

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université « Abbas Laghrour » - Khenchela
Faculté des Sciences et Technologies



Département des Sciences de la Matière



N° de série :

Mémoire de Fin d'Études

Pour l'obtention du diplôme de Master(LMD)

Spécialité : Chimie

Option : Chimie analytique

Rétention du fer sur le charbon actif par adsorption en mode dynamique

Réalisé par : Boughoual Houssam Eddine

Dirigé par : Dr. HEZIL Naouel

Membres de jury

Allouche Fatima

Présidente

MCB Université Khenchela

Boughoual Amina

Examinatrice

MCB Université Khenchela

Juillet 2021

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant pour son guide et sa protection.

Nos sincères remerciements à Dr. Hezíl Naouel qui a dirigé ce travail. Pour sa patience, et surtout pour sa confiance, ses remarques et ses conseils, sa disponibilité et sa bienveillance.

Nous remercions vivement l'ensemble des membres de jury d'avoir accepté, d'examiner ce travail: Dr. Allouche Fatima et Dr. Boughoughal Amína.

Nous remercions également tous les ingénieurs et les techniciens du laboratoire de l'université Abbes Laghrour Khenchela, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

A nos enseignants toutes les expressions de respect et de gratitude.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de notre projet.

Dédicace

Je dédie ce travail :

*A mes très chers **parent**, En témoignage de ma reconnaissance pour leur patience, leur soutien tout long de mes études. qu' 'ALLAH leurs prêt santé.*

*A mes **frères***

*A mes **amies***

Et à tous les membres de ma famille

Et tous ceux qui aiment

Je dédie ce travail en témoignage de mon profond respect.

الملخص

يعد تلوث المياه من النفايات الصناعية مشكلة خطيرة في العديد من البلدان. يمكن أن يتسبب هذا التلوث في آثار ضارة على البيئة. للحد من الآثار الضارة لهذه الملوثات ، يتم تنفيذ العديد من عمليات معالجة مياه الصرف الصحي ، ولا سيما فيزيائية كيميائية ، ولا سيما تقنية الامتزاز. تتكون الدراسة الحالية من استخدام الكربون المنشط في عملية الامتزاز ، لمعالجة النفايات المعدنية ذات المنشأ الصناعي. أجريت الاختبارات على الحديد (Fe) وهو معدن ثقيل ، وأظهرت إزالة ملحوظة من الدقائق العشر الأولى. تمت دراسة تأثير العوامل التجريبية المختلفة: كتلة المادة الماصة ، ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة. تُظهر دراسة الأيزوثرم أن نموذج منحنى بيرسي يصف جيدًا عملية امتزاز الحديد على الكربون المنشط.

الكلمات المفتاح: مياه الصرف، الكربون المنشط، الامتزاز، مياه الصرف الصناعي، الحديد، الإيزوتارم.

Résumé

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment Physico-chimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. La présente étude consiste à utiliser un charbon actif dans un procédé d'adsorption, pour traiter des rejets métallique d'origine industrielle. Les essais ont été réalisés sur le Fer (Fe) qui est un métal lourd, ils ont montré une élimination remarquable dès les dix premières minutes. L'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudiée : masse d'adsorbant, pH et température. L'étude de l'isotherme montre que le modèle courbe de Percée décrit bien le processus de l'adsorption du Fer sur le charbon actif.

Mot clés : eaux usées, charbon actif, adsorption, rejets industriels, fer, isothermes.

Abstrat

Water pollution from industrial waste water is a serious problem in many countries. This pollution can cause adverse effects on the environment. To reduce the harmful effects of these pollutants, several methods for waste water treatment, especially physic-chemical are implemented, in particular, the technique of adsorption. The present study is to use activated carbon in an adsorption process, to treat metal discharges from industrial sources. The tests were performed on the iron which is a heavy metal, they showed a remarkable elimination in the first ten minutes. The influences of various experimental parameters were studied: adsorbent mass, pH and temperature. The study of the isotherm shows that the Percee curve model describes the process of adsorption of iron on the activated carbon.

Keywords: Waste water, activated carbon, adsorption, industrial discharges, iron, isotherms.

Liste des Figures

Titre	page
Figure II.1.Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	8
Figure II.2.Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau Microporeux.....	11
Figure II.3.Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	15
Figure II.4.Modèle d'adsorption de Langmuir.....	17
Figure II.5.Modèle d'adsorption de multicouche.....	18
Figure III.1.Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique.....	20
Figure III.2.Schéma du processus le plus usuel pour produire un charbon actif d'après Bansal et al.....	21
Figure III.3.Charbon actif en poudre.....	24
Figure III.4.Charbon actif en grain.....	24
Figure III.5.Charbon actif extrude.....	25
Figure III.6.Structure des pores du charbon actif	25
Figure III.7.Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux (adsorbant).....	27
Figure III.8.Une feuille de graphène et nid d'abeille.....	29
Figure III.9.Représentation schématique de la microstructure du charbon actif.....	29
Figure IV.1.Charbon actif commercial en grain.....	31
Figure.IV.2. 0,5 g de CAG dans une étuve.....	32
Figure.IV.3. Eprouvette remplie en charbon actif.....	33
Figure.IV.3. Points isoélectriques du charbon actif.....	34

Figure.IV.4.Solution FeCl₂ de concentration 10g.L⁻¹	35
Figure.IV.5.Dispositif expérimental de l'adsorption en mode dynamique.....	36
Figure.IV.6.Le dispositif expérimental du mode dynamique.....	37
Figure.IV.7.Titrage de FeCl₂ avec solution KMnO₄.....	37
Figure.IV.8.Adsorption de Fe⁺² sur CAG.....	38
Figure.IV.9.Isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fe⁺² sur CAG.....	39
Figure.IV.10.Isotherme de Freundlich de l'adsorption de Fe⁺² sur CAG.....	40
Figure.IV.11.Courbes de percée pour le Fe⁺² : a) H= 3.5 cm, 8gtte/min.....	41
Figure.IV.12.Courbes de percée pour le Fe⁺² : a) H= 3.5 cm, 37gtte/min.....	42
Figure.IV.13.Courbes de percée pour le Fe⁺² : a) H= 3.5 cm, 55gtte/min.....	42

Liste des tableaux

Titre	Page
Tableau I.1.Les sources potentielles industrielles de rejets de fer.....	6
Tableau II.1.Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	10
Tableau III.1 Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants.....	27

Abréviations

CA : Charbon actif

Co : concentrations initiales (mg.L^{-1})

Ce : concentration d'équilibre (mg.L^{-1})

Q_m : capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

KL : constante de l'équation de Langmuir (L.g^{-1})

KF : constante de l'équation de Freundlich

R² : coefficients de corrélation

R : constante des gaz parfaits ($8.3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

K₀ : constante d'équilibre

ΔQ : Variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)

MES : matière en suspension

CAC : charbons actif commerciaux

CAG : charbon actif en grain

MO : Matière organique

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

COV : composé organique volatile

MC : matières carbonée

BET : Brunauer, Emmett et Teller

Sommaire

REMERCIEMENTS

DEDICACE

RESUMES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATION

INTRODUCTION GENERALE.....I

CHAPITRE I : POLLUTION DES EAUX

Introduction1

I.1.Pollution de l'eau1

I.1.1. L'origine de la pollution1

I.1.1.1.Pollution physique1

I.1.1.2 Pollution thermique1

I.1.1.3.Pollution radioactive2

I.1.1.4.Pollution chimique3

I.2.Les métaux lourds4

I.2.1.Définition4

I.3.Le fer5

I.3.1.Déffinition5

I.3.2.Utilisation du fer5

I.3.3.Cycle, Sources naturelles et anthropiques6

I.3.4.Effets biologiques et toxicité7

CHAPITRE II : ADSORPTION

Introduction.....	8
II.1.Définition	8
II.2.Types d'adsorption.....	9
II.2.1 Adsorption chimique: (ou chimisorption)	9
II.2.2 Adsorption physique: (ou physisorption).....	9
II.3.Cinétique d'adsorption.....	10
II.4.Description du mécanisme d'adsorption.....	10
II.5.Facteurs influençant l'adsorption.....	11
II.5.1Température.....	12
II.5.2.Natures de l'adsorbant.....	12
II.5.3.Natures de l'adsorbat.....	12
II.5.4.Orientation des molécules.....	12
II.5.5.Surface spécifique.....	13
II.5.6. pH	13
II.5.7.Concentration.....	13
II-6 Isothermes d'adsorption.....	14
II.6.1.Classification des isothermes d'adsorption	15
II.6.2.Types d'isothermes	16
II.6.2.1 Isotherme de Langmuir.....	16
II.6.2.2 Isotherme de Freundlich.....	17

II-7 Les applications de l'adsorption.....	18
II.8.Adsorption en mode dynamique	19
II.8.1.Modèles d'Adsorption en mode dynamique	19
II.8.1.1.Modèle de Bohart et Adams (1920)	19
II.8.1.2.Modèle de CLARK (1987)	20
CHAPITRE III : CHARBON ACTIF	
III.1.Historique.....	21
III.2.Définition charbon actif	21
III.3.Préparation du charbon actif	22
III.3.1.Choix des matériaux d'origine	23
III.3.2 .Carbonisation	23
III.3.3.L'activation	23
III.4. Les différentes formes du charbon actif	24
III.4.1.Charbon actif en poudre	24
III.4.2.Charbon actif en grain	25
III.4.3.Charbon actif extrude	25
III.5.Propriétés de charbon actif	26
III.5.1.Volume poreux et taille des pores	26
III.5.2.Surface spécifique	27
III.5.3.Densité apparente	28
III.5.4.Granulométrie	28
III.6. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption.....	28
III.6.Application	29

III.8.Structures chimique à la surface du charbon actif	29
III.8.1.Microstructures du charbon actif	29
III.9.Les fonctions de surface	30
CHAPITRE IV partie expérimentale	
IV.1.Adsorption de Fe⁺² sur le charbon actif en mode dynamique	31
IV.2.Caractéristiques générales du charbon actif	31
IV.2.1.Détermination du pH	31
IV.2.2.Taux d'humidité	31
IV.2.3.Densité apparente	32
IV.2.4.Le pH de point de charge nulle (pHpzc)	33
IV.2.4.1.Résultats et discussion.....	34
IV.3.Adsorption de fer sur CAG en mode dynamique	34
IV.3.1.Matériels et méthodes	35
IV.3.2.Dispositif expérimental	35
IV.3.3.Isothermes d'adsorption de Fe⁺² sur CAG	36
IV.3.3.1.Mode opératoire	36
IV.3.3.2.Résultats et discussions	38
IV.3.4.Modélisation des isothermes	38
IV.3.4.1.Modélisation de Langmuir	38
IV.3.4.2.Isotherme de Freundlich	39
IV.3.4.3.Courbes de percée	41
IV.3.4.3.1.Résultats et discussions	41

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les métaux lourds utilisés en industrie sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des métaux lourds est toxique. Comme tous les composés dangereux.

Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et métaux lourds qui sont difficilement biodégradables.

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des métaux lourds. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme. Parmi ceux-ci, les charbons actifs, « carbonés » à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatiles, l'élimination des métaux lourds et le traitement des gaz.

L'élimination des métaux lourds dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux. Notre étude s'inscrit dans ce même cadre, elle consiste à mettre au point des techniques de purification des eaux peu coûteuses. La rétention de Fer par adsorption sur charbon actif (CAG)

Cette étude a pour objectif l'étude de pouvoir adsorbant de charbon actif vis-à-vis d'un métal lourd (Fer) à partir de solutions aqueuses.

Ce travail est organisé en quatre chapitres : Le premier chapitre est une revue bibliographique consacrée à la pollution de l'eau et les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement, le deuxième chapitre est consacré à la description de l'adsorption, ses types, les facteurs influents sur les cinétiques d'adsorption et les différentes isothermes d'adsorption.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les caractéristiques physicochimiques des grains de charbon actif et les différents processus de fabrication de cet adsorbant.

Le dernier chapitre comporte l'étude de l'adsorption du Fer sur les grains de charbon actif commercial. Ainsi des caractéristiques générales du charbon actif tel que le pH, la densité, l'humidité et le pH_{pzc} . Nous allons également étudier et modéliser les isothermes d'adsorption.

Enfin, le mémoire est achevé par une conclusion générale.

Introduction

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sans eau, aucun organisme, qu'il soit végétal ou animal, simple ou complexe, petit ou gros, ne peut vivre. [1], elle représente moins de 1% du volume total d'eau douce sur terre. La qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants. Ainsi l'eau propre se raréfie dans de nombreuses régions du monde telles que l'Afrique du nord, l'Inde, les pays du Golf Persique. [2]

I.1.Pollution de l'eau:

I.1.1. L'origine de la pollution:

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol.

L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, ...etc.), les eaux vannes (WC...etc.), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces,...etc.

Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...etc. [3]

Les types de la pollution :

I.1.1.1.Pollution physique:

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les eaux résiduaires industrielles, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit les éléments grossiers soit du sable ou bien (les matières en suspension) MES [4]

I.1.1.2 Pollution thermique:

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries..); l'élévation de température qu'elle induit diminue la teneur en oxygène dissous. Elle accélère la

biodégradation et la prolifération des germes. Il se trouve qu'à charge égale, un accroissement de température favorise les effets néfastes de la pollution [4]

I.1.1.3.Pollution radioactive:

La pollution des eaux par des substances radioactive pose un problème de plus en plus grave, a un effet direct sur les peuplements aquatiques en raison de la toxicité propre de ses éléments et des propriétés cancérigènes et mutagènes de ses rayonnements.[5]

- Les virus:

Ce sont des organismes infectieux de très petite taille (10 à 350 nm) qui se reproduisent en infectant un organisme hôte. Les virus ne sont pas naturellement présents dans l'intestin, contrairement aux bactéries. Ils sont présents soit intentionnellement (après une vaccination contre la poliomyélite, par exemple), soit chez un individu infecté accidentellement. L'infection se produit par l'ingestion dans la majorité des cas, sauf pour le coronavirus où elle peut aussi avoir lieu par inhalation.[6]

On estime leur concentration dans les eaux usées urbaines comprise entre 10^3 et 10^4 particules par litre. Leur isolement et leur dénombrement dans les eaux usées sont difficiles, ce qui conduit vraisemblablement à une sous-estimation de leur nombre réel.

Les virus entériques sont ceux qui se multiplient dans le trajet intestinal ; parmi les virus entériques humains les plus importants, il faut citer les entérovirus (exemple : polio), les rotavirus, les rétrovirus, les adénovirus et le virus de l'Hépatite A. [7]

- Les bactéries:

Les bactéries sont des organismes unicellulaires simples et sans noyau. Leur taille est comprise entre 0,1 et 10 μm . La quantité moyenne de bactéries dans les fèces est d'environ 10¹² bactéries/g. [7]

Les eaux usées urbaines contiennent environ 10⁶ à 10⁷ bactéries/100 ml dont 10⁵ proteus et entérobactéries, 10³ à 10⁴ streptocoques et 10² à 10³ clostridium. Parmi les plus communément rencontrées, on trouve les salmonelles dont on connaît plusieurs centaines de sérotypes différents, dont ceux responsables de la typhoïde, des paratyphoïdes et des troubles intestinaux. Des germes témoins de contamination fécale sont communément utilisés pour contrôler la qualité relative d'une eau ce sont les coliformes thermo tolérants[8]

I.1.1.4. Pollution chimique:

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle, domestique et agricole. La pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories:

a. Pollution organique :

C'est les effluents chargés de matières organiques fermentescibles (biodégradables), fournis par les industries alimentaires et agroalimentaires (laiteries, abattoirs, sucreries...), et par les effluents domestique (déjections humaines, graisses,...etc.).

La première conséquence de cette pollution consommation d'oxygène dissous de ces eaux. Les polluants organiques ce sont principalement les détergents, les pesticides et les hydrocarbures :

- Les détergents :

Sont des composés tensioactifs synthétiques dont la présence dans les eaux est due aux rejets d'effluent urbains et industriels. Les nuisances engendrées par l'utilisation des détergents sont:

- L'apparition de goût de savon.
- La formation de mousse qui freine le processus d'épuration naturelle ou artificielle.
- Le ralentissement du transfert et de la dissolution de l'oxygène dans l'eau

- Les pesticides :

On désigne généralement comme des produits utilisés en agriculture les conséquences néfastes dues aux pesticides sont liées aux caractères suivants :

- Rémanence et stabilité chimique conduisant à une accumulation dans les chaînes alimentaires.
- Rupture de l'équilibre naturel

- **Les hydrocarbures :[9]**

Provenant des industries pétrolières et des transports, qui sont des substances peu solubles dans l'eau et difficilement biodégradables, leur densité inférieure à l'eau les fait surnager. En surface, ils forment un film qui perturbe les échanges gazeux avec l'atmosphère.

b. Pollution minérale:

La pollution minérale des eaux peut provoquer le dérèglement de la croissance végétale ou trouble physiologique chez les animaux. Le polluant minéral ce sont principalement les métaux lourds et les éléments minéraux nutritifs [10]

- **Les éléments minéraux nutritifs :**

(Nitrates et phosphates) : provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques [10], il est à l'origine du phénomène d'eutrophisation c'est-à-dire la prolifération excessive d'algues et de plancton dans les milieux aquatiques.

- **Les métaux lourds:**

Sont essentiellement le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le plomb l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le fer (Fe) et le zinc (Zn). Ces éléments, bien qu'ils puissent avoir une origine naturelle (roches du sous-sol, minerais), proviennent essentiellement de la contamination des eaux par des rejets d'activités industrielles diverses. Ils ont la particularité de s'accumuler dans les organismes vivants ainsi que dans la chaîne trophique [11]

I.2.Les métaux lourds : [12]

I.2.1.Définition:

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5.
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Fe, Zn. dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : As, Cd; Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Fe, Zn.

Dès qu'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se trouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses. En effet, à côté des formes minérales les plus simples par exemple le Pb^{2+} , les métaux lourds peuvent exister aussi sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le Plomb tétra-éthyl des essences) mais aussi sous forme de complexe (exemple la salicylate de plomb) ou encore sous forme de chélate (exemple : complexe de plomb EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soient les transformations qu'elles subissent lors de leur cheminement dans l'environnement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue actuellement sous le terme d'étude de la « spéciation des métaux lourds ».

I.3.Le fer :

I.3.1.Définition :[13]

Le fer du latin « *ferrum* », est un élément métallique blanc argenté, de symbole **Fe**, magnétique et malléable. C'est un élément de transition de numéro atomique **26**. A l'état libre, le fer métallique se trouve dans les météorites, en général allié au nickel. Le métal est largement présent dans certains composés chimiques. Il occupe la quatrième place juste après l'Al (aluminium) dans la classification d'abondance des éléments dans la croûte terrestre.

Proche de l'aluminium par ses propriétés, c'est le plus abondant des métaux. De petites quantités de fer sont présentes sous formes combinées dans les eaux naturelles, les plantes et e sang.

Le fer se trouve généralement à l'état divalent dans les eaux qui ne se trouvent pas en contact avec l'air par contre dans les eaux superficielles exposés à l'air le fer est entièrement ou partiellement à l'état ferrique Fe^{+3} .

I.3.2.Utilisation du fer : [14]

Le décapage, dont le but est d'éliminer les écailles et la rouille des surfaces métalliques, est l'une des sources de pollution de l'eau par le fer, les plus importantes. Les quantités d'eau nécessaire pour le décapage varie selon le type d'installation, dans les grandes usines qui traitent plus de 10000 tonnes d'acier par mois, les quantités de liqueurs utilisées sont de 20 à 60 m^3 / jour pour les liqueurs concentrées et de 25 m^3 /heure pour l'eau de rinçage. Plusieurs composés de fer sont utilisés pour les étapes de floculation et coagulation dans le traitement des eaux. La corrosion dans les circuits de distribution d'eau et dans les circuits de

refroidissement de diverses industries a toujours posé de sérieux problèmes pour la présence de fer dans ces eaux. L'agressivité des eaux vis à vis du fer est causée par la présence d'ion H^+ libres et d' O_2 . Les sulfatobactéries et les ferrobactéries jouent également un rôle prépondérant dans le phénomène de corrosion du fer, les secondes bactéries transforment les sels solubles de fer et de Mn en composés insolubles par oxydation. Le fer existe sous différentes formes selon le pH et le potentiel d'oxydoréduction de l'eau dans laquelle il se trouve.

I.3.3.Cycle, Sources naturelles et anthropiques : [15]

Le fer peut être entraîné dans les eaux par diverses voies dont principalement la dissolution superficielle des roches, le lessivage des terrains miniers, les rejets industriels directement dans les eaux ou bien dans l'atmosphère et les particules émises retombant à la surface de la terre avec les pluies.

