزرق من البيانات الواردة في الأدبيات .لمعرفة انخفاضه في الطلب على الأكسجين الكيميائي بواسطة الكربون النشط الذي تمت دراسته.

الكلمات المفتاحية : فلتر الكربون ، الكربون المنشط ، الامتزاز ، المواد العضوية ، الطلب على الاكسجين الكيميائي ، ازرق الميثيلين.

Liste des figures

Figure 1. Structure du mémoire de fin d'études 3

Figure 2. Structure chimique du bleu de méthylène 5

Figure 3. Structure du charbon actif 6

Figure 4. Représentation schématique de la texture poreuse d'un charbon actif 7

Figure 5. Charbon actif en poudre (CAP**)** 9

Figure 6. Charbon actif en granulé (CAG) 9

Figure 7. Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif 11

Figure 8. Synthèse des techniques de régénération du charbon actif 14

Figure 9. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon 18

Figure 10. Isothermes d'adsorption en phase liquide 22

Figure 11. Modèle d'adsorption en monocouche 25

Figure 12. Modèle d'adsorption en multicouche 27

Figure 13. Schéma du mécanisme de transport d'une molécule d'adsorbat au sein d'une particule du charbon actif : 1- diffusion externe ; 2- diffusion intra particulaire (dans les pores) ; 3- réaction de surface 27

Figure 14. Schéma d'un spectrophotomètre 32

Figure 15. Spectrophotomètre de laboratoire 33

Figure 16. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène λmax =665 nm 34

Figure 17. Effet du temps sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par le charbon actif 36

Figure 18. Montage expérimental d'adsorption de BM sur CAG 37

Figure 19. Filtration d'une suspension 37

Figure 20. Isotherme d'adsorption du BM par le charbon actif granulé commercial. Application du model du modèle de Langmuir non linéaire 39

Figure 21. Isotherme d'adsorption du BM par le charbon actif granulé commercial. Application du modèle de Langmuir linéarisé (Ce/x/m = f (Ce) 40

Figure 22. Isotherme d'adsorption du BM par le charbon actif granulé commercial. Application du modèle de Langmuir linéarisé (1/x/m = f (1/Ce)..... 41

Figure 23. Isotherme d'adsorption du BM par le charbon actif granulé commercial. Application du modèle de Freundlich non linéaire 42

Figure 24. La relation entre DCO et la concentration de BM 45

Liste des tableaux

Tableau 1. Relation entre la surface spécifique et la porosité 7

Tableau 2. Avantages et inconvénients du charbon actif en grains et en poudre 10

Tableau 3. Utilisation de différentes formes de charbon actif 13

Tableau 4. Etablissement de la courbe d'étalonnage du BM 34

Tableau 5. Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.G. 35

Tableau 6. Valeurs d'adsorption du bleu de Méthylène sur le charbon actif granulé commercial 38

Tableau 7. Constantes de Langmuir obtenues des modèles linéarisés et non linéaire pour l'adsorption du BM par le CAG commercial 41

Tableau 8. Correspondance entre la concentration en BM et la DCO 44

Tableau 9. DCO théorique en fonction de la concentration en BM 46

Liste des abréviations et symboles

MO : Matière Organique

DCO : Demande Chimique en Oxygène

CA : Charbon Actif

CAP : Charbon Actif en Poudre

CAG : Charbon Actif en Grain

BM : Bleu de Méthylène

UV-Vis : Ultraviolet Visible

C : Concentration

MES : Matières En Suspension

$S_{mi:}$ Surface microporeuse

S_e : Surface externe

λ_{max}: Longueur d'onde maximale

R^2 : Coefficient de régression

Abs : Absorbance

Table des matières

Remerciements
Résumé
Abstract
ملخص
Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des abréviations et symboles
1 **Introduction générale** 1
2 **Polluants et Charbon actif** 4
2.1 Pollution d'eau 4
2.1.1 Pollution chimique 4
2.1.2 Matière organique dissoute 4
2.2 Colorants 5
2.2.1 Généralités sur les colorants 5
2.2.2 Colorants basiques ou cationiques 5
2.2.2.1 Bleu de méthylène (BM) 5
2.3 Charbon actif 6
2.3.1 Caractéristiques du charbon activé 7
2.3.1.1 Caractéristiques physiques 7
2.3.1.2 Caractéristiques chimiques 8
Formes de charbon actif 8
2.3.1.3 Charbon actif en poudre (CAP) 8
2.3.1.4 Charbon actif en grain (CAG) 9
Préparation du charbon activé 10
2.3.1.5 Activation 10
2.3.1.5.1 Physique ou thermique 11
2.3.1.5.2 Chimique 12
2.4 Utilisation du charbon actif 13
2.5 Régénération 13
2.5.1 Méthodes de régénération classique 15
2.5.2 Régénération par oxydation 16
2.6 Détermination du rendement en charbon actif 16
2.7 Filtre à charbon actif 16
3 **Phénomène d'adsorption** 17
3.1 Généralités sur l'adsorption 17
3.2 Définition 17
3.3 Types d'adsorption 17
3.3.1 Adsorption physique 17
3.3.2 Adsorption chimique 17
3.4 Surface spécifique des adsorbants 18
3.5 Isotherme d'adsorption 19

3.6 Paramètres affectant l'adsorption 19
3.6.1 Nature et caractéristique de l'adsorbant 19
3.6.2 Nature de l'adsorbat 20
3.6.3 Température 20
3.6.4 Vitesse d'adsorption 20
3.6.5 Concentration 20
3.6.6 pH 20
3.7 Thermodynamique d'adsorption 20
3.8 Isotherme d'adsorption 21
3.8.1 Classification des isothermes d'adsorption 22
3.8.2 Modèle d'isotherme d'adsorption 24
3.8.2.1 Modèle de Langmuir 24
3.8.2.2 Modèle de Freundlich 25
3.8.2.3 Modèle de BET (Brunauer, Emmett, &Teller) 26
3.9 Cinétique d'adsorption 27
3.9.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption 28
3.9.1.1 Modèle du pseudo-premier ordre 28
3.9.1.2 Modèle du pseudo-second ordre 29
3.9.1.3 Modèle de diffusion intra particulaire 29
3.10 Application de l'adsorption 30
3.11 Détermination de la DCO 30
4 **Méthodologie, résultats, et discussions** 31
4.1 Matériels utilisés 31
4.2 Produits chimiques utilisés 31
4.3 Protocole expérimental 31
4.3.1 Préparation des solutions mères 31
4.3.2 Protocole de l'adsorption 32
4.4 Méthodes de dosage 32
4.4.1 Spectrophotométrie d'absorption UV- Visible 32
4.4.2 Courbe d'étalonnage du bleu du méthylène 34
4.5 Cinétique d'adsorption (temps de contact) 35
4.6 Isotherme d'adsorption 36
4.6.1 Modèle de Langmuir 39
4.6.2 Modèle de Freundlich 42
4.7 Demande Chimique en Oxygène (DCO) 43
4.7.1 Principe 43
5 ***Conclusion générale*** 47
6 ***Références bibliographiques*** 48

1 Introduction générale

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance. L'eau potable est bien sûr le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme, il est clair que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et/ou une difficulté pour la production d'eau potable **[1].**

La pollution de l'eau peut être définie comme une altération de sa qualité naturelle qui peut être de nature physique, chimique, ou biologique et qui rend sa consommation dangereuse et perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivière et plan d'eau) et les eaux sous terrains. L'eau contaminée est devenue une réelle problématique mondiale **[2].**
Les colorants sont des polluants difficiles à traiter car ces derniers ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stable et difficile à biodégrader **[3].**
Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques, et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration, membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions et les méthodes électrochimiques et l'adsorption **[4].**

L'adsorption par charbon actif a été prouvée comme étant une technique physicochimique efficace pour le traitement des eaux usées chargées de colorants principalement pour sa simplicité, son efficacité, et de sa facilité de mise en œuvre **[5-6].**

Un des objectifs de cette étude est de tester la performance d'un charbon actif granulé pour une élimination efficace des polluants et en même temps analyser la performance pour l'adsorption d'un colorant modèle, en l'occurrence, le Bleu de Méthylène pour simuler l'abattement de la demande chimique en oxygène en milieu aéré dans un aquarium.

Nous avons subdivisé ce présent travail en différentes parties **(Fig. 1)** dont :

Une introduction générale

A notre sujet de recherche, tout en présentant les objectifs de notre mémoire, les différentes parties et leurs structures.

Une partie de recherche Bibliographique,

Structurée en deux chapitres :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur le charbon actif et les polluants.
- Le deuxième chapitre est consacré aux généralités sur le phénomène d'adsorption.

Une partie expérimentale,

Où nous présentons :

- Les matériels et les réactifs utilisés.
- Une description des protocoles expérimentaux, la modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur le charbon actif, puis une étude cinétique et thermodynamique.
- La détermination de la relation entre la concentration de bleu de méthylène (BM)et la demande chimique en oxygène (DCO) y est abordée.
- Une étude de la performance du charbon granulé.

Et enfin, nous terminons par une ***conclusion générale*** suivie par les ***références bibliographiques***.

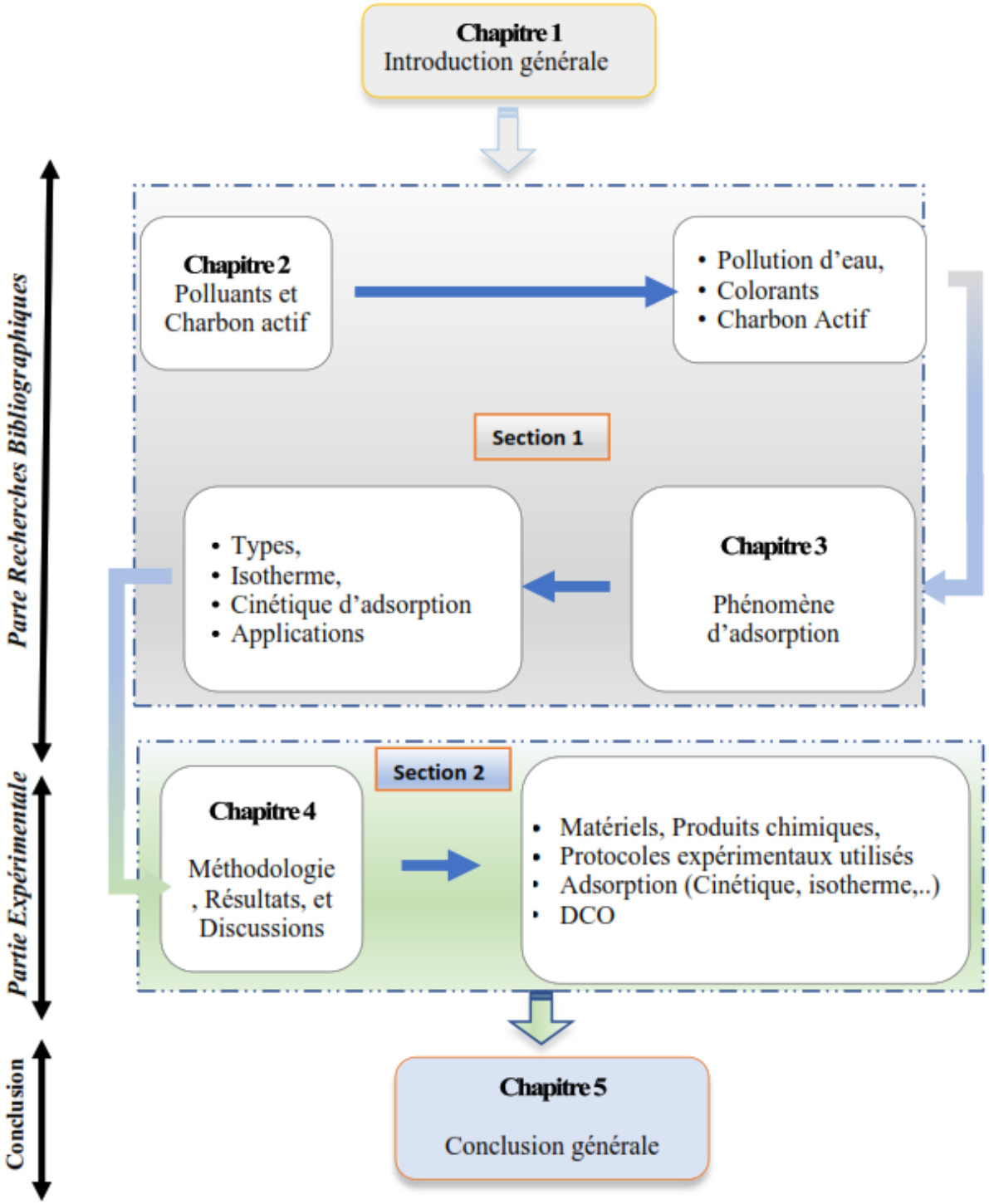

***Figure 1**. Structure du mémoire de fin d'études*

2 Polluants et Charbon actif

2.1 Pollution d'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique, ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants la consommant. En d'autres termes, c'est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques, et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore aquatique, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation saine des eaux **[7].**

Un milieu aquatique est dit pollué lorsqu'on note la présence dans l'eau d'agents physiques, chimiques, ou biologiques issus des activités humaines, qui la rendent impropre à son utilisation par l'homme et/ou perturbent les écosystèmes aquatiques. On peut classifier la pollution aquatique comme suit :

- Pollution thermique à cause des eaux de refroidissement des centrales thermiques ou nucléaires, des industries métallurgiques ;
- Pollution microbiologique en provenance des réseaux d'assainissements, des élevages, etc. ;
- Pollution mécanique à cause des eaux riches en matières minérales ou organiques en suspension (gravières, mines…) ;
- Pollution toxique à cause de certaines eaux industrielles ;

Pollution radioactive à cause des eaux usées des hôpitaux et des centrales nucléaires ;

- Pollution nutritive à cause des eaux domestiques, pollution diffuse agricole (excès d'azote et de phosphore) **[8,9]**.

2.1.1 Pollution chimique

La pollution minérale des eaux résulte de la libération dans ces dernières des divers composés tels les nitrates, les phosphates et les autres sels utilisés en agriculture divers résidus rejetés par la métallurgie et d'autres activités.

2.1.2 Matière organique dissoute

La matière organique (MO) qui se trouve dans les eaux, en général, est un mélange de plusieurs composés ayant des compositions chimiques et des tailles moléculaires très variées. Les matières organiques qui se trouvent dans les eaux sont originaires des excréments et déchets des animaux continentaux ou marins.

