

2/99

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDES

Thème :

**ELECTROACTIVATION D'UN CHARBON ACTIF
DE GRIGNONS D'OLIVE.
APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX PHENOLES**

Proposé par :

N.MAMERI

Etudié par :

Salim AZZI

Dirigé par :

F. AIOUACHE
H. LOUNICI

Soutenu le 06 Juillet 1999 devant Les membres du jury :

Mme S. HADDOUM
Mme F. MOHELLEBI
Mme L. DJABRI
M. A. SELATENIA
M. H. LOUNICI
M. F. AIOUACHE

Chargée de cours
Chargée de cours
Chargée de cours
Chargé de cours
Chargé de cours
Chargé de cours

Présidente
Examinatrice
Examinatrice
Examineur
Rapporteur
Rapporteur

Promotion : Juillet 1999

ENP : 10, avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDES

Thème :

**ELECTROACTIVATION D'UN CHARBON ACTIF
DE GRIGNONS D'OLIVE.
APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX PHENOLES**

Proposé par :

N.MAMERI

Etudié par :

Salim AZZI

Dirigé par :

F. AIOUACHE
H. LOUNICI

Soutenu le 06 Juillet 1999 devant Les membres du jury :

Mme S. HADDOUM
Mme F. MOHELLEBI
Mme L. DJABRI
M. A. SELATENIA
M. H. LOUNICI
M. F. AIOUACHE

Chargée de cours
Chargée de cours
Chargée de cours
Chargé de cours
Chargé de cours
Chargé de cours

Présidente
Examinatrice
Examinatrice
Examinateur
Rapporteur
Rapporteur

Promotion : Juillet 1999

A mes très chers parents et ma sœur Yasmine,
A ma grand-mère et ma tante Nabila,
A tous mes cousins et cousines,
A tous mes amis.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord, à exprimer à MM. F. AIOUACHE & H. LOUNICI sous la direction desquels ce projet a été mené, ma profonde gratitude pour leur précieux concours, les conseils qu'ils n'ont cessé de me prodiguer et l'intérêt constant qu'ils ont porté à mon travail.

Je tiens à remercier aussi M. le Pr. N. MAMERI pour m'avoir accueilli dans son laboratoire des Biotechnologies.

Mes remerciements vont également à l'adresse de Mme S. HADDOUM qui a accepté de présider le jury de soutenance de mon mémoire de fin d'études.

J'exprime ma profonde considération à tous les membres du jury qui ont bien voulu m'honorer de leur présence et évaluer cette modeste contribution scientifique.

Je ne saurai oublier mes camarades du génie chimique ainsi que ceux du département du génie de l'environnement pour l'aide qu'ils m'ont souvent apportée.

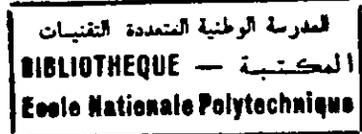
Enfin, que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, tant du primaire, du secondaire que du supérieur, trouvent ici l'expression de mon éternelle reconnaissance.