Les sources potentielles industrielles de rejets de fer soluble dans les eaux sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau I.1: Les sources potentielles industrielles de rejets de fer

Extraction des minerais
Transformation des minerais
Industrie chimique
Industrie de teinture
Métallurgie et sidérurgies
Conservation alimentaire
Tanneries et production du dioxyde de titane

C'est l'industrie sidérurgique qui semble la source de pollution la plus importante .Le déversement des eaux résiduaires des ateliers de décapage dans les cours d'eau et les égouts est particulièrement dangereux en raison de la présence de concentrations d'acides et de sels de fer ; les formes de pollution de l'eau imputable au décapage sont les suivantes :

- Transformation par hydrolyse des sels ferreux en hydroxydes ferreux insolubles qui oxydés par l'oxygène dissous dans l'eau se transforme en hydroxydes ferriques donnant un important précipité brunâtre.
- Réduction de la teneur en oxygène dissous ce qui diminue le pouvoir auto épurateur du cours d'eau.

- Dépôt ferrique sur la faune et la flore et prolifération des bactéries assimilant les matières ferrugineuses

D'autre part, les rejets dans l'atmosphère des fumées rousses d'oxyde de fer sont un autre type de pollution dû à l'industrie sidérurgique. Ces fumées se forment lors des procédés d'élaboration de l'acier (cas du complexe sidérurgique d'El-Hadjar).

I.3.4.Effets biologiques et toxicité : [16]

Le fer dans les eaux semble avoir un effet de stimulation sur la croissance algale vis à vis des poissons ; la toxicité du fer dépend du pH et est reliée au dépôt d'hydroxyde ferrique sur les branchies. Vis à vis des organismes inférieurs et microorganismes, la limite de toxicité est considérablement plus élevée et dans le plus défavorable des cas est de l'ordre de 80 mg /L., le fer à une concentration de 0.52 mg/L cause la mort d'œufs de poissons incubés. Celle-ci résulterait d'une précipitation du fer sous forme d'oxydes sur la membrane de l'œuf. Le fer est un oligo-élément indispensable à la vie et, de ce fait, il est indispensable dans le régime alimentaire de l'homme et des mammifères; néanmoins sa présence à de trop fortes concentrations dans l'eau, si elle ne présente pas de problèmes de toxicité entraîne divers inconvénients : goût et odeur désagréable et plus particulièrement dans les systèmes de distribution d'eau, des dépôts dans les canalisations favorisant le développement de bactéries filamenteuses dont la présence peut être gênante dans certaines eaux à usage industriel ; dans bien des cas un prétraitement de l'eau devra être appliqué afin d'éliminer le fer .

Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.1.Définition :

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant. La fixation provient de l'établissement entre le solide et les molécules, de liaisons de Van Der Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre (5 et 40 kJ/mol). [17]

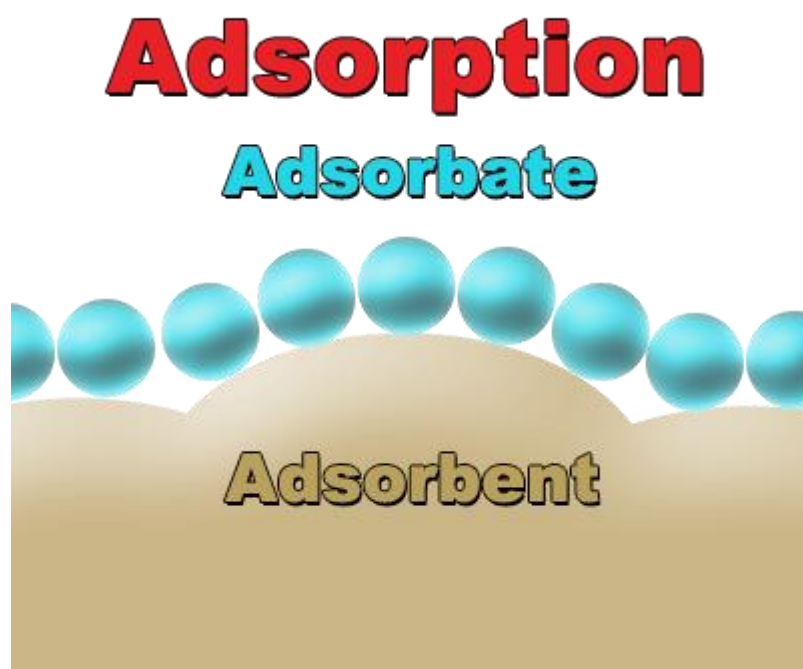


Figure II.1. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

II.2.Types d'adsorption:

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

II.2.1 Adsorption chimique: (ou chimisorption)[18]

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. D'après WEBER [19], l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon.

II.2.2. Adsorption physique: (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [20,21]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

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

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption :

Tableau II.1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

II.3. Cinétique d'adsorption:

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [22]. Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [23].

II.4. Description du mécanisme d'adsorption: [24, 25]

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. (La figure II.2) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

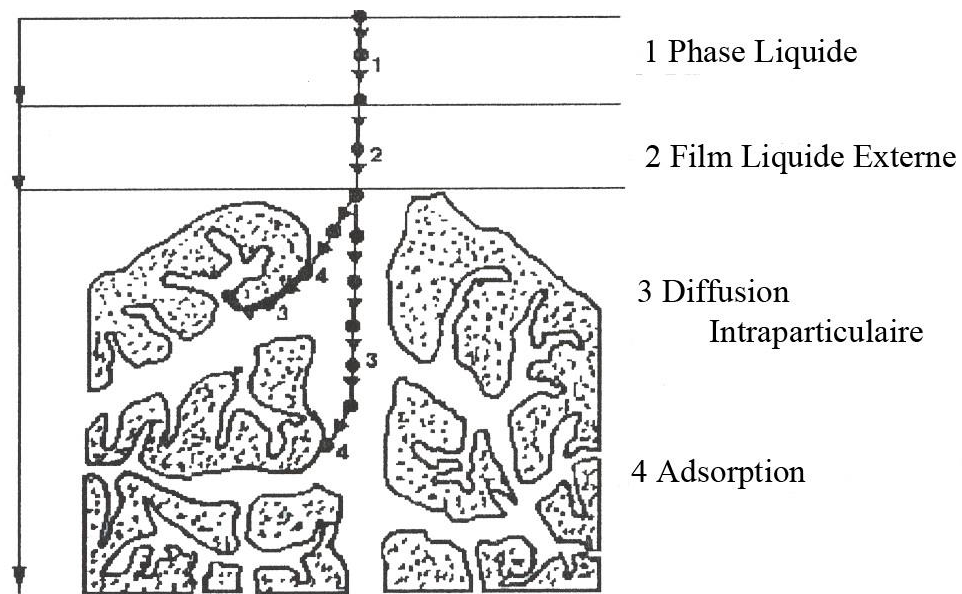


Figure II.2: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [26].

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

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II.5.Facteurs influençant l'adsorption:[27, 28, 29]

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

II.5.1 Température:

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

II.5.2. Natures de l'adsorbant:

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

II.5.3. Natures de l'adsorbat:

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

II.5.4. Orientation des molécules:

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certain

métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

II.5.5. Surface spécifique:

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

II.5.6. pH :

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand le pH est faible la prévalence en solution des H^+ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH^- élevés), la charge nette de surface sera négative. Le suivi de l'évolution de la charge de surface permet de constater qu'elle passe par un état de neutralité de cette charge de surface, le pH correspondant à cet état est appelé pH_{pzc} (pH du point de charge nulle).

En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

- $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$: la charge de surface nette est positive.
- $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$: la charge de surface nette est négative.

II.5.7. Concentration

Plus la concentration en gaz dans l'air est élevée, plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant) est importante.

Une isotherme d'adsorption exprime, pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité statique (à l'équilibre thermodynamique) d'adsorption en fonction de la concentration ou pression partielle de la phase gazeuse.

Il existe différents profils d'isothermes. Les principales mises en équations sont celles de Langmuir, Freundlich et de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

II-6 Isothermes d'adsorption: [30]

L'adsorption du soluté est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche, mais ce n'est plus le cas dans les couches suivantes.

Toutefois l'adsorption du soluté en multicouche a été observée dans certains cas, en se basant sur la forme des isothermes établies et sur le fait que la surface spécifique évaluée à partir de l'hypothèse d'une monocouche est trop faible. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution.

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante:

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

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbant en (mg/l);

C_e : concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg/l);

m : masse de l'adsorbant.

Q_e : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g).

V : volume de la solution.

II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption:

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât 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 II.3) présente cette classification.

Types ou groupes principaux ↓	Groupes ⇒				
	1	2	3	4	Max
S					
L					
H					
C				-	-

Figure II.3: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [30]

➤ **Type S:**

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

➤ **Type L:**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

➤ **Type H:**

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie

qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

➤ **Type C:**

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

II.6.2.Types d'isothermes:

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté ($Q_e = f(C_e)$) dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les deux principaux types:

II.6.2.1 Isotherme de Langmuir:[31]

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse.

Langmuir postule que la masse du gaz adsorbée par unité de surface tend vers limite, lorsque la pression du gaz devient grande. Dans ces conditions, le solide est recouvert d'une couche monomoléculaire de gaz (FigureII.4).

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

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{k \cdot C_e}{1 + kC_e}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{kQ_m} \cdot \frac{1}{C_e}$$

En portant $\frac{1}{Q}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{kQ_m}$ et d'ordonnée à l'origine

$\frac{1}{Q_m}$ cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

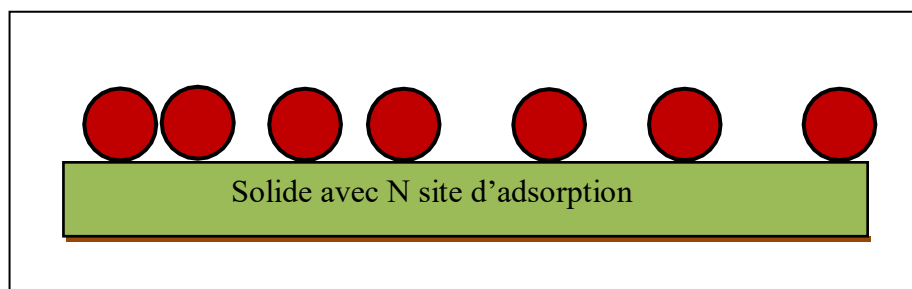


Figure II.4: Modèle d'adsorption de Langmuir

II.6.2.2 Isotherme de Freundlich:[32]

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme :

$$Q = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (I.4)$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et **1/n**: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (I-5)$$

En traçant **LnQ** en fonction de **Ln Ce**, on obtient une droite de pente **1/n**et d'ordonnée à l'origine **Ln K_f**

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure II.5)

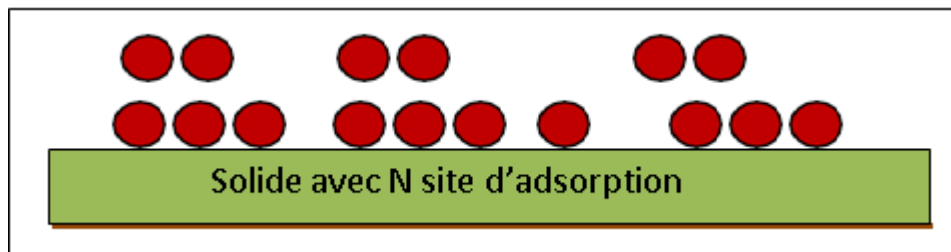


Figure II.5 : Modèle d'adsorption de multicouche

II-7 Les applications de l'adsorption:

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le

phénomène d'adsorption des substances réagissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz [33], qui permet de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc...), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silica gel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III par adsorption sur une alumine, silice, kaolin.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface.