2.2 Colorants

2.2.1 Généralités sur les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 *nm*). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense **[10].**

2.2.2 Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaitre dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes **[11].**

2.2.2.1 Bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène (ou *chlorure de méthylthioninium*) est un composé organique dont la formule chimique est *bis-(dimethylamino) - 3,7 phenazathionium chlorure*, de formule brute :$C_{16}H_{18}ClN_3S$ **(Fig. 2)**. Sa masse molaire est de 319,852 *g/mol*. Il est soluble dans l'eau (50 *g/L* à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 *g/L* dans l'éthanol à 20 °C).

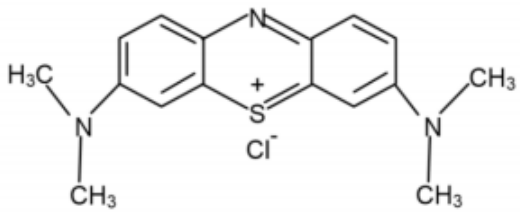

Figure 2. *Structure chimique du bleu de méthylène* **[12]**

Il est utilisé dans divers domaines, à savoir:

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore,
- Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique),
- Comme antiseptique en aquariophilie,

- Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine. Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires, et la peau **[12].**

Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament **[13]**, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 *mg/kg*. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée **[14]**.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux **[15]**. L'exposition aigue à ce produit causera :

- Par exposition externe : une irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux **[16]**;
- Par inhalation : une respiration rapide ou difficile et une augmentation de la fréquence cardiaque **[17]**;
- Par ingestion : une irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, une transpiration prodigue, des confusions mentales, une cyanose et une nécrose des tissus humains **[18].**

2.3 Charbon actif

Le charbon actif est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement, il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale, ou minérale, y compris (les matières bitumineuses et lignites), la tourbe, le bois, ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse. On calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une « activation » pour dégager un réseau de pores**[19].**La**Figure3**suivante représente la structure du charbon actif :

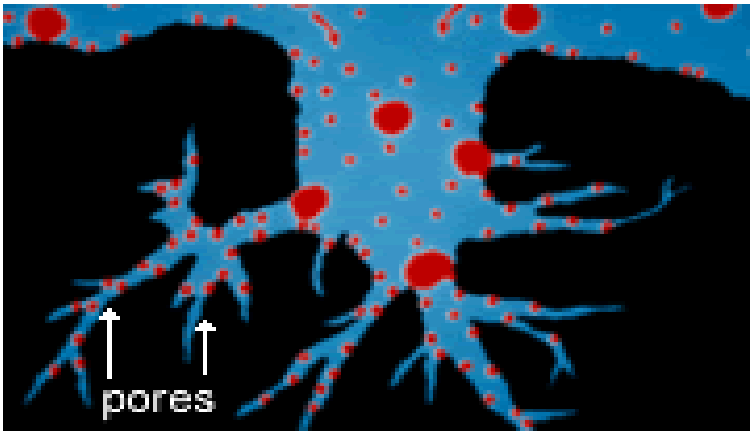

Figure 3*. Structure du charbon actif* **[20]**

2.3.1 Caractéristiques du charbon activé

2.3.1.1 Caractéristiques physiques

Structure poreuse du charbon actif

Les pores **(Fig. 4)** sont classés selon leurs diamètres, en trois types de porosité **[21]** selon la définition de l'IUPAC **[22],** la porosité est classifiée de la manière suivante :

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

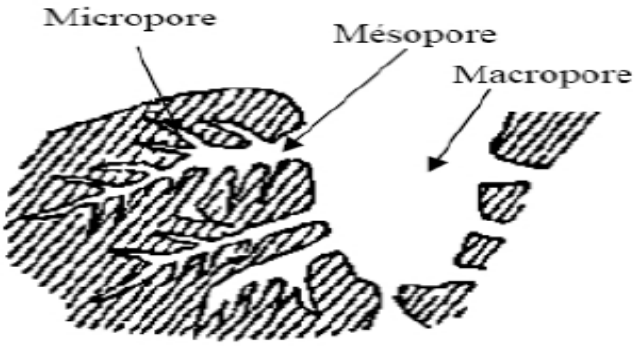

Figure 4. *Représentation schématique de la texture poreuse d'un charbon actif* **[23]**

Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g. Elle dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante **[24].** L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores.

Le tableau 1en donne quelques caractéristiques :

Tableau 1. *Relation entre la surface spécifique et la porosité* **[25]**

Forme	**Micropores**	**Mésopores**	**Macropores**
Diamètre($\AA$)	<20	20-500	>500
Volume poreux (cm^3/g)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Surface spécifique (m^2/g)	100-1000	10-100	0.5-2

Granulométrie

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide **[26].**

Humidité et teneur en cendres

Ces deux paramètres sont également importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un charbon actif. À la livraison, l'humidité doit être inférieure à 5% tandis que la teneur en cendres ne doit pas dépasser 10% sinon le pH risque d'atteindre des valeurs élevées et de causer la précipitation des carbonates de l'eau sur le charbon. Ceci entraîne évidemment une baisse de la capacité d'adsorption **[27].**

Densité apparente

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon actif. Elle est exprimée en kg/m^3 **[28].**

2.3.1.2 Caractéristiques chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption **[29].**

Les charbons sont classés en deux types, selon leurs caractères acido-basiques :

- **Les charbons de type L** qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile.
- **Les charbons de type H** au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.

Formes de charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont en général disponibles en poudre (CAP), en grains (CAG), extrudés (pellets),

2.3.1.3 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre (ou CAP) prend la forme de grains de tailles comprises entre 10 et 50 μm **(Fig. 5)** et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement dans l'eau à traiter avec des agents floculants.

Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau **[30].**

Figure 5. *Charbon actif en poudre (CAP)***[31]**

2.3.1.4 Charbon actif en grain (CAG)

Le charbon actif en grain (CAG) est caractérisé par une taille des particules supérieure à 1 *mm* **(Fig. 6**), un faible diamètre des pores, une grande surface interne, et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption **[32]**.

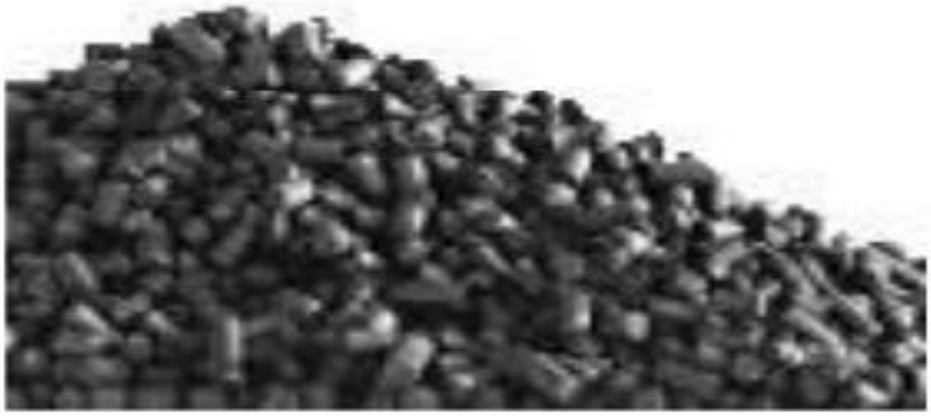

Figure 6. *Charbon actif en granulé (CAG)* **[33]**

Les avantages et inconvénients des deux formes de charbon actif sont résumés dans le **Tableau 2.**

***Tableau 2**. Avantages et inconvénients du charbon actif en grains et en poudre* **[34, 35]**

Le charbon actif en grains		**Le charbon actif en poudre**	
Avantages	***Inconvénients***	***Avantages***	***Inconvénients***
-Peut être utilisé en lit fixe. -Utilisé surtout pour l'élimination des micropolluants résistant aux traitements physicochimiques. -Peut être couplé à la dégradation biologique -Sa régénération est possible, ce qui est intéressant du point de vue économique.	-Cinétique d'adsorption lente de certains produits. -Les filtres à CAG n'éliminent pas le plomb et les autres métaux lourds et n'adoucissent pas l'eau.	-Cinétique d'adsorption très rapide où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. -Prix plus intéressant que le CAG, il est 2 à 3 fois moins cher. -Il favorise la floculation décantation. -Possibilité de surdosage dans la pollution accidentelle.	-Sa régénération est impossible lorsqu'il est récupéré mélangé avec les boues hydroxydes. -Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. -La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 *mg/L* .

Préparation du charbon activé

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs **[36].**

2.3.1.5 Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse du charbon et de créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées **[36]** **(Fig. 7)**.

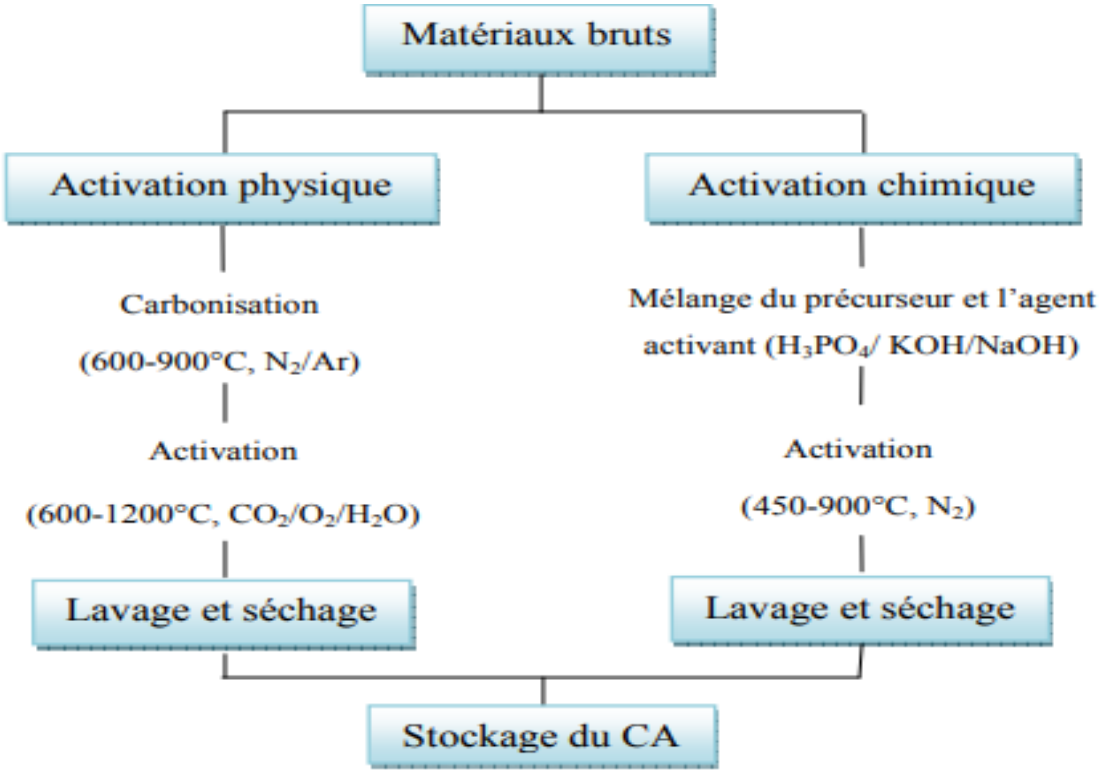

Figure 7*. Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif* **[37]**

Le pouvoir adsorbant du charbon est augmenté en éliminant par cette étape les goudrons et autres matières carbonées désorganisées issues de la décomposition du composé organique qui obstruent les pores **[38].**

L'activation peut être :

2.3.1.5.1 Physique ou thermique

Elle implique la carbonisation à 500-600°C, afin d'éliminer la majeure partie de la matière volatile, suivi par gazéification partielle réalisée à 800-1000 °C à l'aide d'un gaz oxydant doux comme le CO_2 **[39],** la vapeur d'eau ou un carburant afin d'augmenter la porosité et la surface spécifique du matériau **[40].** Le contrôle de la température est un paramètre important durant l'activation physique. En dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Tandis que, au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille se réduit considérablement. L'activation physique est limitée par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité.

Généralement, les charbons actifs produits par cette activation présentent une structure poreuse fine (charbon à pores étroits).

2.3.1.5.2 Chimique

Elle implique l'incorporation de matières inorganiques appelées agents activant dans le précurseur avant la carbonisation, tels que les chlorures métalliques (chlorure de zinc) **[41],** ou l'acide phosphorique. D'autres agents activant ont été utilisés comme le K_2CO_3, H_2SO_4, HNO_3 et le KOH **[42].**

Un agent activant peut avoir des influences particulières sur l'adsorption :

La performance

Par exemple : pour des surfaces spécifiques équivalentes, il a été constaté que le charbon activé à la potasse est plus performant que celui activé à l'acide phosphorique **[43]**.

La surface spécifique et le volume microporeux

Une étude comparative réalisée par Serkan Timura*et al.* A montré l'influence des deux agents activant H_3PO_4 et $ZnCl_2$, les meilleurs résultats ont été obtenus avec les chlorures du zinc avec une surface spécifique de 1152 m^2/g et un volume microporeux élevé par rapport à celui du CA activé avec l'acide phosphorique.

À la suite de l'activation chimique, une réorganisation structurale est accomplie, l'activation permet de développer la microporosité et la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores.

La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, de la température pendant cette étape, et du degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand **[43].**

Le degré d'activation (ou taux d'imprégnation) est souvent appelé « *Burn-off* », caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. Le degré d'activation augmente avec la durée de l'activation.

$$\text{burn} - \text{off}(\%) = \frac{masse_{initiale} - masse\,finale}{masse_{initiale}} \times 100$$

Généralement, les charbons actifs produits par cette activation présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules **[43].**

2.4 Utilisation du charbon actif

Le charbon actif est utilisé dans différents domaines **[44]** dont :

- Le traitement des eaux potables et résiduaires.
- La purification de produits industriels : le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts ; il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
- Le conditionnement d'air : le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- La récupération des vapeurs d'essence : les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.
- Le support bactérien : ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées.

Les utilisations des deux formes du Charbon actif CAP et CAG sont mentionnées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. *Utilisation de différentes formes de charbon actif*

Forme	Utilisations
Pulvérulente	Utilisées préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.
Granulée	Utilisées en cas de pollutions chroniques, amis pour des concentrations relativement faibles **[45].**Préférentiellement utilisées en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Elles sont couramment utilisées pour le traitement de l'eau.

2.5 Régénération

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le charbon activé se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface.

Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant.

Il existe un certain nombre de techniques de régénération du charbon activé : thermiques, à la vapeur d'eau, chimiques (extraction par solvant, par fluide supercritique, ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimiques **[46, 47]**, ou encore biologiques **[48].**

Les conditions de régénération peuvent influencer sur le comportement d'adsorption du charbon actif, d'après *Van Deventer et Camby (1988)*. La température de la régénération, pour une durée au-delà de 10 *min* influence le comportement d'adsorption du charbon actif d'où son augmentation améliore la capacité d'équilibre d'adsorption, la transformation des micropores en macropores, et le taux de transfert dans les micropores**.**

La Figure8 décrit plus précisément les différents procédés de la régénération et en particulier ceux utilisant une régénération catalytique.