Sommaire

Introduction	1
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	2
I Généralités sur l'oléiculture et la valorisation de ses sous- produits	2
I.1. La production oléicole dans le monde et en Algérie	2
I.2. La composition de l'olive	3
I.3. Les sous produits de l'oléiculture et leur valorisation	4
I.4. Généralités sur les grignons d'olive	5
II. Les charbons actifs	5
II.1. Généralités	6
II.2. Comparaison entre les différents types de charbons actifs	6
II.3. Utilisations des charbons actifs	7
II.4. Valorisation des grignons d'olive en charbon actif	9
II.5. Description physique de la structure du charbon actif obtenu	11
II.6. Description et caractérisation de la porosité d'un charbon actif	12
III. Phénomène d'adsorption	12
III.1. Généralités	12
III.2. Les différents types d'adsorption	13
III.3. Les adsorbants	14
III.4. Les facteurs qui influent sur l'adsorption	15
III.5. L'adsorption en phase liquide	17
III.6. L'électrosorption sur les charbons actifs	18
III.7. Description du mécanisme d'adsorption	19
III.8. Classification des isothermes d'adsorption	20
III.9. Equations décrivant les isothermes d'adsorption	22
IV. Etude du transfert de matière	22
IV.1. La diffusion dans les milieux poreux	23
IV.2. Modélisation du transfert de matière	
PARTIE EXPERIMENTALE	
I. Fabrication du charbon actif	29
I.1. Préparation des grignons d'olive	29
I.2. Carbonisation	29
I.3. Activation physique	30
II. Détermination des caractéristiques physico-chimiques du charbon actif obtenu	32
II.1. Etude granulométrique	32
II.2. Surface spécifique	33
II.3. Taux de cendres	34
II.4. Humidité	34
II.5. Densité réelle	34
II.6. Densité apparente	35
II.7. Porosité	35
II.8. Indice d'iode	35
II.9. pH	35
Résultats obtenus	36
Interprétation des résultats	37
III. Activation électrique du charbon actif	38

IV. Cinétique d'adsorption	40
Modes opératoires et présentation des résultats	40
Influence du potentiel d'activation	43
Influence du temps d'activation	43
Influence du pH initial	45
Influence de l'alcalinité de la solution d'adsorption	45
Influence de la salinité de la solution d'adsorption	51
Analyse et interprétation des résultats	51
V. Isothermes d'adsorption	57
V.1. Tracé des isothermes	57
V.2. Modélisation des isothermes	59
V.3. Interprétation des résultats	63
VI. Modélisation du transfert de matière	64
VI.1. Modèle de la résistance externe	64
VI.2. Modèle linéaire	69
Cas des systèmes parfaitement agités en mode batch	69
Cas où la concentration du soluté sur la surface reste constante	76
VI.4. Interprétation des résultats	80
Conclusion	83

Introduction



L'utilité des charbons actifs dans de nombreuses applications techniques n'est plus à démontrer. Par leurs qualités d'adsorption, ils constituent un composant primordial dans divers procédés tels que la purification de l'eau ou le traitement de rejets liquides et gazeux produits par certaines industries et qui sont néfastes à l'environnement.

La fabrication du charbon actif, à partir des grignons d'olive, est aujourd'hui bien maîtrisée. De nombreux travaux, dont quelques uns sont cités en annexe, témoignent du degré de développement atteint par cette technologie de fabrication. De par sa situation en zone méditerranéenne, l'Algérie dispose de capacités de production oléicole relativement importantes. Par conséquent, le matériau de base, à savoir les grignons d'olive, est largement disponible sur place et encourage à sa valorisation et son exploitation à l'échelle industrielle.

Le sujet choisi pour l'élaboration du présent mémoire de fin d'études concerne l'électroactivation d'un charbon actif de grignons d'olive qui servira par la suite à traiter, par adsorption classique, des eaux phénolées. L'intérêt de ce sujet réside dans l'application d'un potentiel électrique durant la phase finale de préparation du charbon actif et d'étudier les implications éventuelles puis l'analyse des résultats susceptibles d'être obtenus en agissant sur différents paramètres d'expérimentation.

La démarche suivie à cet effet pour la réalisation de cette modeste contribution est articulée de la manière suivante : Après le rappel de quelques données et informations générales, il s'agira, dans une première étape de produire des carbonats à partir d'une quantité donnée de grignons d'olives. Ces carbonats seront activés thermiquement à la vapeur d'eau pour obtenir un charbon actif, dont nous déterminerons les propriétés physico-chimiques.

Dans une seconde étape, le charbon actif sera soumis à une activation électrique, puis servira à l'élimination de phénol présent dans des solutions de concentrations différentes. Au cours de ce processus, plusieurs paramètres seront étudiés : influence du potentiel électrique appliqué et rôle du temps d'activation sur la capacité d'adsorption, effets du pH initial d'électroactivation ainsi que ceux, de l'alcalinité, de la salinité et du pH initial de la solution d'adsorption.