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes.

L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

II.8. Adsorption en mode dynamique :

Les essais dynamiques sont réalisés dans des colonnes d'adsorption à hauteur et section connues. Le lit fixe d'adsorbant d'une certaine hauteur est traversé par un courant d'adsorbat en continu avec un débit connu; au cours du passage le soluté est retenu progressivement par l'adsorbant.

Ces essais permettent le tracé des courbes de fuite montrant la saturation du solide adsorbant. Bohart et Adams, en 1920 étaient les premiers chercheurs qui ont exploité ces courbes, mais par la suite beaucoup d'autres scientifiques se sont inspirés de leurs équations en proposant à leur tour d'autres modèles tels que le modèle de Dole et Klotz en 1946, Hutchins en 1973, Clark en 1987, Wolborska en 1989. L'exploitation de ces modèles a permis de faire l'étude cinétique, l'étude des capacités d'adsorption et du déplacement des fronts d'adsorption en fonction des vitesses de passage.

II.8.1. Modèles d'Adsorption en mode dynamique :

II.8.1.1. Modèle de Bohart et Adams (1920) :

L'étude de l'adsorption par différents chercheurs a débuté par l'étude de l'adsorption des gaz sur des solides, mais par la suite, l'étude a été développée pour les liquides.

Bohart et Adams, ont développé un modèle d'adsorption du chlore gazeux sur le charbon actif, ils ont établi des équations en supposant que l'on a une courbe de fuite d'adsorption symétrique c'est à dire que l'équilibre est réalisé sur chaque grain ou tranche dz d'adsorbant [34].

La baisse de la capacité d'adsorption résiduelle (a) du charbon actif en fonction du temps est donnée par l'équation :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k \cdot a \cdot C$$

La concentration du soluté dans le liquide à une distance quelconque x du film diminue selon l'équation :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{K}{U} \cdot a \cdot C$$

a : capacité d'adsorption résiduelle

K : constante de vitesse d'adsorption

U : vitesse d'écoulement du fluide.

II.8.1.2. Modèle de CLARK (1987) :

Le modèle de Clark est un modèle basé sur l'équation de transfert de masse ainsi que sur la relation de Freundlich pour le calcul des paramètres K_F et $1/n$. L'équation qui en résulte est la suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{K_T}{U} \cdot (C - C_e)$$

U : vitesse d'écoulement du fluide.

K_T : coefficient de transfert de masse

III.1. Historique

Les premiers usages du charbon actif ou « activated carbon » remontent aux Égyptiens qui utilisaient ses propriétés adsorbantes à des fins médicales et pour purifier les huiles. Mais en fait, il s'agissait de charbon de bois, le charbon actif au sens moderne du terme n'étant apparu qu'à la fin du XIXe siècle, l'invention du produit est attribuée à un Russe, Raphael Ostrejko, qui cherchait à améliorer les propriétés absorbantes des charbons dans la décoloration des sucres dans les années 1900.[35]

III.2. Définition charbon actif :

Le charbon actif, également appelé charbon active ou charbon végétal active est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ d'où sa grande capacité d'adsorption.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers.[36]

Le CA est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres [37], comme représenté sur la figure (III.1)

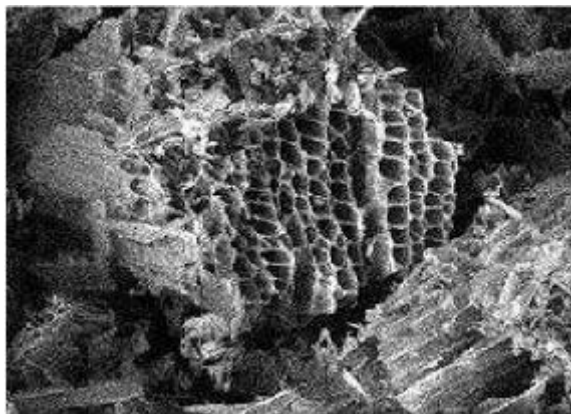


Figure III.1 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [36]

Le charbon actif c'est un adsorbant très utilisable depuis des siècles, en plusieurs applications domestique et industrielle, il joue un grand rôle dans le secteur économique comme l'industrie pharmaceutique alimentaire pétroliers...etc. la consommation des charbons actifs commerciaux CAC est estimée par environ 400 tonnes par années dans le monde.

Le CAC très efficace pour adsorber la MO et les micropolluants dissous organique ou inorganique ; il est permis d'éliminer la couleur les odeurs le goût et le chlore présent dans les eaux est aussi utilisé pour purifier l'air, récupérer des solvants dans l'industrie chimique ou des métaux précieux (cuivre... etc.)

III.3.Préparation du charbon actif :

La fabrication du CA est réalisée à partir de différentes sources à haute teneur en carbone, principalement les charbons (anthracite lignite, bitumineux) et les végétaux ligneux riches en fibres cellulose comme le bois et les coquilles de noix de coco ... [38] La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important, 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.

La figure III.2 présente le schéma du processus le plus usuel pour la production d'un charbon actif :

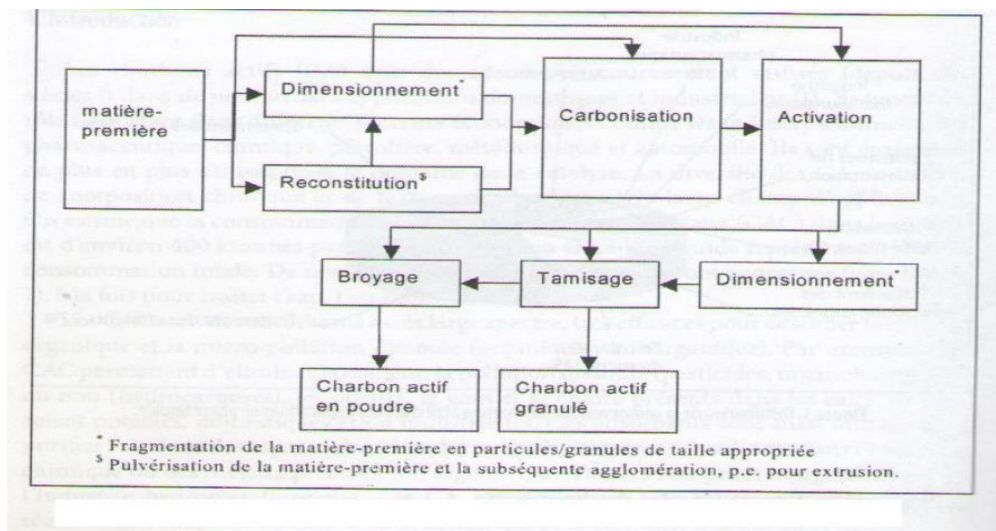


Figure III.2 : Schéma du processus le plus usuel pour produire un charbon actif d'après Bansal et al [39].

III.3.1.Choix des matériaux d'origine :

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs, ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite. La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation des résidus de la fabrication du café [40] ou de la pyrolyse de boues activées [41]. L'utilisation de sous-produit industrielle s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets.[42]

III.3.2 .Carbonisation :

La carbonisation est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé qui est la première étape pour faire du charbon actif. Cette étape est la décomposition thermique des matières carbonées (MC) : les espèces autres que le carbone sont éliminées[43]. Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique : c'est une matière qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par de la matière organique. Pour être transformée en charbon activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques. Pour cela, on chauffe à haute température (300°C) dans un four rotatif ou vertical et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) la structure poreuse est étendue durant le processus d'activation.[44]

III.3.3.L'activation :[45]

L'activation est une méthode d'amélioration la structure poreuse est créée les fonctions de surface généralement oxydes qui sont à l'origine entre le solide et les molécules adsorbées. Il existe deux méthodes d'activation :

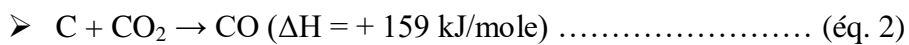
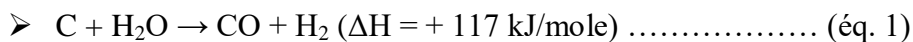
- **Activation chimique :**

Cette technique est généralement utilisée pour l'activation des matériaux à base de tourbe ou de bois. Le matériau de départ est imprégné avec un agent

fortement déshydratant, typiquement de l'acide phosphorique ou du chlorure de zinc, préparé sous forme de pâte et calciné à 500-800 °C pour activer le carbone. Le charbon actif résultant est lavé, séché, broyé en poudre, trié, tamisé et dépoussiéré. Il présente une structure très ouverte (macroporeuse), idéale pour l'adsorption de grandes molécules. De l'air est ajouté pour brûler les gaz sans brûler le carbone.

- **Activation physique (à la vapeur) :**

Cette technique est généralement utilisée pour l'activation des charbons et des coquilles de noix de coco carbonisées. L'activation est menée à 800-1100 °C en présence de vapeur selon les réactions suivantes :



Ces réactions endothermiques sont entretenues par combustion partielle de CO et H₂. Les charbons actifs produits selon cette méthode ont une structure de pores fine ou moyenne (faisant référence à une structure micro- ou mésoporeuse idéale pour adsorber des composés aussi bien en milieu liquide que gazeux).

Suit à l'activation le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimension. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première de la nature de l'activant des conditions de réaction et de la température pendant cette étape

III.4. Les différentes formes du charbon actif : [46]

Ils existent trois formes de CA soit en poudre, grain et extrude

III.4.1. Charbon actif en poudre :

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100µm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide.



Figure III.3 : Charbon actif en poudre

III.4.2.Charbon actif en grain :

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une 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.



Figure III.4 :Charbon actif en grain

III.4.3.Charbon actif extrude :

De formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm Le charbon Actif extrude est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.