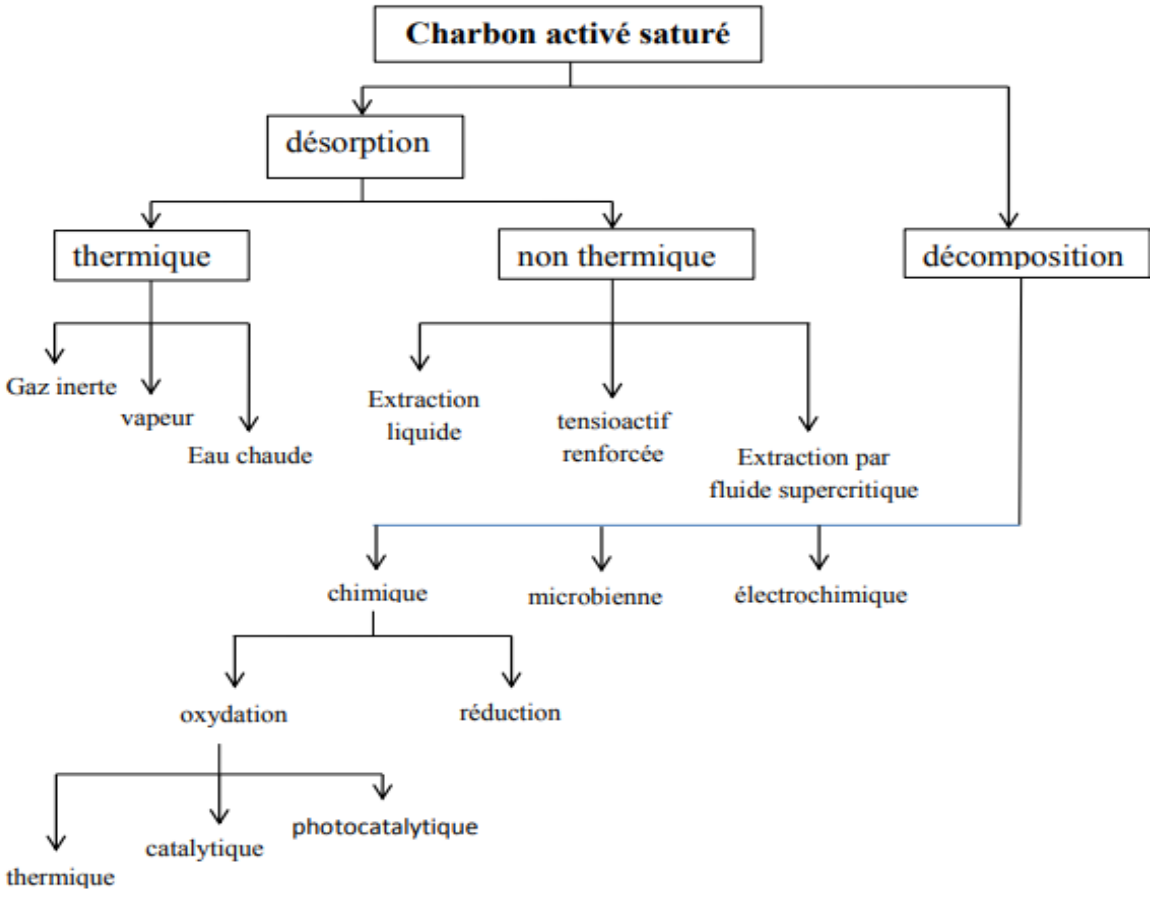

Figure 8*. Synthèse des techniques de régénération du charbon actif* **[49]**

2.5.1 Méthodes de régénération classique

Régénération à la vapeur d'eau

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont seulement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur d'eau peut être utile pour déboucher la surface des grains charbons et désinfecter le charbon. Par cette méthode, le chauffage du charbon actif est très rapide.

Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules préalablement présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés seront désorbés**.**

Régénération thermique

La méthode la plus courante est de chauffer à environ 900°C le charbon actif sous atmosphère contrôlée pour éviter de l'enflammer.

Le charbon actif est alors refroidi tandis que les fumées subissent un traitement d'épuration humide. Cette méthode régénère parfaitement les charbons actifs. Mais elle est très coûteuse car elle nécessite l'achat de plusieurs fours ainsi que le transport du CA sur des centaines de kilomètres. De plus, il y a une perte de charbon de l'ordre de 10 %**.**

Régénération par tirage au vide

Il est possible de tirer sous vide le lit ou la colonne est de charbon actif. Cette méthode est réservée à certaines applications où la concentration en espèces adsorbées est très élevée (vapeur pure sans gaz inerte) et s'utilise sur des charbons actifs adaptés**.**

Régénération chimique

Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température de 100°C et à *p*H important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbon actif (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération.

L'inconvénient principal de l'incinération est qu'elle transforme des pollutions liquides en pollutions atmosphériques souvent plus dangereuses**.**

2.5.2 Régénération par oxydation

Plusieurs travaux font référence à l'oxydation (catalytique ou non) comme technique de régénération des charbons actifs saturés par des polluants organiques **[50].**

Cette oxydation peut se faire après désorption préalable partielle des molécules ou directement sur le charbon. Elle utilise soit des oxydants puissants Fenton **[51],** ozone, soit l'oxygène de l'air. Pour accélérer la décomposition des molécules adsorbées, le charbon peut également être imprégné par un catalyseur métallique**.**

2.6 Détermination du rendement en charbon actif

Les rendements en charbon actif sont déterminés par pesées avant et après l'activation des matières sources tel que les noyaux d'olive **[52]**.

Le rendement est déterminé par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{masse\ finale\ de\ charbon\ aprés\ l'activation}{masse\ iniale\ de\ charbon\ avant\ l'activation} \times 100$$

2.7 Filtre à charbon actif

C'est un filtre constitué de matière carbonée à structure microporeuse, généralement le filtre le plus utilisé est le filtre à charbon actif en grain dans le but de retenir par adsorption une partie de la polluant organique qui n'a pas être éliminée par des traitements simples **[53]**.

3 Phénomène d'adsorption

3.1 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase (liquide ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbat.

Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages, elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur.

L'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations **[54]**.

3.2 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface, représenté par des fixations des molécules d'un adsorbat (solide ou liquide) sur la surface d'un adsorbant (solide). Ce phénomène se produit avec un dégagement de chaleur qui peut conduire à un échauffement du solide. Alors, ce dernier est un phénomène exothermique **[55]**.

3.3 Types d'adsorption

3.3.1 Adsorption physique

La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouches. Les atomes de la surface du solide et les molécules de l'adsorbat sont liés par des forces d'interactions faibles dites forces de *van der Waals*. L'adsorption physique est complètement réversible et généralement peu spécifique, les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant **[56].**

3.3.2 Adsorption chimique

Elle s'accorde à la création de véritables liaisons chimiques par le transfert électronique entre les molécules de l'interface des deux phases. Ces liaisons de type covalent peuvent subir une légère polarisation. La chimisorption est généralement irréversible, elle est aussi favorisée à température élevée. L'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorptions plus élevées de 2 à 100 *kcal/mol*. Dans ce type d'adsorption le temps de rétention est long, ce qui nécessite l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène joue un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique **[57]**.

3.4 Surface spécifique des adsorbants

Elle est définie comme étant la surface par unité de masse exprimée en (m^2/g), conventionnellement basée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant. La molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. On peut déduire la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption **[58].**

Il est important de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant **(Fig. 9)**

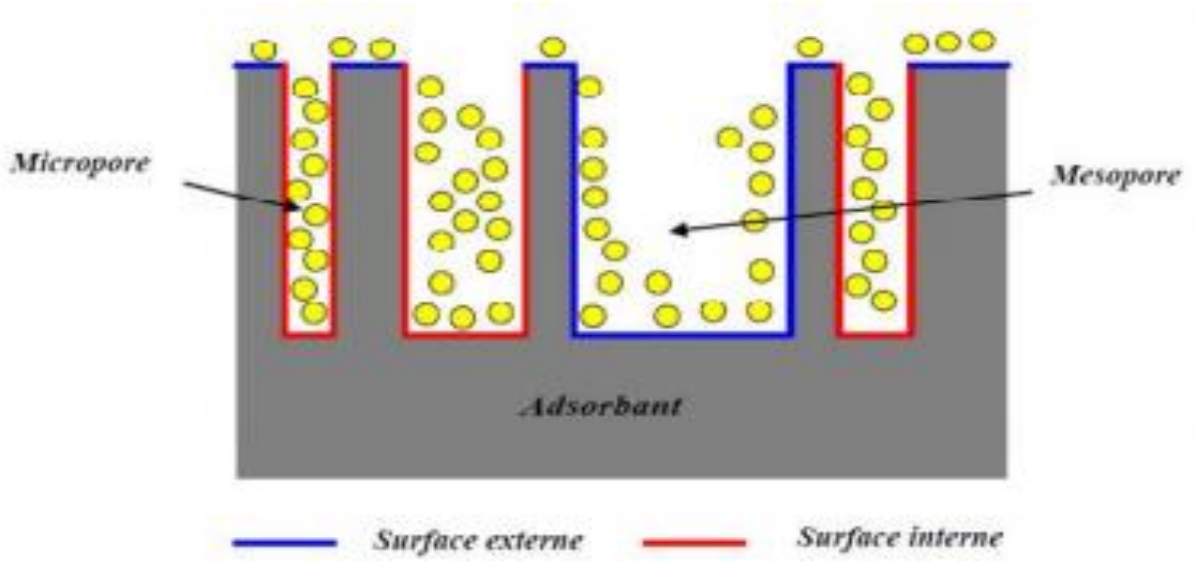

***Figure 9**. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon*

La première surface microporeuse S_{mi} est représentée par les parois des micropores. Elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme, reliée au volume V et à la largeur L par une simple relation géométrique.

$$S_{mi}\left(\frac{m^2}{g}\right) = \frac{2 \times 10^3\, V(cm^3/g)}{L\ (nm)}$$

La seconde surface est non-microporeuse ou la surface externe S_e qui correspond aux parois charbon actif, cette surface varie entre 10 et 200 m^2/g.

Comme information déjà acquise, plus la surface spécifique est grande, plus le volume poreux est petit. Mais ce n'est pas un critère acceptable pour qualifier l'efficacité d'un charbon actif. Par exemple, les tubes de charbon à surface interne élevée risquent d'être bouchés par des molécules grossières ce qui les rend inactifs sans être saturés. Le charbon actif utilisé dépend de la nature des éléments à éliminer.

Ils sont dotés d'une sélectivité *vis-à-vis* des différents molécules et ions, vu leurs tailles et la nature de la surface du matériau adsorbant, d'où l'existence de plusieurs indices conventionnels afin de les caractériser **[59].**

3.5 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (solide ou liquide) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équation mathématique, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique **[60].**

Les isothermes permettent de déterminer la capacité d'adsorption du solide pour un soluté donné ; elles permettent donc de mettre en évidence si une purification est réalisable ou non. Elles permettent également d'estimer approximativement la quantité de solide nécessaire pour atteindre un rendement de traitement **[61].**

3.6 Paramètres affectant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ceci est, sans aucun doute, dû aux nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficiles à interpréter avec certitude que l'adsorption en phase gazeuse. Des connaissances, on peut toutefois dégager quelques données qui mettent en évidence l'influence de facteurs divers sur l'évolution de l'adsorption **[62].**

3.6.1 Nature et caractéristique de l'adsorbant

Tous les solides peuvent être considérés comme adsorbants potentiels, ce sont des corps poreux qui peuvent présenter une très grande surface par rapport à leurs masses. Cette surface détermine la capacité d'adsorption, qui à son tour, permet d'évaluer la qualité d'un adsorbant.
Un adsorbant présente une surface spécifique qui peut dépasser3000 m^2/g. cette surface provient de la fragmentation intérieure de la structure capillaire du solide.
L'adsorption a lieu le plus souvent par mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent, il est séparé par filtration. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée.

Le gel de silice, par exemple, est un adsorbant énergique de l'eau et de l'alcool, cependant l'adsorption en volume est la plus importante, en phase liquide.

Le charbon actif est hydrophobe car il n'aime pas beaucoup l'eau. La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont appelés aussi « hydrophiles » **[63].**

3.6.2 Nature de l'adsorbat

D'après Land-Luis « *moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée* ». Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue **[64].**

3.6.3 Température

L'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui mène à un échauffement du solide, comme l'augmentation de la température, le phénomène de désorption devient supérieur. Au contraire, pour la chimisorption, l'équilibre n'est pas atteint rapidement donc l'augmentation de la température favorise l'adsorption **[65].**

3.6.4 Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des liquides par les adsorbants solides est assez rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide.

D'autre part, on peut dire que la viscosité a une influence sur vitesse de l'adsorption. Il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité, par chauffage, on accroit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides **[66].**

3.6.5 Concentration

Pour la faible concentration de produit dissous, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de *Freundlich*, cette loi ne s'applique plus à des solutions de la concentration élevée, l'adsorption passe par un maximum puis décroit pour devenir négative **[67].**

3.6.6 *p*H

C'est un facteur prédominant dans le phénomène d'adsorption, il affecte directement l'état des charges de l'adsorbant et l'adsorbat, et surtout pour les solutés dont le *p*Ka est voisin des *p*H étudiés, ce paramètre aura une capacité importante d'adsorption **[68].**

3.7 Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique.

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van't Hoff **[69]**.

$$\mathbf{logK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}}$$

Avec

$$\boldsymbol{K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e}}$$

K_d : constante d'équilibre ;

ΔH : Variation de l'enthalpie (*J/mol*) ;

ΔS : Variation de l'entropie (*J/mol. K*) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat ;

T : Température absolue (*K*) ;

R : constante des gaz parfaits.