Dans une troisième et dernière étape, nous proposerons une modélisation du transfert de matière s'opérant au cours de la cinétique d'adsorption, en nous appuyant sur trois modèles mathématiques différents. Cette modélisation devrait permettre de mettre en évidence les coefficients de transfert externe, les coefficients effectifs de diffusion interne, et déterminer, en fin d'analyse, la localisation des principales résistances au transfert.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur l'oléiculture et la valorisation de ses sous-produits

I.1. La production oléicole dans le monde et en Algérie [1]

L'olivier est l'arbre du climat méditerranéen par excellence. En effet, 98% du verger mondial d'oliviers sont concentrés dans cette région. Actuellement dans le monde, on peut compter pas moins de 800 millions de ces arbres recouvrant environ 10 millions d'hectares. L'Algérie, un des pays producteurs d'huile d'olive, dispose actuellement d'un patrimoine oléicole évalué à plus de 17 millions d'oliviers occupant environ 165 000 hectares et représentant près de 37% de la surface arboricole nationale.

Les variétés principalement rencontrées dans notre pays sont : le Chemlal (50%), l'Azeradg (5%), le Bouchouk et le Limli (2%), cultivées en Kabylie. Dans l'Oranie, La Sigoise (20%) est la variété prépondérante. A coté de ces variétés locales, on dénombre aussi des espèces introduites d'Espagne, de France et d'Italie, comme le Cornicobra, le Luque et le Frantoïo.

Le tableau 1 donne le nombre d'oliviers et la superficie recouverte par ces derniers dans les principaux pays producteurs :

Tableau 1 : Situation du patrimoine oléicole dans les principaux pays producteurs [1]

<u>Pays</u>	<u>Nombre d'arbres</u>	<u>Superficie (en ha)</u>
Espagne	188 745 000	2 113 444
Italie	181 800 000	2 139 214
Grèce	117 552 000	826 260
Turquie	82 000 000	820 000
Tunisie	55 963 000	1 418 800
Syrie	26 500 000	250 000
Portugal	49 496 000	1 114 000
Maroc	73 000 000	330 000
Algérie	17 540 740	164 290

I.2. La composition de l'olive

L'olive est une drupe, ou en d'autres termes, un fruit charnu à noyau; elle est de forme ellipsoïdale [2]. Sa composition physique est indiquée dans la figure 1. Sa composition chimique moyenne est indiquée dans le tableau 2.

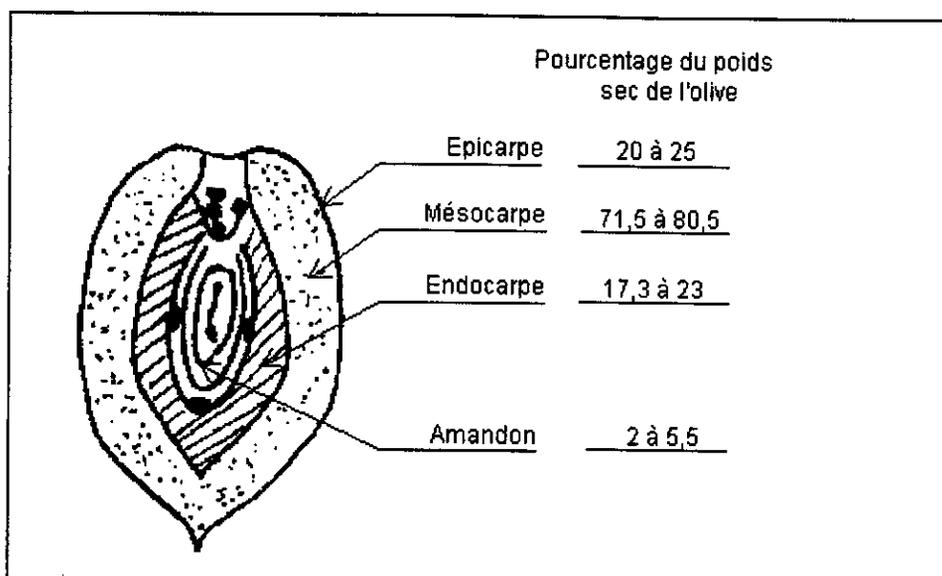


Figure 1 : Composition physique de l'olive [1]