Figure III.5 : Charbon actif extrude

III.5. Propriétés de charbon actif :

Plusieurs nombre de paramètre permette de caractérisé le charbon actif

III.5.1. Volume poreux et taille des pores :

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide, habituellement exprimé en ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Selon la classification IUPAC, les tailles de pores sont réparties en 3 groupes [47], (figure III.6)

- **Les micropores** : si le diamètre est inférieur à 2 nanomètres
- **Les mésopores**: si le diamètre est compris entre 2,5 nanomètres et 50 nanomètres
- **Les macropores**: si le diamètre excède 50 nanomètres [48]

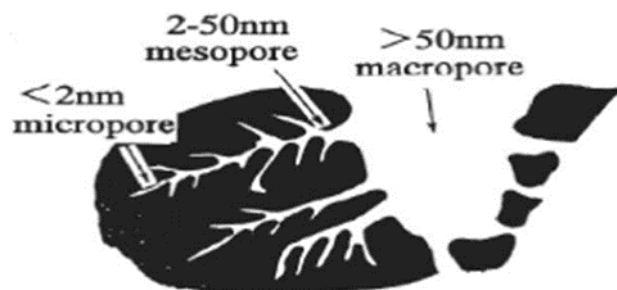


Figure III.6: Structure des pores du charbon actif [48]

III.5.2.Surface spécifique :

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné. [50]

Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 100 et 2000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.Le tableau ci-dessous résume quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants

Tableau III.1: Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants[49]

Matériaux adsorbants	Surfaces spécifiques ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Alumine activée	200-400
Tamis moléculaires carbonés	300-600
Adsorbants à base de polymère	100-700
Zéolites	500-800
Gel de silice	600-800
Charbons actifs	400-2000

Il est nécessaire de distinguer la surface interne de la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme.La deuxième est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques [50], comme représenté sur la figure (III.4).

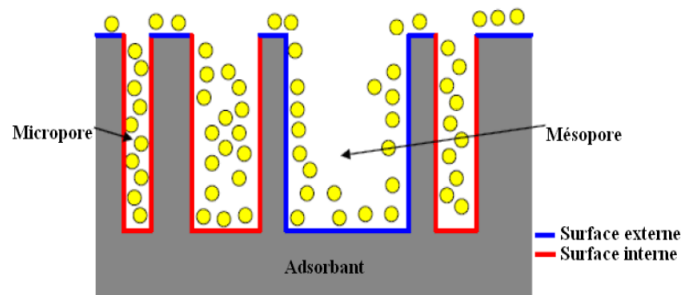


Figure III.7 : Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux (adsorbant) [50]

III.5.3. 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} .

III.5.4. Granulométrie :

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide. [36]

III.6. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption :

dans le cas des charbon actif nous considérons que l'adsorption en surface est très rapide, si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface) [47]. Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Une modification de la granulométrie de charbon (par broyage par exemple) va augmenter la cinétique effective de l'adsorption : l'accès au cœur du charbon est plus rapide puisque le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible le broyage n'a par contre pas affecté la surface spécifique du charbon : la capacité d'adsorption reste la même. [48]

La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées, un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimension inférieure aux micropores que des molécules organiques plus volumineuses.

III.6.Application : [51]

Les trois principaux types de charbons actifs sont les charbons en grain, en poudre et extrudés. Ces trois catégories de charbon actif peuvent avoir des propriétés adaptées selon le type d'application :

- Traitement de l'air : Abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives de l'air
- La purification du biogaz : Elimination de H₂S (hydrogène sulfuré), des siloxanes et des autres COV
- Traitement de l'eau potable : Purification de l'eau pour la consommation humaine dans les applications domestiques ou municipales
- Traitement des eaux résiduaires : Abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives des eaux industrielles, des lixiviats ou des eaux résiduaires urbaines
- Industrie alimentaire : Purification ou décoloration d'une grande variété d'aliments.
- Industrie : Purification et catalyse pour une large gamme d'applications industrielles.
- Médical : Traitement des intoxications et diverses pathologies par le charbon actif en poudre. Incorporation de tissus de charbon actif dans les pansements, les filtres à odeurs et les masques.
- Protection personnelle et collective : Production d'équipements individuels et collectifs de protection dans les domaines civils et militaires.

III.8.Structures chimique à la surface du charbon actif :

III.8.1.Microstructures du charbon actif :

La structure des charbons actifs est constituée d'un regroupement aléatoire de plans d'atome de carbone ces atomes sont organisé sous forme de cycle aromatique qui forment des feuille de carbone appelés graphène[52]. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atome de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (figure III.8). Le nuage d'électron π délocalisés sur ces cycle donne au charbon son excellent qualité d'agent adsorbant .l'arrangement des plans de cycles aromatique se fait d'une manière irrégulier créant entre les feuilles des interstices nommes pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actif (figureIII.9)

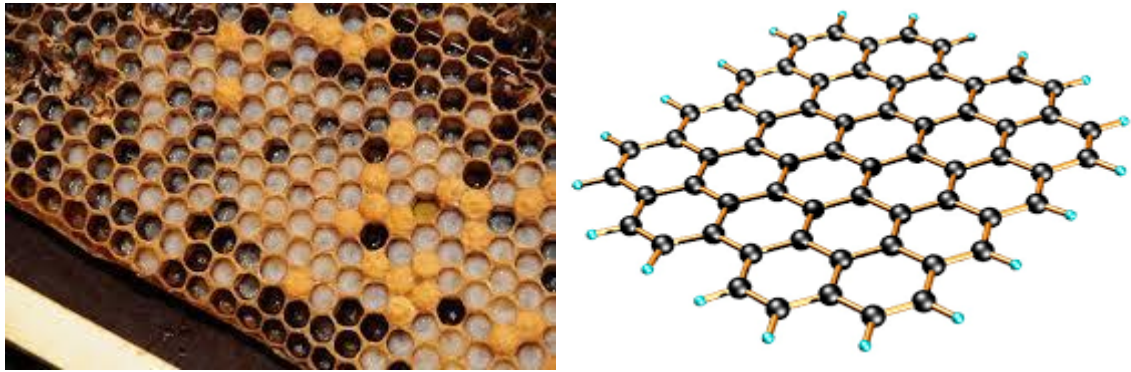


Figure III.8.une feuille de graphène et nid d'abeille

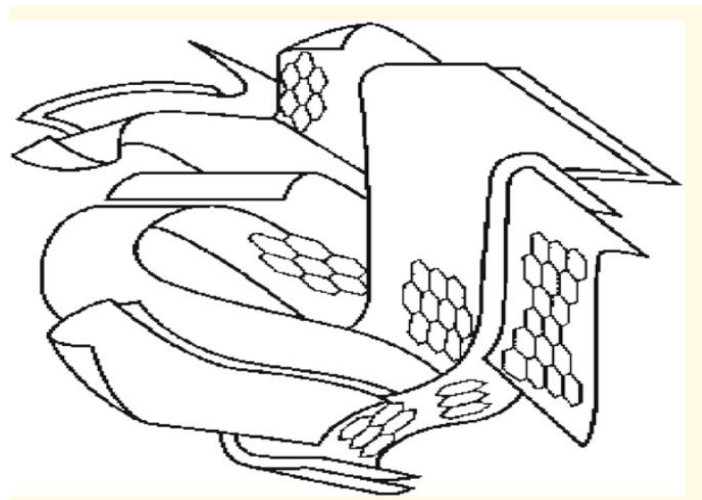


Figure III.9.representation schématique de la microstructure du charbon actif [52]

III.9.Les fonctions de surface :

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif .L'activation du charbon actif est due à la présence d'autre groupement cycliques ou fonction de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant. Ces fonctions sont principalement de groupement oxygènes, mais l'activation peut aussi former des groupements azotes, soufrés ou halogènes .elle se situent en général en périphérie des molécules de graphe.

Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonction de surface , mais aussi des molécule présentes dans la solution , le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsque le pH de la solution aqueuse de polluant est pris en compte .[53]

IV.1. Adsorption de Fe^{+2} sur le charbon actif en mode dynamique :

L'adsorption est un phénomène d'interface; le simple contact d'un liquide contenant un soluté avec un adsorbant provoque dans ce liquide une diminution de concentration. Cette diminution peut être suffisamment importante pour qu'un simple contact dans une cuve agitée soit utilisé pour obtenir une purification de certains types d'eaux polluées.

Et c'est ce nous a incité à étudier l'adsorption de fer sur un charbon actif en grain en mode dynamique.

IV.2. Caractéristiques générales du charbon actif :

Le charbon actif utilisé dans ce travail est un charbon en grain commercial.



Figure IV.1. charbon actif commercial en grain

IV.2.1. Détermination du pH :

On introduit 5g de charbon actif dans un litre d'eau distillée, le mélange est laissé au repos pendant 24 heures, puis on mesure son pH à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante (22°C). Le pH mesuré est égale à 6.04.

IV.2.2. Taux d'humidité :

Dans un creuset on met 0.5 g de charbon actif, on le pèse puis on le met dans une étuve à 105°C pendant une heure. A sa sortie de l'étuve, on le met pendant 30 minutes dans un dessiccateur et on le repese. La formule suivante permet le calcul du taux d'humidité du charbon actif :

$$H\% = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \cdot 100$$

m_1 : la masse de CAG en (g) égale à 0.5g

m_2 : la masse du creuset remplis de CAG avant séchage en (g) égale à **468.5g**

m_3 :le poids du creuset remplis de CAG après séchage en (g) égale à **468.46g**

La teneur en humidité est d'après le calcul égal à **8%**.



Figure.IV.2.0,5 g de CAG dans une étuve

IV.2.3. Densité apparente :

On pèse une éprouvette de 100ml vide on la remplit ensuite par du charbon actif et on re pese. On répète cette opération trois fois.

La densité apparente est calculée par la suite selon la formule suivante :

$$D = \frac{m_2 - m_1}{100}$$

m_1 : masse de l'éprouvette vide (**137.579g**)

m_2 : masse de l'éprouvette remplie (**183.548g**)

La densité calculée est de **0.459g.ml⁻¹**.