3.8 Isotherme d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou *x/m* et la concentration de soluté en solution *Ce*. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution **[70]**. La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation :

$$\mathbf{q_e = \frac{(Co - Ce)\cdot V}{m} = \frac{X}{m}}$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (*mg/L*)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (*mg/L*)

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (*mg/g*)

x: quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg) ; x = (C_0 - Ce). V

m : masse d'adsorbant (*g*)

V : volume de la solution (*L*)

3.8.1 Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité), et C (partition Constante). La **Figure 10** représente cette classification **[71].**

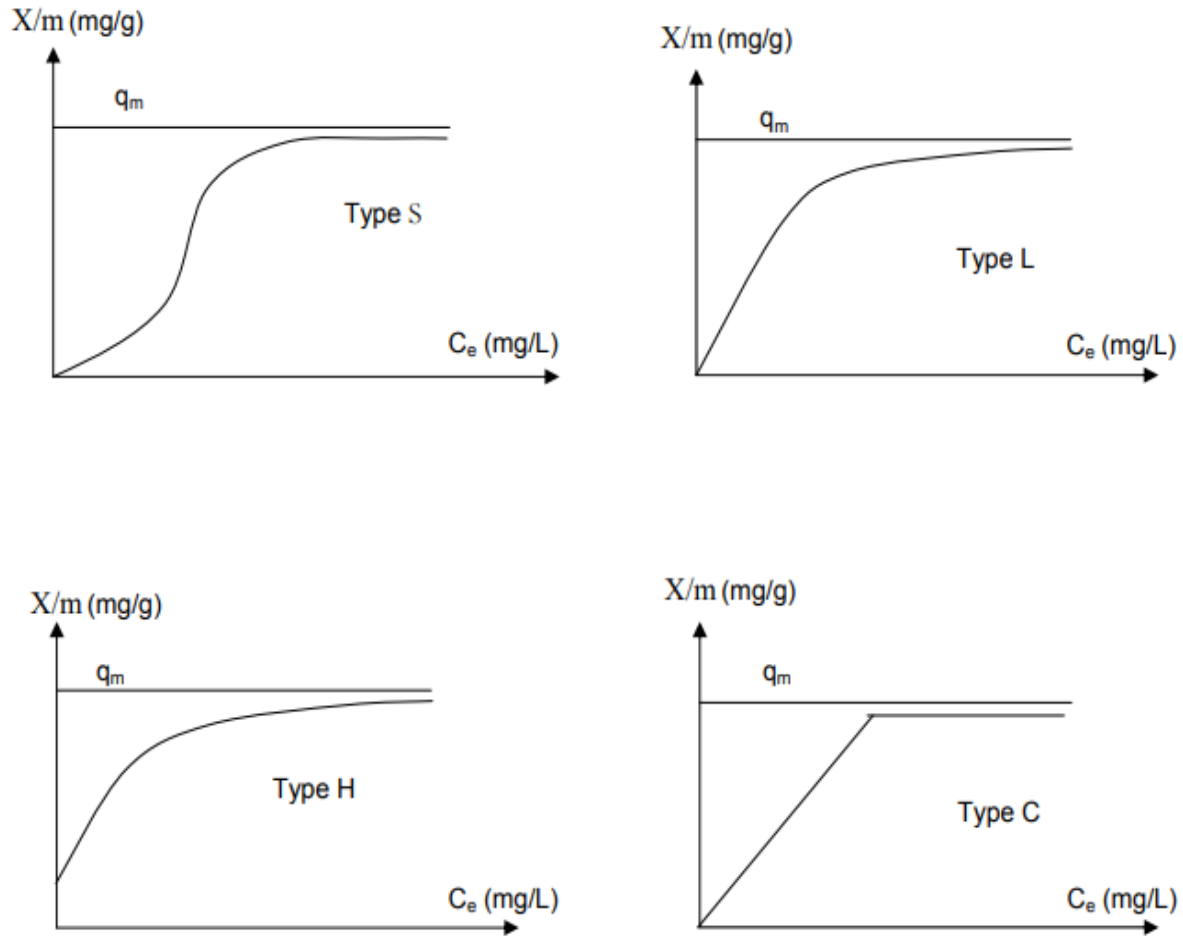

***Figure 10**. Isothermes d'adsorption en phase liquide* **[72]**

Après cette description, nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales **[73].**

Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de van der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant **[73].**

Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté **[73].**

Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption.

Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant **[73].**

3.8.2 Modèle d'isotherme d'adsorption

3.8.2.1 Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est donnée par la relation :

$$qe = \frac{x}{m} = \frac{K_L b\, C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$$

où

Ce : concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

x/m ou qe : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.

K_L : constante correspondant à l'énergie d'adsorption.

b : capacité maximale d'adsorption.

La relation précédente peut être linéarisable sous deux formes (voire plus):

Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan **[74]** (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} + \frac{1}{KL.b} \times \frac{1}{C_e}$$

Selon la représentation de Weber **[75]** (forme II) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KL.b} + \frac{1}{b} \times C_e$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées *1/qe = f (1/Ce) (forme I) ou Ce/qe = f (Ce)* (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b.

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption ;
- Une seule entité adsorbée par site ;
- Une énergie d'adsorption constante ;
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai **(Fig.11)**.

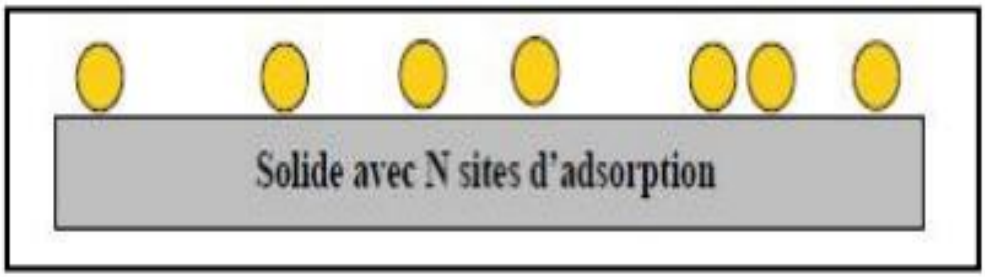

Figure 11. *Modèle d'adsorption en monocouche*

La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel RL de Hall **[76]** et qui se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_0}$$

b : constante de Langmuir (*1/mg*)

C_0 : concentration initiale (*mg/L*)

Lorsque R_L est compris entre 0 et 1, l'isotherme est favorable, elle est linéaire lorsque

R_L = 1, défavorable pour R_L>1 et irréversible si R_L =0

3.8.2.2 Modèle de Freundlich

Freundlich a mené plusieurs études concernant l'adsorption ; 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. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer lorsque la quantité adsorbée croît par suite des répulsions s'exerçant entre les molécules ou radicaux adsorbés **[77].**

En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes :

La tension superficielle d'un corps dissous à la concentration C peut s'exprimer par la relation

$$\sigma = \sigma 0 - \alpha\, C_e^{1/n}$$

En dérivant l'équation par rapport à la concentration du corps dissous, on obtient *dσ/dCe*, qu'on peut reporter dans l'équation de Gibbs qui devient :

$$\Gamma = K'. (C_e/RT). \alpha. Ce^{(1/n)-1}$$

L'équation de Freundlich s'écrit alors :

$$x/m = q_e = K_F\, C_e^{1/n}$$

Où :

σ : tension superficielle (énergie accumulée en surface) ;

Γ : excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface ;

x : nombre de grammes de substances adsorbées ;

m : nombre de grammes de substances adsorbants ;

q_e : quantité adsorbée par gramme de solide en (*mg/g*) ;

Ce : concentration à l'équilibre en *mg/L* ;

K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristique de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

Des valeurs élevées de K_F et *n* traduisent une forte adsorption des solutés.

n a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de 2.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation :

$$Lnq_e = \frac{1}{n} LnC_e + LnK_f$$

En portant *Ln* (q_e) en fonction de Ln C_e, on obtient une droite de pente *1/n* et d'ordonnée à l'origine égale à *Ln* K_F, d'où on tire les constantes de Freundlich $K_F$et *n*.

3.8.2.3 Modèle de BET (Brunauer, Emmett, &Teller)

Pour généraliser la théorie de Langmuir, *Brunauer, Emett et Teller* ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante **(Fig. 12)** **[78].**

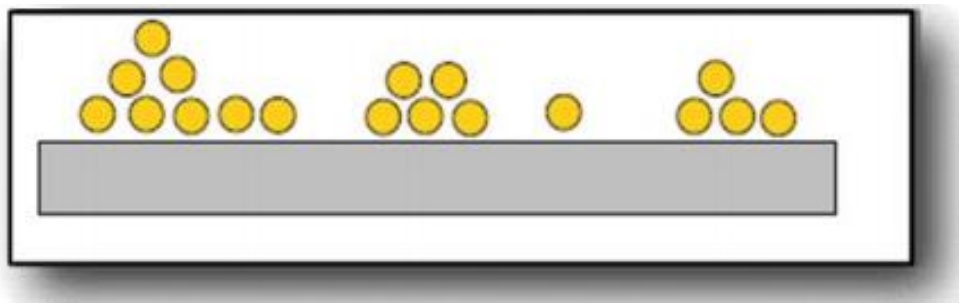

***Figure 12**. Modèle d'adsorption en multicouche*

3.9 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption. Elle permet aussi d'établir les conditions d'équilibre avant de réaliser les isothermes d'adsorption. La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de soluté dans la solution en fonction du temps de contact avec le matériau.

Avant d'atteindre l'état d'équilibre, le système passe par trois étapes pouvant affecter le processus d'adsorption **(Fig. 13) :**

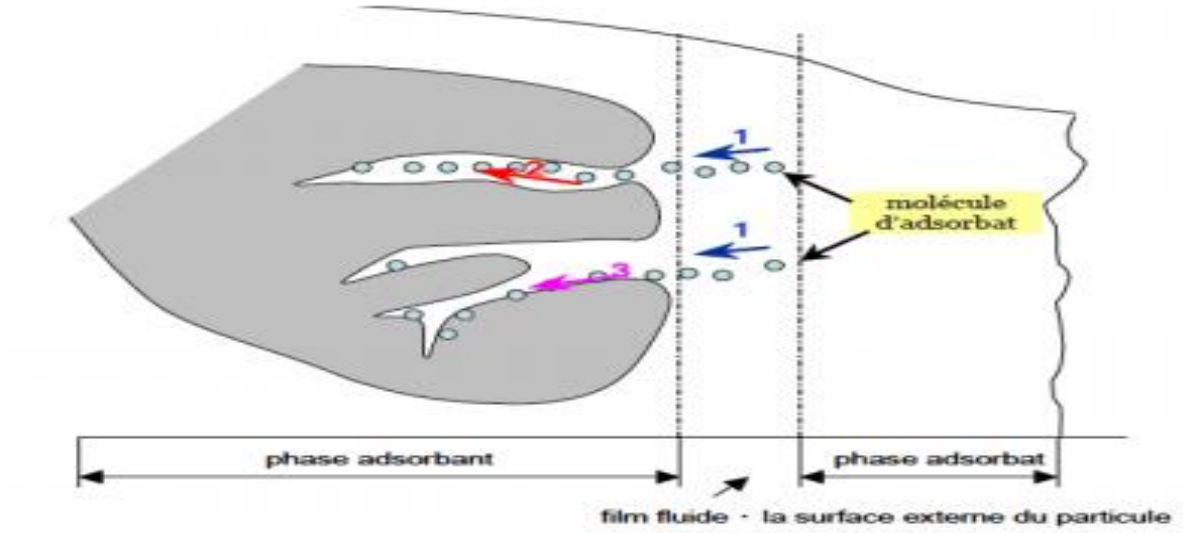

***Figure 13.** Schéma du mécanisme de transport d'une molécule d'adsorbat au sein d'une particule du charbon actif : 1- diffusion externe ; 2- diffusion intra particulaire (dans les pores) ; 3- réaction de surface*

- La première étape est le transfert du soluté (molécules de l'adsorbat) du sein de la solution à travers le film entourant les particules solides (surface externe). En effet, cette région appelée aussi interface solide/solution où « diffusion externe ».

- La deuxième étape s'opère lorsque le solide possède une surface poreuse. Dans ce cas, la diffusion de l'adsorbat s'effectue dans les pores de l'adsorbant. Elle est dite « diffusion intra particulaire ».
- Finalement, dans la troisième étape, l'adsorbat arrive aux sites actifs pour être adsorbé chimiquement ou physiquement. Cette étape est appelée « réaction de surface » **[79].**

3.9.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Comme dans le cas des isothermes d'adsorption, les cinétiques d'adsorption peuvent être également modélisées.

Les modèles cinétiques couramment utilisés pour étudier le mécanisme d'adsorption sont ceux de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intra particulaire, entre autres.

3.9.1.1 Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de *Lagergren* **[80]** a été établi pour l'adsorption en phase liquide et n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption. Il nécessite de connaître au préalable la quantité adsorbée à l'équilibre. Le modèle de *Lagergren* exprime selon la forme différentielle suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 . (q_e - q_t)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$Log\ (qe - qt) = log\ qe\ - \frac{k_1}{2.303} . t$$

Avec :

k1 (min^{-1}) : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-premier ordre,

qe (*mg/g*) : quantité du soluté adsorbé à l'équilibre.

qt (*mg/g*) : quantité de soluté adsorbé à l'instant t.

t (*min*) : temps de contact.

Le tracé de *Ln (qe-qt)* en fonction de *t* donne une droite de pente *k1* et d'ordonnée à l'origine *Ln (qe)*.

3.9.1.2 Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre est souvent utilisé avec succès pour décrire la cinétique d'adsorption **[81].** Ce modèle cinétique de pseudo-second ordre est formulé comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K_2.(q_e - q_t)^2$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2.q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Avec :

k2 (*g.mg-1.min*$^{-1}$) : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-second ordre.

qe (*mg/g*) : quantité du soluté adsorbé à l'équilibre.

qt (*mg/g*) : quantité du soluté adsorbé à l'instant t.

t (*min*) : temps de contact.

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus grâce à la représentation :

t/q_ t en fonction de *t*, où *1/qe* est la pente *1/ (k2.q*^{2}*)* est l'ordonnée à l'origine.

3.9.1.3 Modèle de diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra particulaire ou modèle de Weber et Morris **[82]** a été appliqué déjà au système dite «charbon actif-phénol » afin de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_d\, t^{1/2} + C$$

qt : quantité de soluté adsorbé au temps t (*mg/g*).

K_d : constante de diffusion intra particulaire *(mg/g.min*$^{1/2}$*)*.

C : épaisseur de la couche limite (*mg/g*)

3.10 Application de l'adsorption

- Raffinage des produits pétroliers ;
- Séchage, la purification la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- Catalyse ;
- Récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- Décoloration des liquides ;
- Chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basé sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) **[83].**

3.11 Détermination de la DCO

La demande chimique en oxygène DCO correspond à la teneur de l'ensemble des matières organiques que celles-ci aient un caractère biodégradable ou non. Dans des conditions définies certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de bichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure. L'excès de bichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium **[84].**

4 Méthodologie, résultats, et discussions

Préambule

Cette partie inclut la description du matériel et l'ensemble des expériences effectuées, ainsi que les méthodes de dosage de différents paramètres physico-chimiques avant et après l'adsorption.