Tableau 2 : Composition chimique de l'olive mûre [3]

	Epicarpe	Mésocarpe	Endocarpe + amandon
Cendres totales	1,6	2,3	1,2
Matières azotées	9,8	9,6	1,3
Matières grasses	3,4	51,8	0,8
Cellulose brute	2,4	12	74,1
Extractifs non azotés	82,8	24,3	22,6

I.3. Les sous-produits de l'oléiculture et leur valorisation [4,5]

Les sous-produits de l'oléiculture, qui diffèrent selon les procédés d'extraction de l'huile mis en œuvre, sont généralement nuisibles à l'environnement quand ils sont rejetés en l'état, ce sont principalement les grignons (qui feront l'objet du chapitre suivant), les noyaux et les eaux de végétation. Des recherches ont été entreprises dans le but de les valoriser à l'échelle industrielle.

Les noyaux d'olives figurent parmi les rejets que le procédé "Acapulco" occasionne. Ce procédé opère une séparation préalable entre la pulpe de l'olive (qui sera par la suite pressée afin d'extraire l'huile qu'elle contient) et son noyau. Ces rejets possèdent une forte valeur énergétique, leur permettant de servir comme combustible pouvant assurer par la même occasion, la couverture énergétique des huileries, voire des savonneries qui leurs sont souvent adjacentes. Les cendres produites par la combustion des noyaux peuvent également servir d'engrais en raison de leur teneur importante en oxyde de potassium.

Les eaux de végétation sont le résidu aqueux accompagnant l'huile pressée. Une centrifugation permet de les séparer. Ces eaux sont employées comme engrais liquides, fertilisants et composts. Des chercheurs espagnols [4] ont par ailleurs

développé une méthode consistant à extraire de ces eaux des levures de type "candida" servant à les épurer.

I.4. Généralités sur les grignons d'olive [6]

Le procédé classique d'extraction de l'huile d'olive consiste à écraser des olives entières dans des pressoirs. Le résidu de ce pressurage constitue le "grignon d'olive". Il est dit "brut", lorsque c'est le résidu de la première extraction; il contient alors des teneurs élevées en eau et en huile. Le déshuilage ou l'épuisement du grignon brut par un solvant engendre le grignon "épuisé".

La composition chimique du grignon d'olive varie selon plusieurs paramètres, parmi lesquels nous pouvons citer :

- l'espèce de l'olive ;
- l'état de maturité de l'olive ;
- le procédé d'extraction de l'huile.

Cette composition chimique est déterminée en évaluant la teneur du grignon en :

- matière sèche,
- matière grasse,
- cendres,
- cellulose brute,
- matières azotées,
- composés pariétaux (cellulose, hémicellulose et lignine),
- éléments K^+ , Ca^{++} et Na^+ .

Nous ne détaillerons pas dans ce document les protocoles d'évaluation de ces teneurs.

Les grignons d'olive font l'objet d'exploitations diverses : mélangés à des fourrages, ils sont utilisés dans la production du furfural, et dans la production d'alcool par saccharification. Toutefois, il faut noter que ces procédés ne semblent pas être très intéressants du point de vue économique. Les recherches se poursuivent dans le but de pallier à cette carence.

Aux Etats-Unis, les grignons d'olive sont utilisés pour effectuer le nettoyage de certaines surfaces métalliques par sablage.