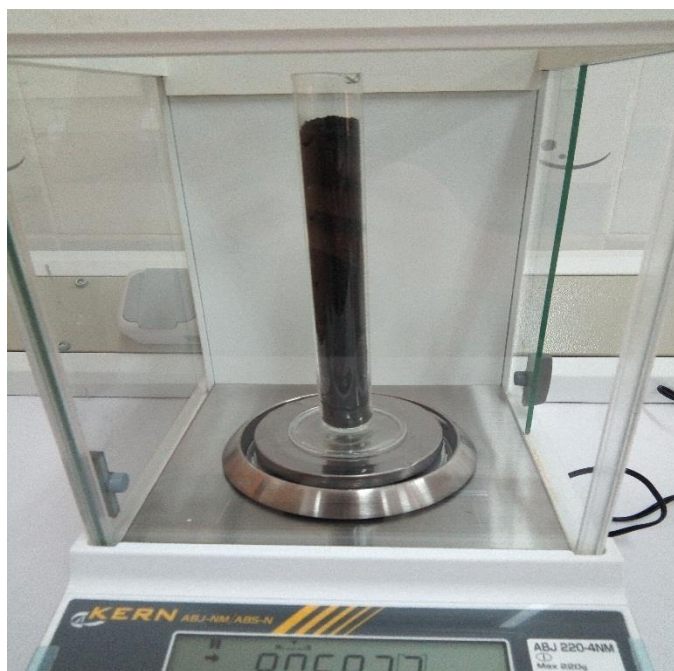


Figure.IV.3. Eprouvette remplie en charbon actif

IV.2.4. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour la quelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 10 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 0.5g de charbon actif. Le mélange est par la suite est agité pendant 24 h, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé.

On porte sur un graphe les valeurs de pH initial (pH_i) en fonction des valeurs de $\text{pH}_f - \text{pH}_i$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donné le point isoélectrique.

IV.2.4.1. Résultats et discussion :

Les résultats obtenus (figure.IV.3) montrent que la valeur de pH_{pzc} est au alentour de 5,1.

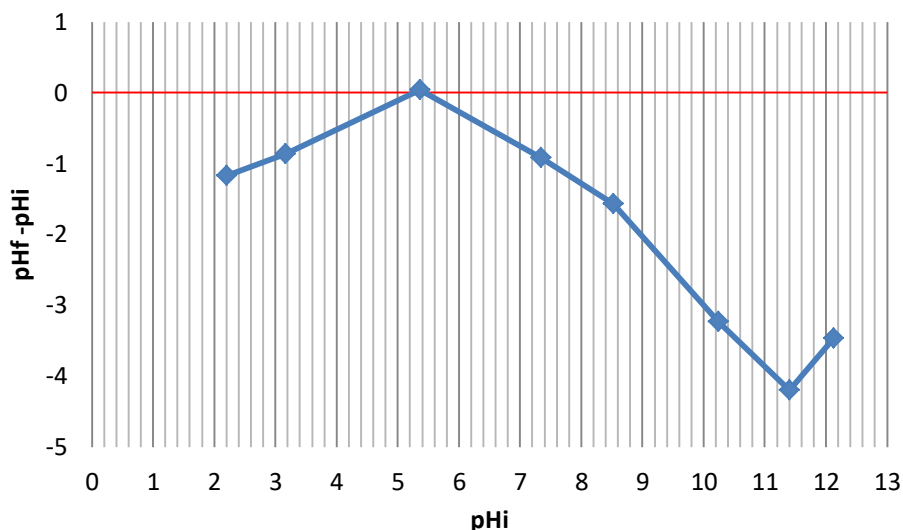


Figure.IV.3. points isoélectriques du charbon actif

Le pH de la solution (6,49) est supérieur au pH_{pzc} (5,1) ; donc la surface de charbon est chargée négativement ce qui implique l'attraction d'adsorbats chargés positivement et l'augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant.

IV.3. Adsorption de fer sur CAG en mode dynamique :

Dans ce travail nous avons choisi d'étudier l'adsorption de fer, en mode dynamique. Le principe de fonctionnement consiste à percoler verticalement les solutions contaminées dans une colonne remplie de CAG de hauteur 3,5mm et de suivre l'évolution de la concentration des solutés à la sortie de la colonne d'adsorption en fonction du temps.

Une modélisation des courbes de percée est réalisée grâce aux modèles de Clark, Wolborska, Bohart et Adams et Dole et Klotz.

La variation de la vitesse ou du débit du liquide a été étudiée afin de déterminer l'influence de ce paramètre sur la rétention de fer par le « CAG ».

IV.3.1. Matériels et méthodes :

L'adsorbat dans ce travail est le Fe^{+2} obtenu par la préparation d'une solution à base d'un sel contenant ce cation (FeCl_2) de concentration 10 g.l^{-1} . L'adsorbant utilisé est le charbon actif en grain.



Figure.IV.4. FeCl_2 de concentration 10 g.l^{-1}

IV.3.2. Dispositif expérimental :

- Le premier dispositif expérimental est formé de six colonnes identiques de hauteur 50mm et de diamètre 1.2mm. Chaque colonne contient 1.5g de charbon actif. Les solutions de différentes concentrations de fer (0.008 - 0.016 - 0.024 - 0.032 - 0.04 - 0.046mol/l) sont introduites par le haut avec le même débit d'écoulement.
 - dans le deuxième dispositif on utilise trois colonnes identiques contenant 1.5g de charbon ; on introduit par la suite les solutions de fer de la même concentration (0.046mol/l) mais avec différents débits (8, 37 et 55 gouttes /minutes)
- A la sortie de chaque colonne, on effectue des prélèvements de 1 ml en fonction du temps puis on détermine les concentrations en soluté.

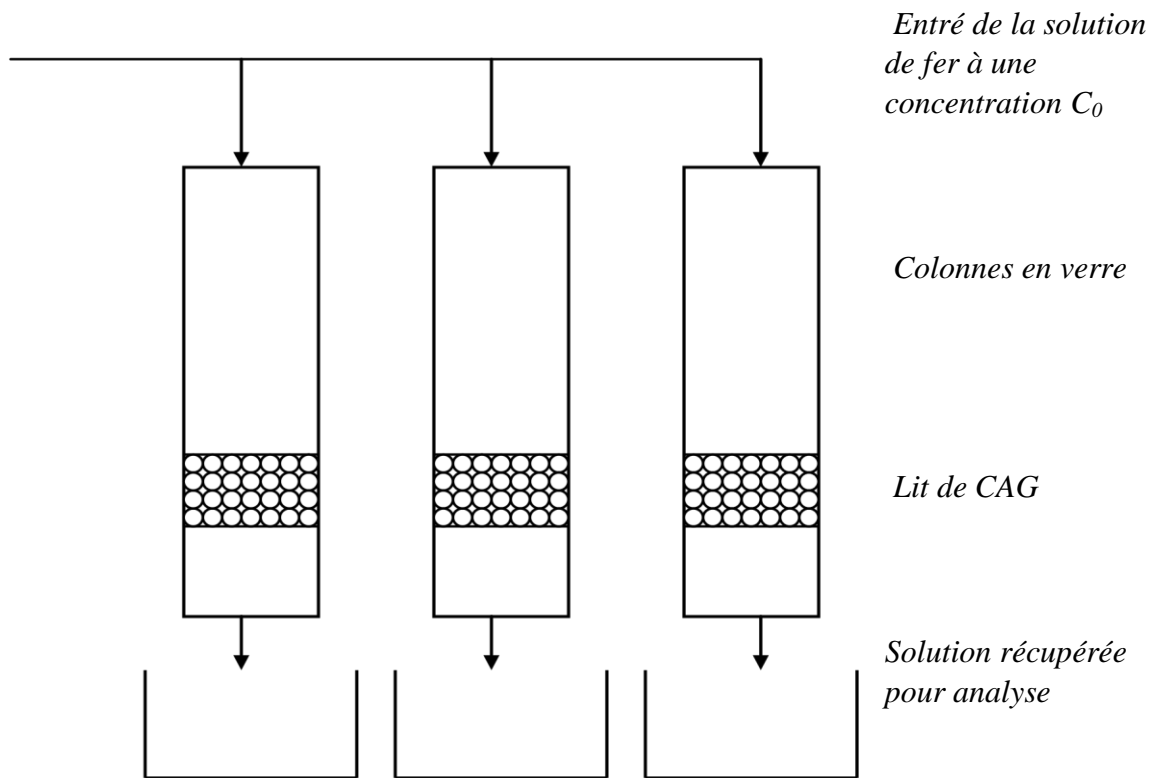


Figure.IV.5. Dispositif expérimental de l'adsorption en mode dynamique.

IV.3.3. Isothermes d'adsorption de Fe^{+2} sur CAG :

IV.3.3.1. Mode opératoire :

A la sortie de chaque colonne du premier dispositif et quand toute la quantité de la solution est passée, on effectue des prélèvements de 10 ml puis on détermine les concentrations de fer par dosage volumétrique en utilisant une solution de $KMnO_4$ de concentration 0.02mol.l^{-1} .

L'isotherme d'adsorption de fer sur charbon actif est tracée en portant les valeurs de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre.

La quantité adsorbée est calculé par la méthode des restes :

$$q_{ads} = \frac{(C_i - C_e) * V}{m}$$

q_{ads} : Quantité adsorbée en mol/g.

C_i : Concentration initiale de soluté mol/l.

C_e : Concentration à l'équilibre de soluté mol/l.



Figure.IV.6.Le dispositif expérimental du mode dynamique.



Figure.IV.7.Titrage de FeCl_2 avec solution KMnO_4

IV.3.3.2.Résultats et discussions :

Les résultats de l'adsorption de Fe⁺² sont reportés sur la figure

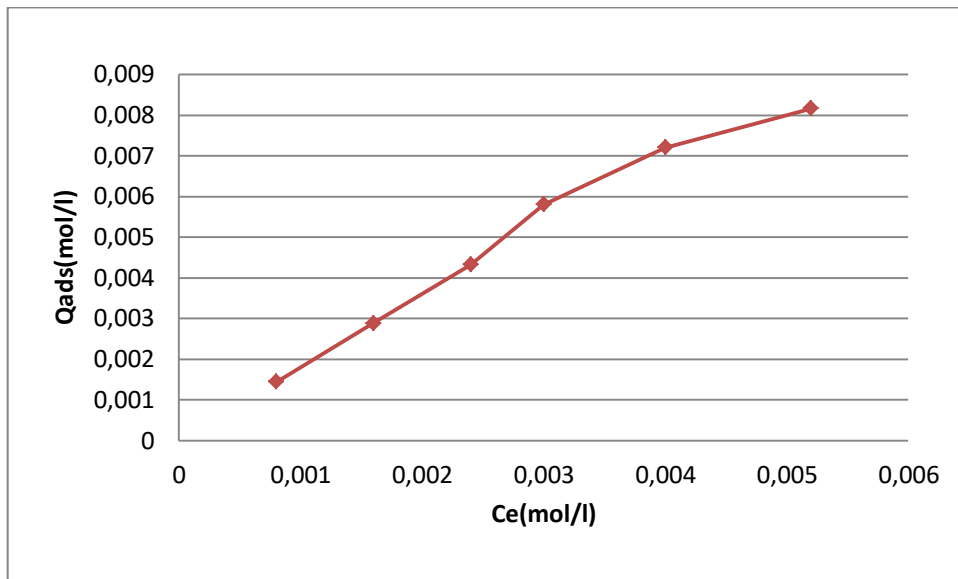


Figure.IV.8. Adsoption de Fe⁺² sur CAG.