4.1 Matériels utilisés

pH-mètre

Le potentiel hydrogène permet de quantifier le caractère acide ou basique d'une solution. La mesure de ce paramètre a été assurée par un *p*H-mètre de marque AD1030-Adwa.

Balance

Les pesées ont été contrôlées à l'aide d'une balance de marque OHAUS Adventure^{TM}, de précision ± 0,001 *g*.

Bain thermostaté

Le chauffage a été effectué avec un bain de marque XMTD-2M-Haier.

Pompe à air

L'agitation par air a été réalisée par une pompe à air à membrane de la marque N 86 KT.18-LABOPORT, de P_{max}2.5bar.

4.2 Produits chimiques utilisés

- Bleu de méthylène, de marque Sigma-Aldrich
- Charbon actif granulé commercial

4.3 Protocole expérimental

4.3.1 Préparation des solutions mères

Pour le besoin de nos études, nous avons utilisé le bleu de méthylène en poudre de forme chimique $C_{16}H_{18}N_3ClS$ et de masse molaire 319.85 (*g/mol*). Une solution mère de (500*mg/L*) est préparée par dissolution de cette poudre dans de l'eau distillée.

A partir de cette solution, nous avons préparé des solutions filles à la concentration désirée. Le *p*H de cette solution colorant est égal 6.07.

4.3.2 Protocole de l'adsorption

Pour vérifier l'adsorption de BM sur le charbon actif, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- Préparation de la solution.
- Mise en contact d'un volume précis de solution ($100mL$) et d'une masse précise d'adsorbant ($0.4g$).
- Mise en contact et sous agitation par air pendant le temps programmé ($2h$).
- Séparation des phases solides et liquides par filtration.
- Prise d'un volume de 10 *ml* du filtrat puis analyse par spectrophotométrie UV-Visible.

4.4 Méthodes de dosage

4.4.1 Spectrophotométrie d'absorption UV- Visible

La spectrophotométrie est une technique d'analyse dont laquelle des radiations lamineuses d'intensité (I_0) traversent l'échantillon à analyser et cela provoque des transmissions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules **(Fig. 14)**. Une partie de cette radiation est absorbée par l'échantillon et une partie est transmise (I).

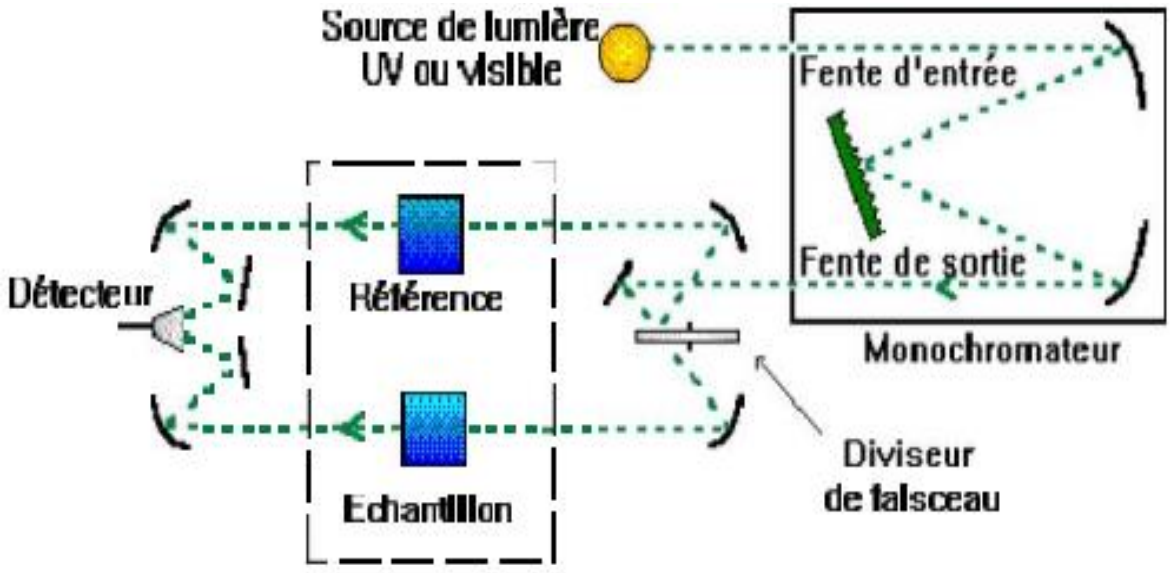

Figure 14. *Schéma d'un spectrophotomètre*

Cette méthode peut être utilisée uniquement pour des eaux contenant une très faible quantité de matières organiques, elle est donc applicable sur nos échantillons **[85-86]**.

Pour étudier la relation entre I_0 et I, on se base sur la *Loi de Beer* et *Lambert* :

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

$\frac{I_0}{I}$: Transmittance de la solution ;

ε : Coefficient d'absorbance ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donné (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) ;

l : épaisseur de la cuve (en *cm*) ;

C : concentration du soluté (en *mg/L*).

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil de marque OPTIZEN **(Fig. 15)** et la cuve utilisée est en verre de 1 *cm* de côté.

Figure 15.*Spectrophotomètre de laboratoire*

Les mesures de l'absorbance, à λ_{max}= 665 *nm*, permettent de déterminer les concentrations résiduelles du colorant à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage. L'appareil doit être étalonné avant chaque série d'essais.

4.4.2 Courbe d'étalonnage du bleu du méthylène

A partir de la solution mère à 500 *mg/L* , on prépare une série des solutions étalons de bleu de méthylène (0 à 10 *mg/L*) en eau distillée. Pour chaque solution, on lit l'absorbance sur le spectrophotomètre UV/Visible. La longueur d'onde d'adsorption du colorant dans le domaine UV/Visible a été déterminée par balayage entre 350 et 800 *nm*. La longueur d'onde maximale de bleu de méthylène correspond à l'absorbance maximale λ_{max} =665 *nm*. Les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration sont regroupées dans le **Tableau 4**, puis représentés graphiquement **(Fig. 16)** pour obtenir l'équation da la courbe d'étalonnage :

Absorbance = f (Concentration des BM)

Tableau 4. *Etablissement de la courbe d'étalonnage du BM*

C (mg/L)	**0**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	10
Abs.	0	0,301	0,545	0,725	0,905	1,123	1,364	1,434	1,604	1,919

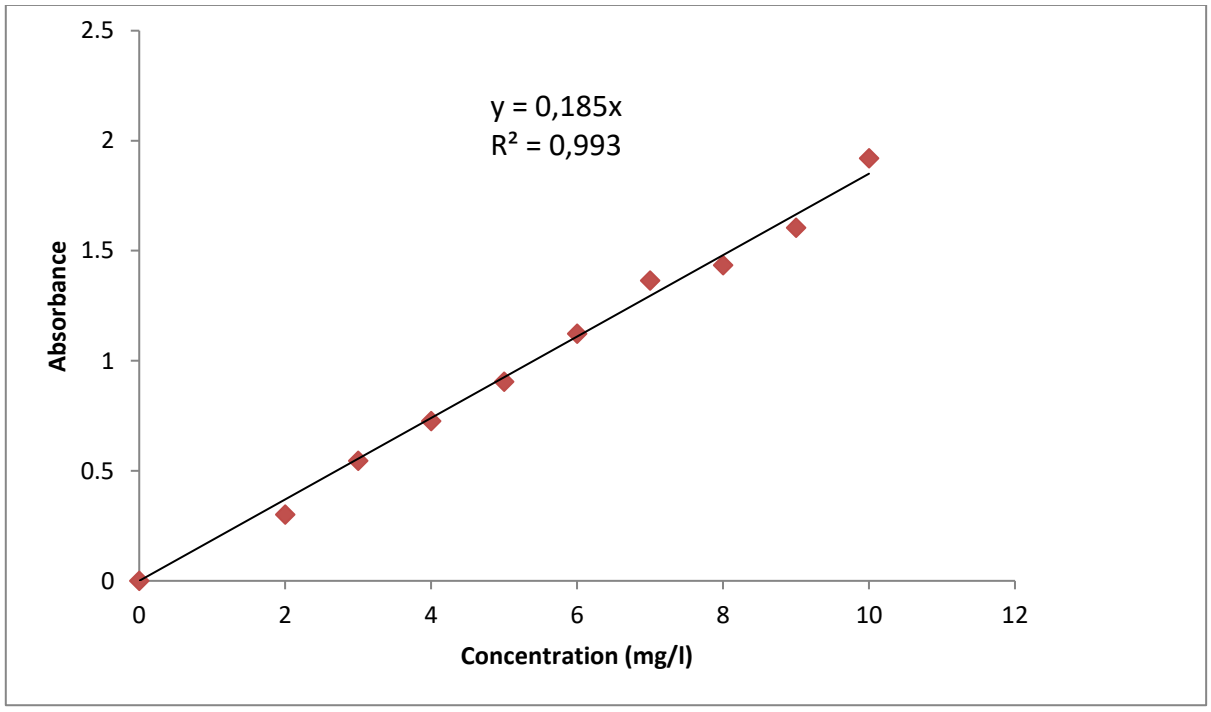

Figure 16*. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène λmax =665 nm*

On obtient une droite qui passe par l'origine. Son équation donnant l'absorbance en fonction de la concentration (C) du BM est *Abs*=0.185 C avec un coefficient de régression R^2=0.993, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. On utilise cette équation pour déterminer la concentration d'une solution donnée après sa mise en contact avec le charbon actif.

4.5 Cinétique d'adsorption (temps de contact)

Pour étudier la cinétique d'adsorption du BM dans une solution synthétique sur le charbon actif étudié, nous avons réalisé une série d'expériences en mode batch. Les équilibres d'adsorption sont effectués dans des bouteilles contenant 100 *mL* de solution de concentration initiale Co de 5 *mg/L* en BM. La masse du charbon est de 0.4*g*. Ces solutions sont maintenues sous agitation par air, à une température ambiante de 20 ± 2°C. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps constants pendant 3*h*. Après une durée d'agitation variable, les solutions sont filtrées par gravitation sur du papier filtre. Les filtrats sont récupérés et analysés par spectrophotométrie UV-Vis du filtrat. Les différents résultats obtenus sont tracés graphiquement le taux d'élimination en fonction du temps

$$\frac{(\boldsymbol{C_0 - C_e})}{\boldsymbol{C_0}} \times \mathbf{100} = \boldsymbol{f(t)}$$

Le **Tableau 5** et la **Figure 17** représentent les résultats sur l'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Tableau 5*. Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.G.*

Temps (*min*)	**30**	**60**	**90**	**120**	**150**	**180**
Abs.	0.622	0,123	0,089	0,079	0,077	0,073
C_e (*mg/L*)	3.362	0,665	0,481	0,427	0,416	0,394
Taux d'élimination*%*	32,757	86,703	90,378	91,459	91,675	92,108

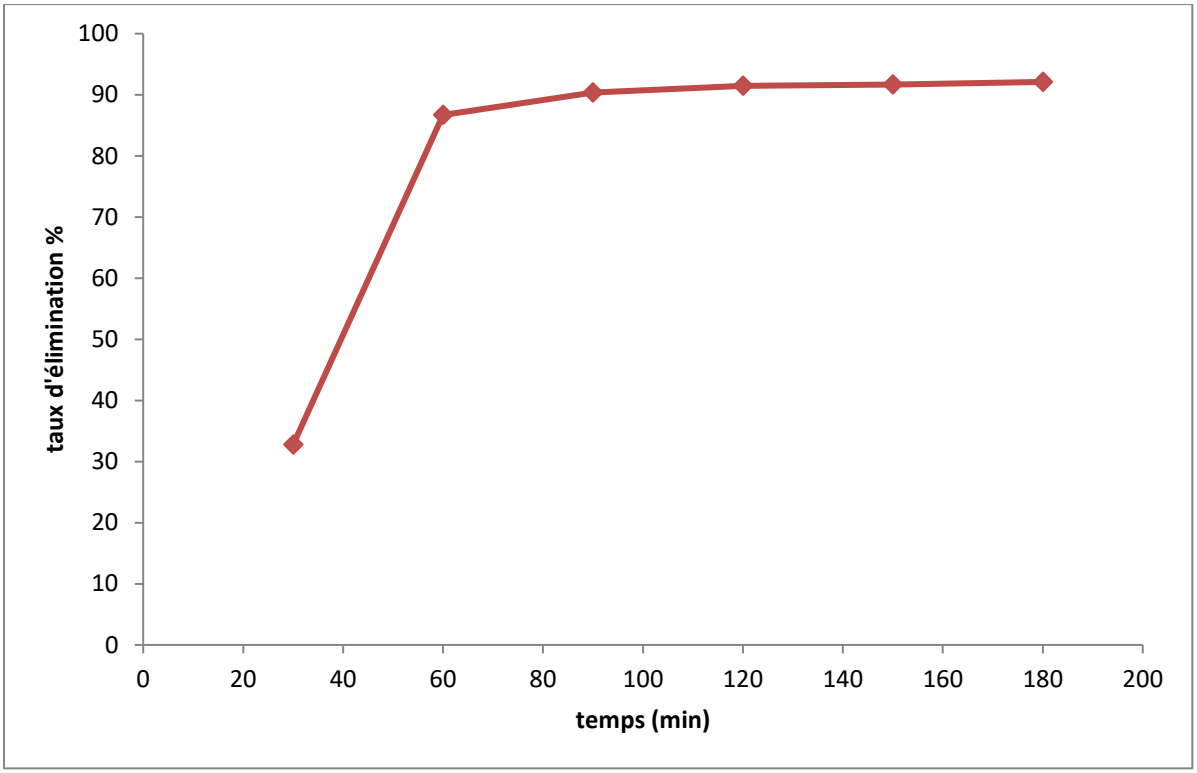

Figure 17. *Effet du temps sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par le charbon actif*

D'après la **Figure 17**, le taux d'élimination du Bleu de Méthylène augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation à partir de deux heures où ce pourcentage ne change plus.

4.6 Isotherme d'adsorption

L'adsorption du bleu de méthylène à l'équilibre par un charbon actif est étudiée en construisant des isothermes d'adsorption, réalisées à une température constante (20 °C), et obtenues en reportant la quantité de colorant adsorbé normalisée par la masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration en colorant dans la solution (C_e).

Les échantillons utilisés pour construire ces isothermes sont obtenus en mettant en contact un volume V de 100 *mL* des solutions de colorant de concentrations C de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, et 200 *mg/L* auxquelles nous rajoutons une masse d'adsorbant connue (m=0.4 *g*) pendant un temps suffisant pour établir l'équilibre (2h) **(Fig. 18)**.

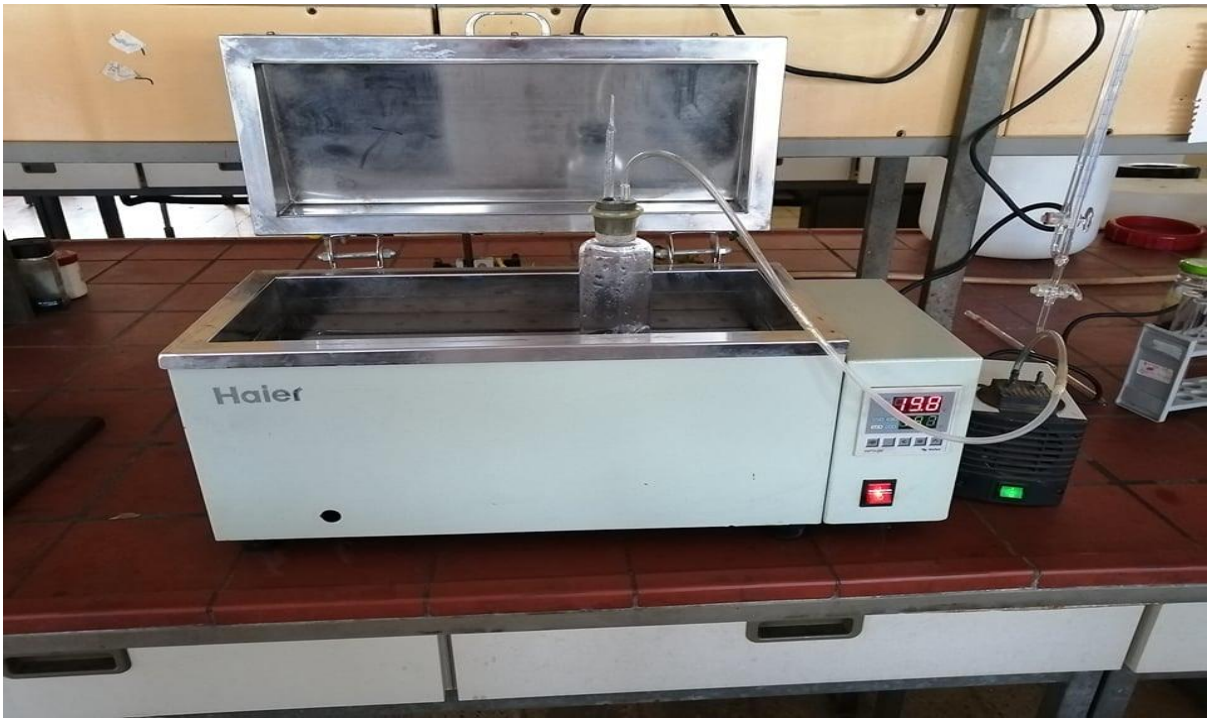

Figure 18. *Montage expérimental d'adsorption de BM sur CAG*

A l'équilibre, l'adsorbant chargé en polluant est séparé de la solution par filtration **(Fig.19)**.

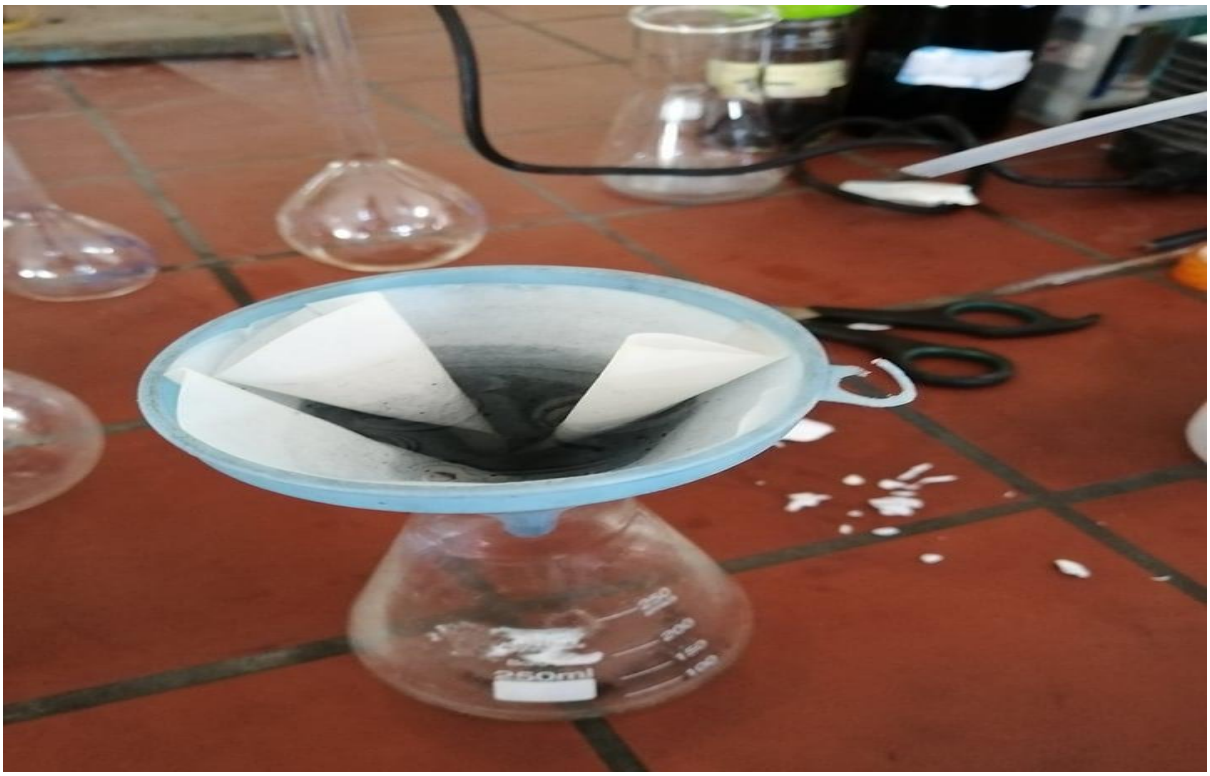

Figure 19.*Filtration d'une suspension*

La quantité de colorant non adsorbée dans la solution (C_e) est déterminée par dosage spectrophotométrique. La quantité de colorant adsorbé q_e est obtenue à partir de l'équation

$$x/m = qe = \frac{(C0 - Ce) \cdot V}{m} \ (mg/g)$$

q_e : La quantité de colorant adsorbé (*mg/g*)

C_0: concentration initiale de la solution (*mg/L*).

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

V : volume d'adsorbat (*mL*).

m : masse de l'adsorbant (*g*).

Les valeurs d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre sont reportées dans le **Tableau6**.

Tableau 6. *Valeurs d'adsorption du bleu de Méthylène sur le charbon actif granulé commercial*

Temps (*h*)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
F	1	1	1	1	1	1	1	100	100
C_0 (*mg/L*)	5	10	20	30	40	50	100	150	200
Abs	0,086	0,087	0,109	0,294	0,503	0,813	1,442	0,424	0,601
Ceq (*mg/L*)	0,465	0,470	0,589	1,589	2,719	4,394	7,794	57,297	81,216
Qeq (*mg/g*)	1,134	2,382	4,852	7,103	9,320	11,401	23,051	23,175	29,696
Ceq/ Qeq	0,410	0,197	0,121	0,223	0,292	0,385	0,338	2,472	2,735
log Ceq	-0,332	-0,327	-0,230	0,201	0,434	0,643	0,892	1,758	1,909
log Q_{eq}	0,054	0,377	0,686	0,851	0,969	1,056	1,362	1,365	1,472

4.6.1 Modèle de Langmuir

La **Figure 20** représente l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif granulé commercial sous agitation par air. Nous avons appliqué le modèle de *Langmuir* non linéaire en utilisant le tableur Kaleida-graph sans avoir à linéariser le modèle. Les valeurs de K_L (*constante de Langmuir*) et de b (capacité maximale selon ce modèle) sont respectivement de 0.214 *mg/L* et 29.012 *mg/g*. C'est une valeur de capacité assez modeste qui peut être expliquée par les conditions opératoires simulant celles d'un aquarium, dont notamment l'agitation.

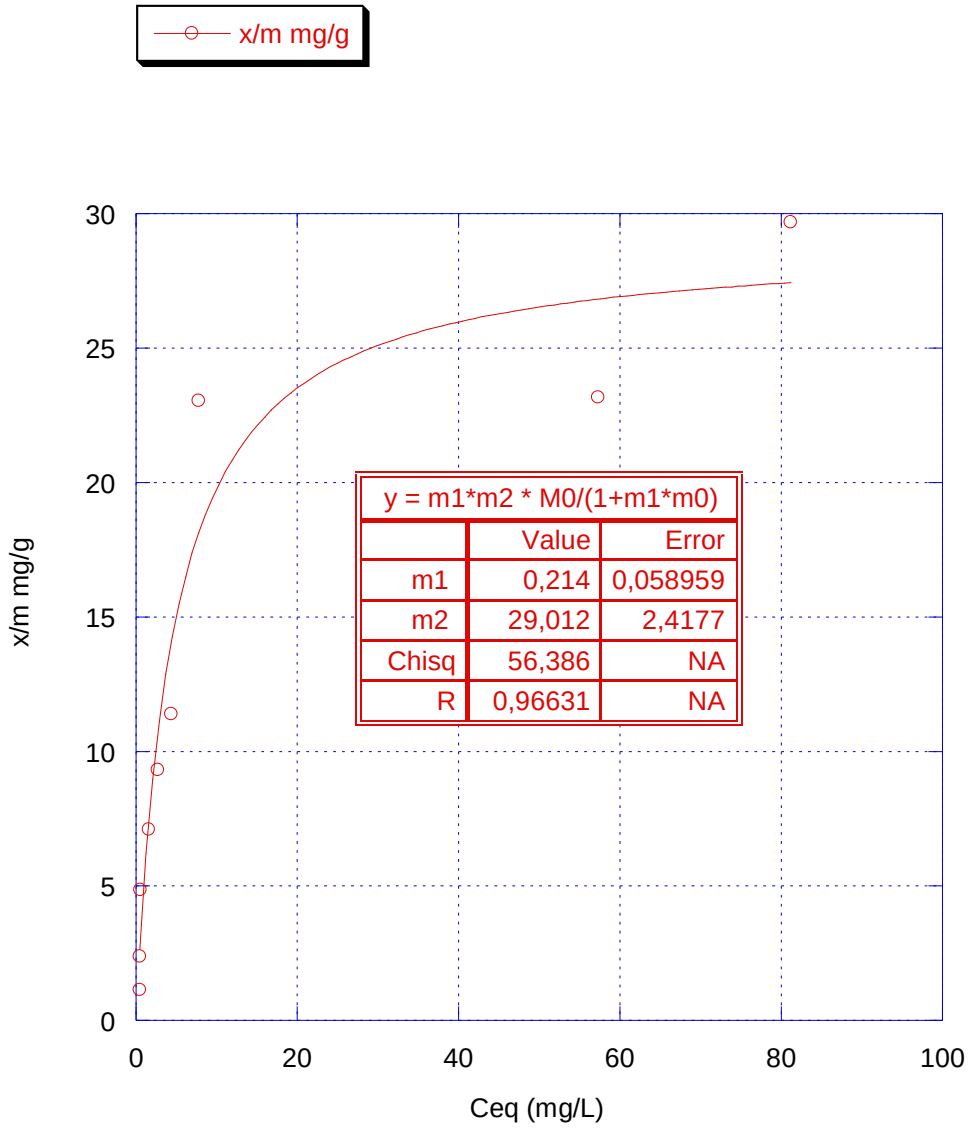

Figure 20. *Isotherme d'adsorption du BM par le charbon actif granulé commercial. Application du model du modèle de Langmuir non linéaire*

Nous avons également essayé les deux modèles linéarisés représentés par les **Figures 21** et **22.** Ces dernières représentent les deux modèles de Langmuir linéarisés.

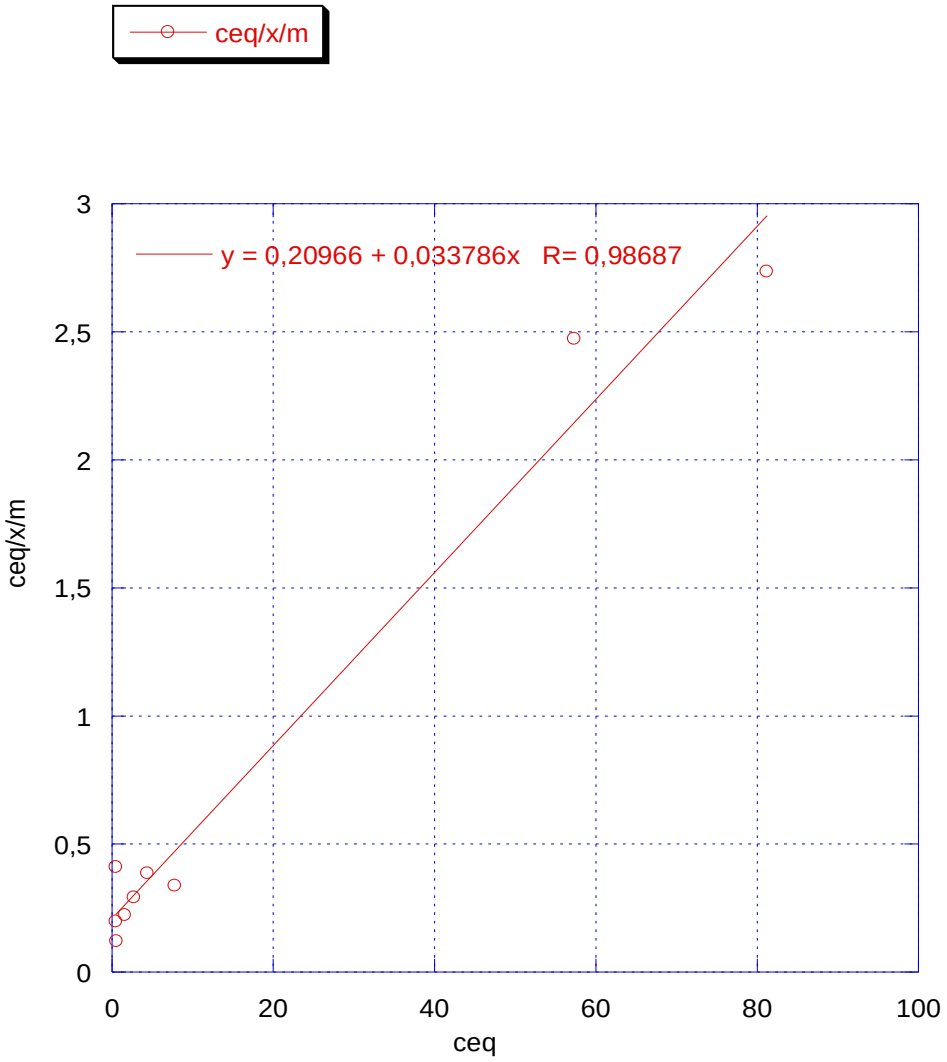

Figure 21. *Isotherme d'adsorption du BM par le charbon actif granulé commercial. Application du modèle de Langmuir linéarisé (Ce/x/m = f (Ce)*