L'adsorption se fait progressivement.

IV.3.4.Modélisation des isothermes :

IV.3.4.1.Modélisation de Langmuir :

$$Q = \frac{Q_m \cdot C_e}{1 + kC_e} \dots \dots \dots \text{(Eq 1)}$$

La linéarisation de Langmuir donne :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m \cdot k \cdot C_e} + \frac{1}{Q_m} \dots \dots \dots \text{(Eq 2)}$$

D'après le graphe de l'isotherme de Langmuir on trouve l'équation de la droite(y = ax + b) :

$$y = 1.656 x + 6.93 \dots \dots \dots \text{(Eq 3)}$$

(Eq 2) = (Eq 3) donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \frac{1}{Q} b = \frac{1}{Q_m} = 6.93 \quad \Rightarrow \quad Q_m = 0.1443 \\ \text{et} \\ x = \frac{1}{C_e} a = \frac{1}{Q_m k} = 1.656 \quad \Rightarrow \quad k = 4.1847 \end{array} \right.$$

Les constantes de Langmuir sont :

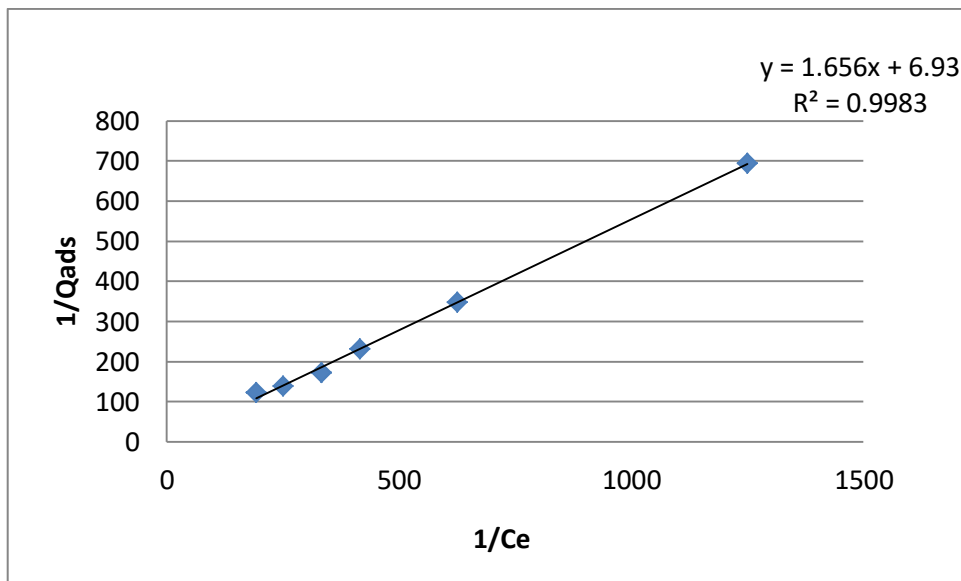


Figure.IV.9. Isotherme de Langmuir de l'adsorption de Fe⁺² sur CAG.

IV.3.4.2. Isotherme de Freundlich :

On a :

$$Q = k_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots \text{(Eq 1)}$$

La linéarisation de Freundlich donne :

$$\ln Q = \left[\frac{1}{n} \cdot \ln C_e \right] + \ln k_f \dots \dots \dots \text{(Eq 2)}$$

D'après le graphe de l'isotherme de Freundlich l'équation de la droite ($y = ax + b$) :

$$y = 1.017x - 0.389 \dots\dots\dots (Eq 3)$$

(Eq 2) = (Eq 3) donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \ln Qb = \ln k_f = -0.38 \quad \Rightarrow \quad k_f = 0.6777 \\ \text{et} \\ x = \ln C_e a = \frac{1}{n} = 1.017 \quad \Rightarrow \quad n = 0.9832 \end{array} \right.$$

Les constants de Freundlich sont :

La valeur de **n** est inférieure à **1** ceci indique que l'adsorption est **physique** ; elle se fait par des liaisons de Van der Waals.

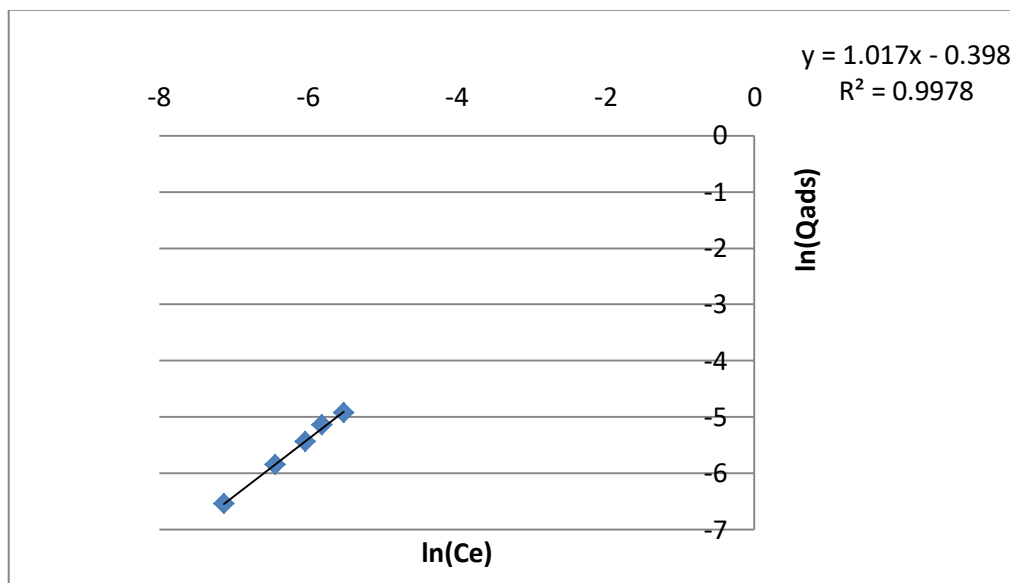


Figure.IV.10. Isotherme de Freundlich de l'adsorption de Fe⁺² sur CAG.

IV.3.4.3. Courbes de percée :

Les courbes de percée sont réalisées à partir de deuxième dispositif.

IV.3.4.3.1. Résultats et discussions :

Les courbes de percée obtenues pour l'adsorption de Fe⁺², à différents débits sont présentées sur les figures, elles indiquent l'évolution de la concentration du soluté à la sortie de la colonne en fonction du temps.

L'allure des courbes de percée est identique pour les trois débits elle comporte deux parties, la première caractérise la rétention où l'efficacité est maximale, donc la concentration à la sortie de la colonne en soluté est faible ; la deuxième partie caractérise la diminution de l'efficacité de lit de CAG, ce qui indique le commencement de la saturation de l'adsorbant.

Cependant la saturation totale du lit de CAG ($C = C_0 = 0.047 \text{ mol/l}$) est observée seulement pour le plus faible débit (8gtte/min), en effet le CAG a suffisamment du temps pour adsorber le Fe^{+2} .

Toutefois, on remarque que les conditions opératoires ont une influence sur la capacité d'adsorption. En effet, le temps de saturation du CAG augmente avec la diminution du débit.

Les courbes de percée obtenues au cours de cette étude montrent que l'efficacité du procédé expérimental utilisé est limitée.

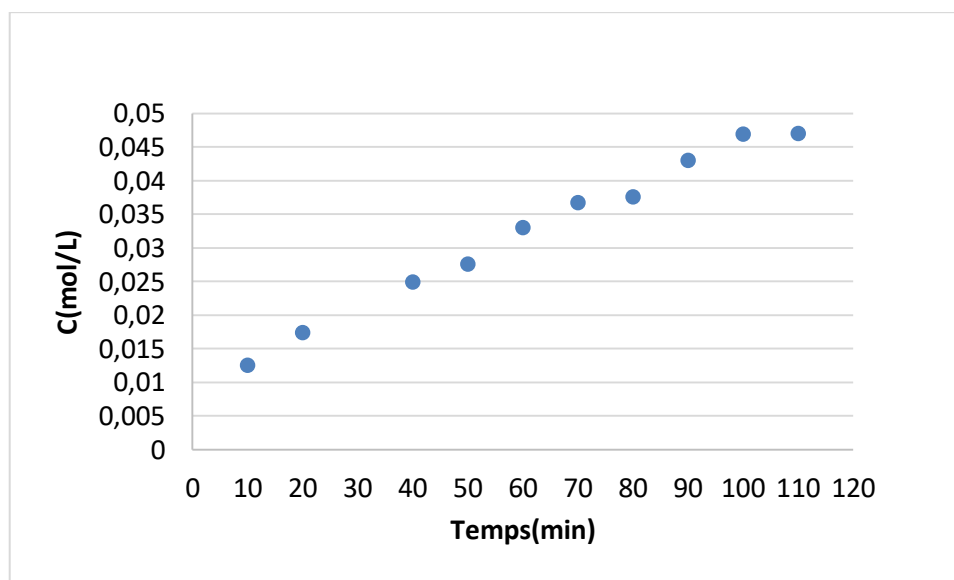


Figure.IV.11. Courbes de percée pour le Fe^{+2} : a) $H = 3.5 \text{ cm}$, 8gtte/min.