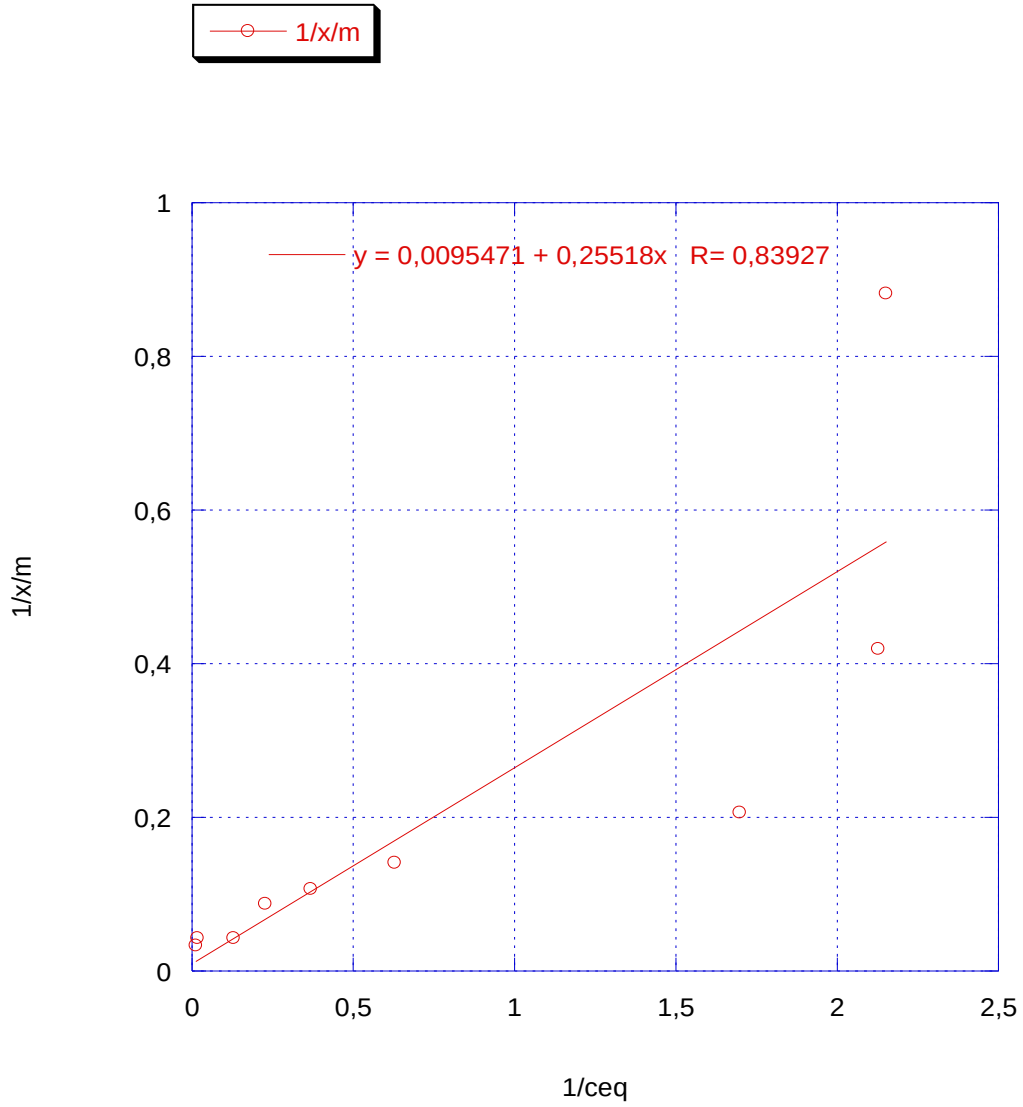

Figure 22. *Isotherme d'adsorption du BM par le charbon actif granulé commercial. Application du modèle de Langmuir linéarisé (1/x/m = f (1/Ce)*

Comparaison entre le modèle non linéaire et les modèles linéarisés

Le **Tableau 7** regroupe les valeurs du modèle de *Langmuir* sous forme linéarisée et non linéaire.

Tableau 7. *Constantes de Langmuir obtenues des modèles linéarisés et non linéaire pour l'adsorption du BM par le CAG commercial*

Valeur	Modèle non linéaire	Linéarisation (Ce/x/m) = f (Ce)	Linéarisation 1/x/m = f (1/Ce)
K_l(L/mg)	0 ,214	0,161	0,00374
b (mg/g)	29,012	29,598	104,74
r	0,966	0,986	0,839

D’après le **tableau 7**, on peut voir que les valeurs du premier modèle de *Langmuir* (0,161 et 29,598) s’approchent des valeurs du modèle non linéaire de 0,214 et 29,012. En plus, le coefficient de corrélation r pour le deuxième est faible et l’ajustement linéaire n’est pas adéquat dans ce cas. Ces calculs nous montrent la préférence à avoir pour le modèle non linéaire qui décrit mieux les données expérimentales.

4.6.2 Modèle de Freundlich

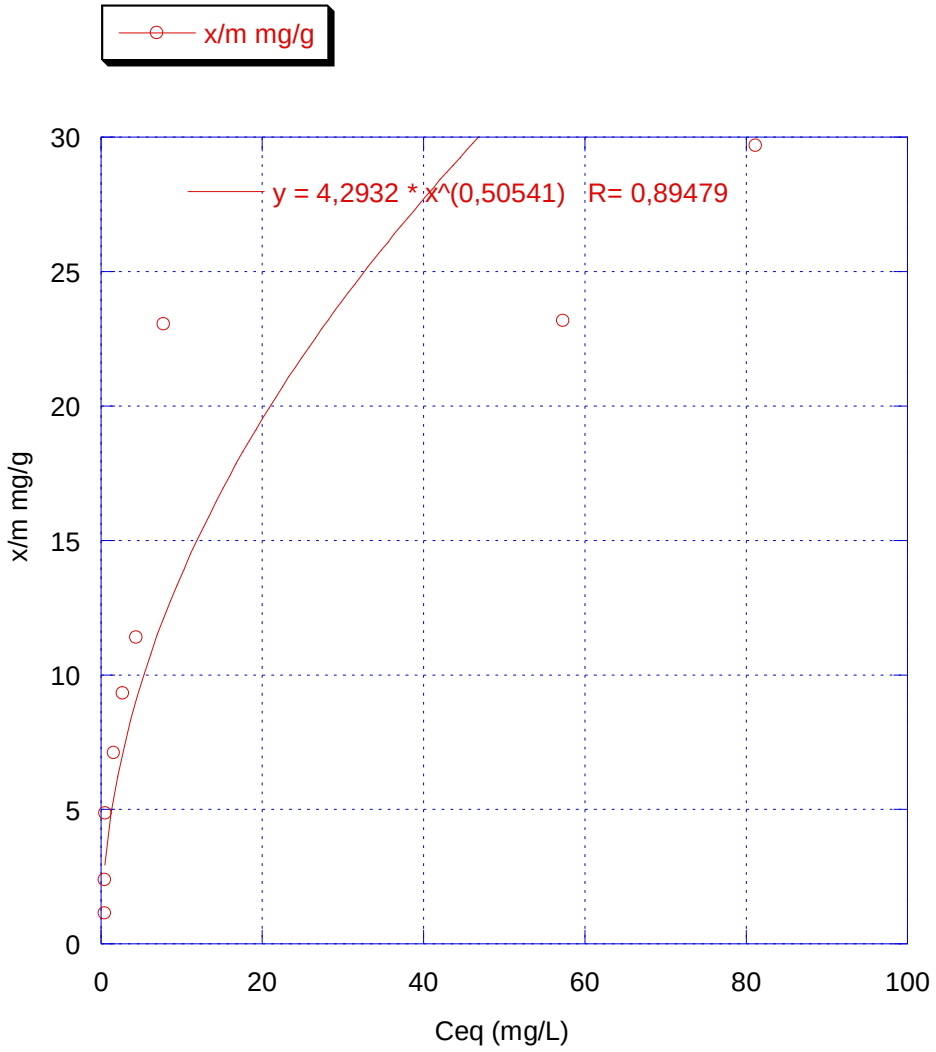

Figure 23. *Isotherme d’adsorption du BM par le charbon actif granulé commercial. Application du modèle de Freundlich non linéaire*

A partir de la **figure 23** ci-dessus, nous pouvons déduire que le modèle de *Freundlich* ne décrit pas l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif commercial, étant donné que les points expérimentaux ne tombent pas sur la courbe de modélisation et que le coefficient de corrélation est bas. Nous n'avons pas appliqué le modèle linéarisé puisque ce modèle ne convient pas au vu des résultats obtenus par l'application du modèle non linéaire.

4.7 Demande Chimique en Oxygène (DCO)

4.7.1 Principe

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder dans un certain contexte réactionnel, les substances réductrices ou oxydables contenues dans l'échantillon. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont, par exemple, pas oxydés dans ces conditions). Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu acide (H_2SO_4), et à ébullition sous reflux (T =170 °C), en présence de sulfate d'argent Ag_2SO_4 catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques et de sulfate de mercure ($HgSO_4$) agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate. **(***Norme NF T 90-101, équivalente ISO 6060***).**

Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés. Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium ($FeSO_4$ $(NH_4)_2SO_4.7H_2O$) sachant que la concentration de la solution de Fe^{2+} n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau distillée qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'. Mode opératoire 5 *ml* de la solution de bichromate de potassium (0,24 *N*) sont additionnés à l'échantillon.

Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 *ml* d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissant avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles (chauffage sous reflux). Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant deux heures (2 *h*) sur une plaque chauffante. Après refroidissement.

Le volume de l'échantillon est complété à 75 *mL* avec de l'eau distillée en suite titrée avec sulfate de fer (II) et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution ferroïne indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte au rouge violacé.

Les valeurs de la DCO sont calculées à partir de la relation suivante :

$$DCO = \frac{8000 \times C \times (V_1 - V_2)}{V_0}$$

V_2 : est le volume en *mL* de sel de MOHR versé pour l'échantillon

V_1 : est le volume en *mL* de sels de MOHR pour l'essai à blanc

V_0 : le volume de la prise d'essai

C : le titre du sel de MOHR

Il nous a été impossible de compléter le travail expérimental de mesure de la DCO pour mieux évaluer la performance du charbon actif étudié à utilisation potentielle comme filtre dans un aquarium où ce test donnerait une idée s'approchant de la réalité. Palliant ce problème, nous avons obtenu des données publiées relatives à la correspondance entre la concentration en Bleu de méthylène et la DCO **[87].**

Les valeurs sont regroupées dans le **Tableau 8**.

Tableau 8. *Correspondance entre la concentration en BM et la DCO* ***[87]***

Concentration en BM (10^{-4} *mol/L*)	**DCO (*mg/L*)**
1	26,4
2	40,0
3	73,6
4	128,0
5	216,0

Nous avons essayé de déterminer l'équation mathématique qui relie la concentration du bleu de méthylène à la DCO. La **figure 24** montre la DCO en fonction de la concentration du BM.

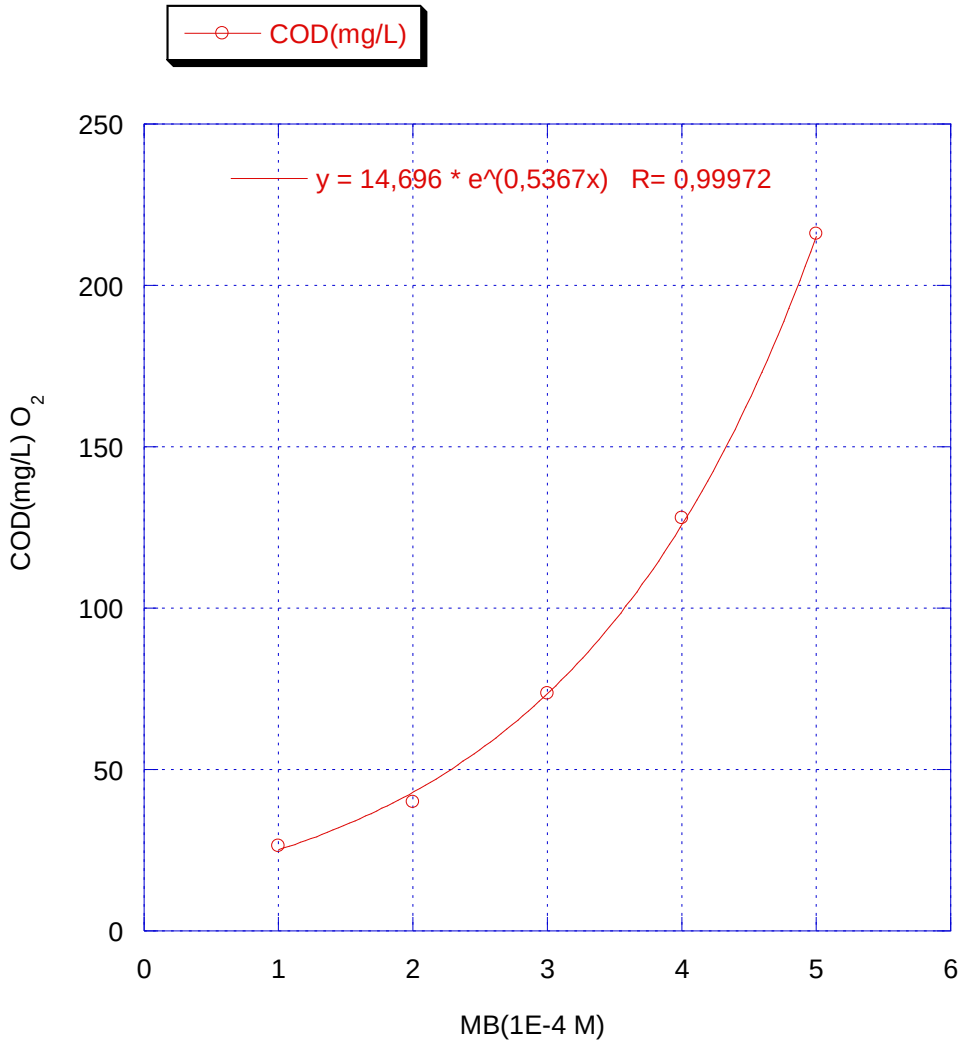

Figure 24. *La relation entre DCO et la concentration de BM*

L'application du modèle de l'exponentielle à ces données a donné l'équation suivante :

DCO (*mg/L*) = 14,696 $e^{0,5367\ [MB]}$ avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,999, ce qui nous permet de l'appliquer à nos données expérimentales comme une approche de substitution aux valeurs expérimentales manquantes. Le **tableau 9** donne les valeurs de la DCO obtenues par ce modèle en fonction de la concentration du bleu de méthylène.