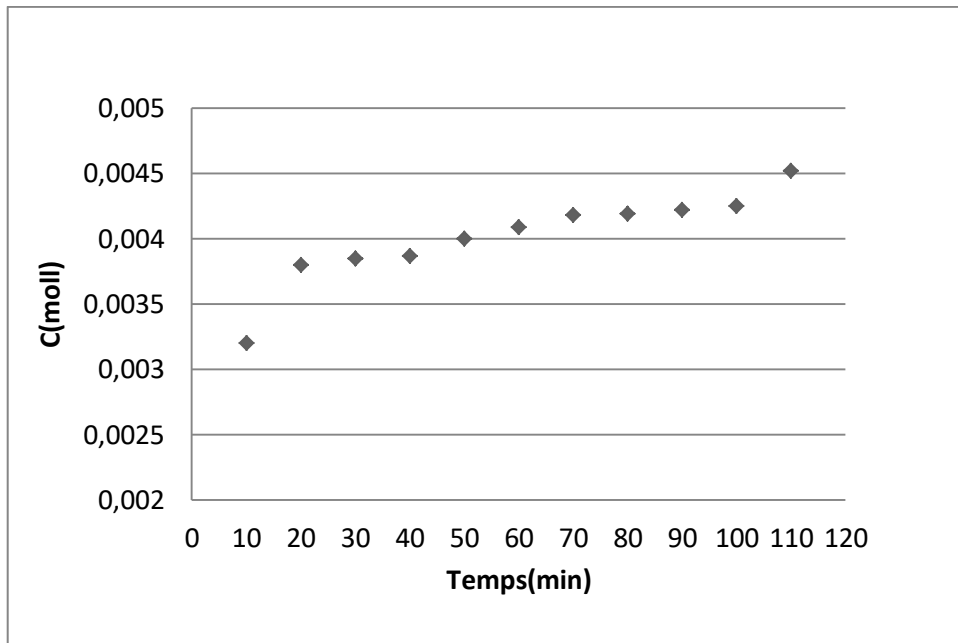


Figure.IV.12. Courbes de percée pour le Fe^{+2} : a) H= 3.5 cm, 37gtte/min.

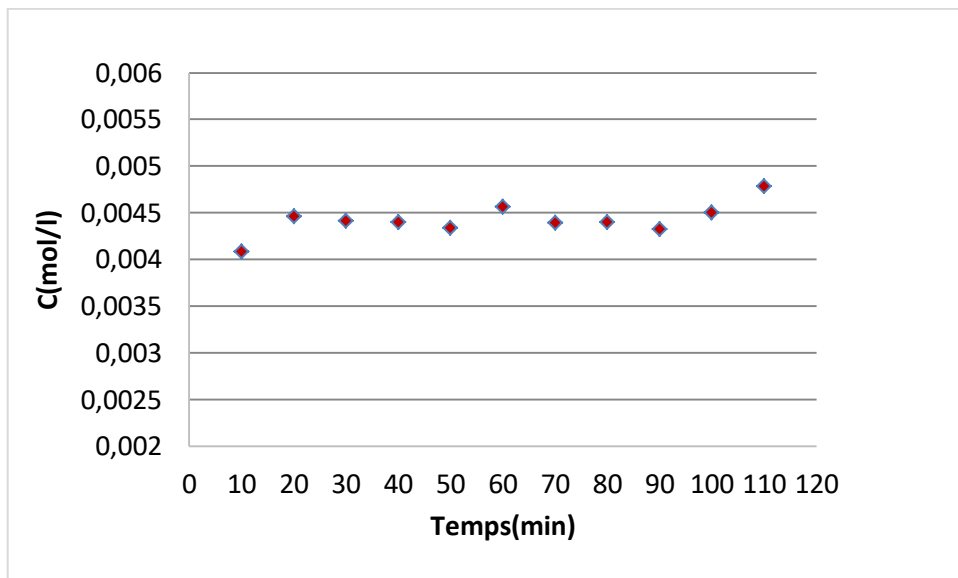


Figure.IV.13. Courbes de percée pour le Fe^{+2} : a) H= 3.5 cm, 55gtte/min.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux, a eu pour objectif d'étudier l'adsorption sur charbon actif pour le traitement d'une solution de fer. Ainsi les résultats expérimentaux obtenus dans cet axe, ont permis de mettre en évidence l'efficacité de l'adsorption dans le processus d'élimination du fer qui s'est caractérisé visuellement par une dépollution.

L'effet de différents paramètres a été étudié : masse de l'adsorbant, temps de contact, effet de pH, et l'effet de la température. La capacité d'adsorption du charbon actif a été étudiée en utilisant les isothermes de Langmuir, Freundlich et courbe de percée.

Dans la présente étude de l'adsorption de fer sur le charbon actif, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du fer sur le charbon actif dépend du pH du milieu et de la concentration initiale en métal.
- L'augmentation de la concentration initiale de fer entraîne une augmentation de taux d'adsorption.
- L'étude de l'effet de la température montre que l'augmentation de cette dernière entraîne une diminution de la quantité adsorbée et que le processus d'adsorption de fer par charbon actif est exothermique.
- Les isothermes d'adsorption de fer sur charbon actif sont décrites de manière satisfaisante par le modèle courbe de percée.

REFFIRENCE

- [1] <https://www.eaurmc.fr/juniors/cahiers-pedagogiques/eau-vie.php>
- [2] **Chebli derradji** traitement des eaux usées industrielles: dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un POA, thèse doctorat. p1 .2012
- [3] **Afir D et Mezaoua**, « Application et dimensionnement d'un procédé de coagulation-floculation pour le traitement des eaux résiduaires de la papeterie de Baba Ali », mémoire d'ingénieur, école nationale de polytechnique 1984
- [4] **Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconie A** Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p.2004
- [5] **Galaf F et S. Ghanna M** « Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site Websur la pollution du milieu marin ». Mémoire d'ingénieur d'état. Université .2003
- [6] **Cshapf**, Recommandations sanitaires relatives à la désinfection des eaux usées urbaines, 22p .1995
- [7] **Asano T**, Wastewater reclamation and reuse. Water quality management library, 1475p.1998
- [8] **Faby J.A., Brissaud F**. L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation. Office.1997
- [9] **Encyclopedia**. Industrial chemistry, Water in Ull man's, Wiley-VCH Verlags, vol.8.épuration. Techniques, Sciences et Méthodes, 2 : 81-118 .1995
- [10] **Mayet J** « La pratique de l'eau, Traitements aux points d'utilisation, le Moniteur » 2^{ème} Edition, p382, Paris. 1994
- [11]**Keck G. et Vernus E**, « Déchets et risques pour la santé », Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2450p. 2000
- [12] **AFNOR**. Essai des eaux. Dosage de dix éléments métalliques (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme NFT- 90-112 septembre, 1986
- [13] **Aissi, A., Siblot D**. « Etude du lac Mellah (Wilaya d'Annaba) : Les métaux lourds dans certains organismes ». Ves des journées *Etud. Pollution. Cagliari* : 151-154. 1980

- [14] **Mahan, B.H.** Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A **1987**
- [15] **Veyret, Y., Pech. P.** *L'homme et l'environnement*. Vendome (France) : Imprimerie des presses universitaires de France **.1993**
- [16] **Levesque, L.** - Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales Fer, Aluminium, Manganèse, Molybdène, Vanadium, Titane ; p 78-101.**1979**
- [17]https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich8_1.htm
- [18] **R.N.Young, R.Galven-Cloutier, P. Wity, Cana. Geot. J.**, 25, 33-45, **1993**.
- [19] **W. J. Weber., B. M. Vanvliet., Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor.**, 1, 15, **1980**.
- [20] **C. D. S. Tomlin**,The pesticide manual, a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème edition, 68-125, **1997**.
- [21] **La franque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. Phytoma**, Phys.Chem., 9, 5-49, **1993**.
- [22] **D.Guignard**, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, 85-96, Paris, **1992**.
- [23] **E.G. Dégrément**, Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, **1996**.
- [24] **M. Dubinin, M.M.Radushkevic**, L.V. Chem. Zentr., 3, 24-75, **1955**.
- [25] **N.Bougdah**, étude de l'adsorption de micropolluants Organiques sur la bentonite, mémoire de magister, Université de Skikda, **2007**.
- [26] **W.J. Weber, B.M. Vanvliet, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire**, 55, 80-115, **1998**.
- [27] **W.W.Echenfelder**, technique de documentation, 26-125, Paris, 1982.
- [28] **B.Adams, H.C.Thomas**, Am.Chem.Soc., 8 ,79-86,**1944**.
- [29] **REFFAS ABDELBAKI**.thèse de doctorat (étude de l'adsorption de colorants organiques) .université mentouri –Constantine- p49-50. **2010**
- [30] **C. H Giles, T. H. Macewan, D.Smith, J.** Chem. Soc., 3973-3993, **1960**.
- [31] **I. Langmuir**, modelisation of adsorption, Phys. Rev., 6, 1361-1403, **1915**.

- [32] **H.Freundlich**, An adsorption in solutions, Phys.Chem, 8, 89-146, **1906**.
- [33] **V. Kirev**, cours de chimie physique, Edition Mir. Moscou URSS, 720, **1975**
- [34]**M. SAHAL, RERRANDON- DUSSART O.**, Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles, revue des sciences de l'eau
- [35] Chemical activation of wood using CaCl₂, British patent 14,224, **1900** ;French patent 304,867, **1901** ; German patent 136,792, **1901** ; Thermalactivation of wood with steam, USA patent 739,104, **1903**.
- [36]**J. Omlin, L. Chesaux**, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.**2010**
- [37]**L. Meljac**, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne.**2004**
- [38]**Shabanzadeh A.**, Production of activated carbon within the indirectgasification process, These, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Suède, **2012**
- [39]**Bansal, R.C,Donnet, J.B, Stoeckli, F**, Active carbon, New York, Marcel Decker.**1988**
- [40]**Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon W.** The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue, J. Chem. Eng. Japan, 37 (12), 1504-1512.**2004**
- [41]**Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P** Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, Environ. Sci. Technol, 39, 4249-4257. . **2005**
- [42]**Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jimenez Maleon, M.C.M., Cheick Fall** Activated Carbon from Sewage Suldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4 ; GRANADA (Spain) ; 21-25 September **2003**.
- [43]<http://asseau.com/fr/03-5.html>
- [44]**O. Joseph**. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon **2009**.

[45] **McDougall G.J** New process points way forward for activated carbon, *Filtration + Separation*, p. 39 ; Avril **2010**

The physical nature and manufacture of activated carbon, *J. S. Afr. Inst. Min., Metall.* **91**, p. 109. **1991**

[46] **N. Yahiaoui**, 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. **2012**

[47] **MCKay' G** Adsorption Of DYestuffs from aqueous solutions with actived carbon: ethbnum and batch contact time studies, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **32**, 759 **1982**

[48] **Wang R.C.**, K110 CC” **Shyu CC**. Adsorption of phenols onto granular \ actived carbon in liquid-solid fluidized bed, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **68**, 187-194. **1997**

[49] **A. Elabed**, , 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 **2007**

[50] **M .A. SLASLI**, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel **2002**

[51] <http://www.chemvironcarbon.com/fr/applications>

[52] **ALA ABDESSEMED**, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, thèse de magister, option chimie analytique et physique, Université MENTOURI-CONSTANTINE, , p 29. **2009**

[53] **N'guessan Joachim KROU**, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organique, thèse de doctorat, option génie des procédés et environnement, université de Toulouse. p 32 . **2010**