Tableau 9. *DCO théorique en fonction de la concentration en BM*

C_0 de BM (*mg/L*)	**5**	**10**	**20**	**30**	**40**	**50**	**100**	**150**	**200**
C_e de BM (*mg/L*)	0,465	0 ,470	0,589	1,589	2,719	4,394	7,794	57,297	81,216
Ce (10^{-4}*mol/L*)	0,0145	0,0146	0,01841	0,04968	0,085	0,137	0,2436	1,7914	2,539
DCO (*mg/L*)	14,811	14,812	14,842	15,093	15,382	15,817	16,749	38,437	57,412

Pour la concentration en bleu de méthylène de 200 mg/L (6,2529 10^{-4}*mol/L*), l'abattement théorique de la DCO est :

DCO pour cette concentration = 14,696 e $^{(0,5367*6.2529)}$ = 421,37 *mg/L* O_2

% abattement = (421,37-57,412)/421,37 x 100% = 86,63%

Cette valeur théorique est considérable mais pour s'en assurer, il faudrait compléter l'étude par des expériences en fonction de la variation des paramètres tels que la dose du charbon actif, le mode d'agitation, la granulométrie, etc.

5 Conclusion générale

L’objectif de notre travail est l’étude de faisabilité relative à l’application potentielle d’un charbon actif commercial granulé pour l'élimination de la matière organique dans un aquarium. Le bleu de méthylène a été choisi comme modèle dans ce travail. Pour simuler les conditions d’un aquarium, nous avons opté pour l’agitation par l’air à l’aide d’une pompe utilisée à cet effet. Deux modèles ont été appliqués à l’adsorption de ce colorant par le charbon actif commercial, à savoir le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Il a été montré que le modèle de Langmuir décrit mieux les données expérimentales et le modèle de Freundlich ne convient pas. Un modèle linéarisé de Langmuir décrit d’une manière assez proche l’adsorption du modèle non linéaire qui mieux indiqué. Par contre, le deuxième modèle linéarisé ne convient pas, ce qui dénote qu’il faut utiliser avec prudence les modèles.

.

6 Références bibliographiques

[1] C. Manole Cranga, Creanga, Carmen Manole. 2007. "Procédé AD-OX d'élimination de Polluants Organiques NonBiodégradables (Par Adsorption Puis Oxydation Catalytique)." *These de Doctorat*. 294:200.

[2] World Health Organization. 2011. Guidelines for drinking-water quality. 4th Edition. http://www.who.int

[3] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters are view. 2004. *Environ. Int.* 30 (7) 953-971. doi: 10.1016/j.envint.

[4] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. 2013. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 1(4) 629-641. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.014.

[5] R, Konduru, T, Ramakrishna, T. Viraraghavan. 1997. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Science and Technology*. 36 (2–3). 189-196. https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00387-9.

[6] Hem Lata, V.K. Garg, R.K. Gupta. 2007. Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using Parthenium hysterophorus: An agricultural waste. *Dyes and Pigments*. 74 (3) 653-658. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.04.007.

[7] D. Gaujous. La pollution du milieu aquatique. 1995. *Edition. Tec & doc*.

[8] S. Rezaei, H. Abadi, M Reza Sebzari, M. Hemati, F. Rekabdar, T. Mohammadi. 2011. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily ». *wastewater. Desalination*. 265: 222-228.

[9] K. Agenson, O, Oh. J. I, Urase. T. J. Membr. 2003. Retention of a widevariety of organic pollutants by different nano filtration /reverse osmosis to reduce pollutants. Industrial. Wastewater. *J. Membrane Science*. 225 : 91-103.

[10] N. Barka. 2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté. *Thèse doctorat*, faculté des Sciences Agadir.

[11] N. Ben Somam. 2011. Dépollution des eaux usées sur un support naturel. *Thèse magister*. Université Abou Bakr Belkaid Telemcen, Algerie.

[12] I. Gulkaya, G.A Surucu, F.B Dilek. 2006. Importance of H2O2/ Fe2+ ratio in Fenton's treatment of a carpet dye in wastewater. J. *Hazardous Materials*. 136 : 763-769.

[13] J.J. Le frère. 2000. La transfusion sanguine : Une approche sécuritaire. *Jhon Libbey Eurotext*. 450

[14] P. Barriot, V. Danel. 1999. Intoxications aigues en réanimatio. *Groupe liaisons S.A. 2ème édition.*

[15] M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad. 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 177: 70–80.

[16] L. W. Low, T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari. 2013 Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. 2013. *Separation Science and Technology*. 48: 1688-1698.

[17] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman.. 2009. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials.* 164: 53–60.

[18] M.S.U. Rahman, J.I. Han. 2012. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by typhaangustata phytomass.. *Int. J. Environ. SCI. Technol*.

[19] P. Mays. 1999. Charbon actif et dépollution, Environnement et technique. *Ed. Polutec*. 1893 : 87-89.

[20] Cours de Tamar Kohm, water et waste water Treatment, Adsorption, solide. 16-23

[21] O. Bouras. 2003.. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. *Thèse de doctorat*, E.D.S.T.S, Université de limoges.

[22] International Union of Pure and Applied Chemistry. 1985. *Pure &Appl..Chem*, 57: 63.

[23] *A. Elabed*. 2007. Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, *Thèse Doctorat*, Université Mohammed V, Maroc.

[24] Sarah Khirani. 2007. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. *Thèse de doctorat*. Institut national des sciences appliquées de Toulouse.

[25] Altinbas U., S. Dokmeci & A. Baristiran. 1995. Treatability study of wastewater from textile industry. *Environ. Technol.* 16: 389-394.

[26] J. Omlin, L. Chesaux. 2010. Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

[27] Degrémont. 2005. Mémento. *Technique de l'eau 10eme édition, Paris.*

[28] N. Bouziane. 2007. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, *Mémoire de Magister*, Université Mentouri de Constantine.

[29] Lenntech. 2004. Traitement de l'eau et de l'air.

[30] N. Yahiaoui. 2012. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, *Mémoire de Magister*, Université de Tizi Ouzou.

[31] *J. Omlin, L. Chesaux*. 2010. Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines**,** Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

[32] Degrémont. 1989. Mémento technique de l'eau. *9ème Edition, Tec et Doc Lavoisier, Paris.*

[33] *S. Marsteau*. 2005. Adsorption, traitements des gaz dangereux captés sur les lieux de travail**,** Edition 4263, Département Ingénierie des Procédés, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS).

[34] R. Desjardins. 1997. Le traitement des eaux. *2ème Edition, E.P Montréal*.

[35] C. Manole Cranga. 2007. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique. *Thèse de doctorat*. Institut National Polytechnique de Toulouse.

[36] J.Goupy. 2000. Modélisation par les plans d'expériences. *Technique de l'ingénieur, R275*

[37] V. Boonamnuayvitayaa *et al.* 2005. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and Purification Technology*. 42: 159–168.

[38] Dinesh *et al*. 2006. Activated carbons and low-cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Hazardous Materials*. 137: 762–811.

[39] M. Ug˘urlu *et al*. 2008. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl2 activation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 111: 228–235.

[40] N. El Hannafi *et al*. 2008. Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimization. *Desalination*. 223 : 264–268.

[41] L. Khezami. 2005. Adsorption de chrome (VI) sur charbon actif. Etude paramétrique et influence du mode d'activation. *Ed. SFGP, Paris.*

[42] N. Krou. 2010. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD- OX d'élimination de polluants organiques. *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Toulouse.

[43] A. Demirbas. 2009. Agriculturally based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 167 : 1–9.

[44] Hazourli, S. 1991. Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains. *Thèse de Doctorat*, USTHB, Alger.

[45] S. Derveaux. 2004. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. *Thèse de doctorat*, Institue nationale des sciences appliquées de Lyon.

[46] L. Wangaet N. Balasubramanian. 2009. Electro chemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds. *Chemical Engineering Journal*. 155: 763–768.

[47] H. Zhang, 2002. Regeneration of exhausted activated carbon by electro chemical method. *Chemical Engineering Journal*. 85: 81–85.

[48] H. Hutchinson *et al.* 1990. Amicrobial regeneration process for granular active carbon, process modeling. 1209-1215.

[49] YI. Matatov-Meytal, M. Sheintuch. 1997. Abatement of Pollutants by Adsorption and Oxidative Catalytic Regeneration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 36: 4374-4380.

[50] O. Kiyokazu, S. Kazuyoshi, T. Toshihiro, N. Katsuyuki. 2007. Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation, *Water Research*. 41 (5):1045-1051. https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.032

[51] S. Richard, I. Horng, T. Chin. 2008. Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H2O2/UV oxidation, *Journal of Hazardous Materials*.154 (1–3):366-372. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.033.

[52] J.Matos, C. Nahas, L. Rojas &M. Rosales. 2011. Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. 1. Physical activation and pyrolysis. *Journal of hazardous materials*, *196*, 360–369. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.046

[53] M. Hamzaoui, B. Bestani, N. Benderdouche. 2018. The Use of Linear and Nonlinear Methods for Adsorption Isotherm Optimization of Basic Green 4-Dye onto Sawdust-Based Activated Carbon. *Journal of Material and Environmental Sciences* 9(4):1110–18.

[54] T.A. Kurniawant, G.Y. Chan, W.-H. LO, S. Babel. 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of The Total Environment*, 366 (2–3): 409-426. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.001.

[55] S.J.T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, R. Perry. 1992. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Science of The Total Environment*. 116 (1–2) : 31-52. https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90363-W .

[56] L. Temdrara. 2014. Étude des proprietes d'adsorption de carbonactora base d'une compose lignicellulosique par adsorption an phase gazeuse et liquide et par colorimétrie l'immersion application au domaine de l'environnement. *Thèse de doctorat,* département de chimie, Université de USTHB.

[57] Z.Belamri. 2008. Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2. *Thèse de magister*. Université de Constantine.

[58] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. 1969. School of Chemistry, University of Bristol, U.K

[59] E. Anwar. 2007. Réactivité Thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique. *Thèse de Doctorat Rabat*.

[60] W.M. Bundy, C. Harvely. 1993. The diverse industrial applications of kaolin ». dans: H.H. Murray, Bundy W, Harvely C, Kaolin genesis and utilization. *Clay Minerals Society*.

[61] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. 1985. *Pure Appl. Chem*. 57: 603

[62] M.Suzuki. 1990. Adsorption Engineering. *Elsevier*. Amsterdam

[63] S. Yahya Al-Degs. 2008. Effect of solution *p*H, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*. 77: 16-23.

[64] J.M Cases, U. Lietard, J. Yvon, J.F. Delon. 1982. Etude des propriétés cristallochimiques morphologiques et superficielles de kaolinites désordonnées. *Bull. Miner*. 105: 439-455.

[65] G. Le Ca er, R. De Araujo-Pontès, D. Osso, S. Bégin-Colin, P. Matteazzi. 1994. Mécano synthèse de composés et de composites nanocristallins. *Journal de physique IV*, Colloque C3, supplément au Journal de Physique III, 4 : 233-241.

[66] M. Ibrahim Nawel. 2006. Modification de carbonactorcomerciaux pour Hmd adsorption specifique, Universite de Mostaganem. Faculté des sciences et technologies de l'ingénieur

[67] Benderdouche, N. 2004. Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel, et acide acétique. *Thèse de Doctorat*. Département de chimie. Université de L'USTO-ORAN.

[68] F. Almardini. 2006. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux, Effet compétiteur des matières organiques naturelles. *Thèse de doctorat*. Université de Poitiers.

[69] So Azzouzi, 1999. *In* Arias et cool. 2002. Préparation des composites bentonite-devers de p4vp application a la relation décolorants textile, Université d'Agadir.

[70] R. Desjardins. 1990. Le traitement des eaux. 2éme Edition revue et améliorée. *Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal.*

[71] N. Bouziane. 2007. Elimination Du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique et Par Adsorption Sue La Bentonite et Le Charbon Actif En Poudre. *Mémoire de Magister* en Chimie. Université Mentouri de Constantine.

[72] H. Benhaoua. A. Gacem. 2008. L'adsorption d'une méthode biologique pour le traitement des eaux résiduaires du complexe laitier. *Mémoire de Master*. Université de Mostaganem.

[73] D. Mohan, K.P. 2002. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. *Water Research*. 36: 2304-2318.

[74] W. Stumm, J.J. Morgan. 1981. Aquatic chemistry. *Wiley- Interscience. John Wiley et Sons, 2nd Edition.*

[75] J. Jr. Weber. 1972. Adsorption in physicochemical process for water quality control, *Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Weleyinter-science, N Y.* Chap. 5: 199-259.

[76] J. Immyl, H. Umppry, E. George, H. Kelleur. 2001. Procédés de séparation techniques, sélection, dimensionnement. 147 –148.

[77] R.Bojorge, N., Salgado, A. M., & Valdman, B. 2009. The evolution and developments of immunosensors for health and environmental monitoring: problems and perspectives. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 26 (2), 227-249. https://doi.org/10.1590/S0104-66322009000200001.

[78] D.H. *Everett. Pure Appl. Chem*. 1972. 31 (4): 577-638. http://dx.doi.org/10.1351/pac197231040577

[79] Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*. 24: 1-39

[80] Y.S. Ho, G. McKay. 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*. 70 (2):115-124. https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1

[81] W.J. Weber, J.C. Morris. 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 89 : 31-60

[82] A. Mallah. 2012. Adsorption de produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre en vue de leur élimination. *Mémoire d'Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, ENP.*

[83] Khelili.R, Lazali.D. 2015. Etude des propriétés physico-chimiques et bactériologiques de l'eau du barrage Harraza (Wilaya de Ain Defla).

[84] Felfoul. R, Hadjyahya.S. 1999. Contribution au traitement des eaux d'oued boutane (Khemis Miliana) Choix d'un procédé d'épuration Centre université de Khemis Miliana.

[85] Kahoul M & Touhami M. 2014. "Evaluation de la qualite physico-chimique des eaux de consommation de la ville d'Annaba (Algerie). *Larhyss Journal*. 19:129–38.

[86] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller. 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases" *Journal of the American Chemical Society*. 62: 1723-1732.

[87] Borhade, Ashok V., Dipak R. Tope, and Bhagwat K. Uphade. 2012. An Efficient Photocatalytic Degradation of Methyl Blue Dye by Using Synthesised PbO Nanoparticles. *E-Journal of Chemistry* 9(2):705–15.