II. Les charbons actifs

II.1. Généralités

Le mot « charbon » est un terme générique qui désigne un mélange riche en carbone. C'est une substance compacte ou poreuse dont la couleur peut aller du brun au noir, constituée en général de carbone (83-98%), d'oxygène (0,2-10%) et en quantités moins significatives d'hydrogène, d'azote et de soufre. Il peut se former soit par la décomposition de résidus végétaux (charbon naturel), soit par l'action de la chaleur sur des substances organiques (charbon artificiel) [6].

En revanche, l'expression « charbon actif » désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation) dans le but de lui faire acquérir la propriété d'adsorber des gaz, des vapeurs, des liquides ou des solutés [7]. C'est l'extrême finesse de ses pores et le grand développement de sa surface interne, pouvant atteindre 3000 m²/g [8] qui lui confèrent cette propriété. En ajoutant à cela le fait que la plupart des molécules organiques (composés aromatiques et hydrocarbures) peuvent se fixer à sa surface, on comprend aisément pourquoi ce produit reste parmi les adsorbants les plus utilisés dans le domaine industriel [6].

La plupart des matériaux carbonés produits en industrie à l'instar du charbon actif, proviennent de « précurseurs » organiques [9]. Le mot « précurseur » renvoie au matériau originel utilisé. Parmi ces précurseurs, nous pouvons citer : le coke, la houille, la tourbe, la lignite, le bois, ou encore les noix de coco, les grignons d'olives, les coquilles d'amandes et les noyaux de divers fruits tels que les cerises, pêches, prunes, abricots et dattes [10, 11].

Si nous prenons le cas des grignons d'olives ou des noyaux de fruits, il faut remarquer qu'ils constituent une importante source de déchets dans les processus de transformation de l'industrie agro-alimentaire et l'élimination de ces derniers représente une charge financière pour les industriels. De plus, cette élimination doit prendre en compte les contraintes relatives à la protection de l'environnement, ce qui rend cette opération encore plus coûteuse. La valorisation de ces résidus en charbons actifs, produits à très haute valeur ajoutée, se présente ainsi comme une solution à la fois pratique, économique et écologique [10].

Le grignon d'olive, en particulier pour les pays méditerranéens, apparaît comme une matière première très indiquée pour produire des charbons actifs. En effet, une fois préparés, il s'est avéré que ces charbons se caractérisaient par une capacité d'adsorption très élevée, à laquelle s'ajoute une résistance mécanique appréciable. Ces propriétés expliquent l'intérêt qu'il suscite dans certains milieux industriels [12].

II.2. Comparaison entre les différents types de charbons actifs

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes : en grains et en poudre. Le tableau 3 résume les avantages et inconvénients de ces deux variétés :

Tableau 3 : Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif [7]

En grains		En poudre	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
- Peut être utilisé en lit fixe. - Sa régénération est possible, ce qui est intéressant du point de vue économique.	- Cinétique d'adsorption lente de certains produits.	- Cinétique d'adsorption très rapide. - Prix plus intéressant que le charbon en grains.	- Sa régénération est impossible lorsqu'il est récupéré mélangé avec des hydroxydes.

II.3. Utilisations des charbons actifs

Les charbons actifs sont utilisés dans divers procédés :

II.3.1. Traitement des eaux résiduaires [7]

Les eaux résiduaires rejetées par les usines doivent en principe subir un traitement primaire de coagulation, floculation, traitement d'épuration et enfin un traitement sur charbon actif, le plus souvent dans ces cas, sous sa forme poudreuse, avant d'être évacuées en milieu naturel. Intégré aux systèmes d'épuration, le charbon actif adsorbe les polluants organiques dissous : détergents, colorants de synthèse solubles, solvants chlorés, dérivés du phénol, dérivés hydroxylés composés aromatiques et pesticides.

II.3.2. Purification de l'eau

Aux Etats-Unis et en Europe, où les normes appliquées à l'eau potable sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriées par les cours d'eau.

II.3.3. Traitement des effluents industriels [7]

Les industries fabriquent des produits utiles mais elles produisent aussi beaucoup d'effluents gazeux qui contiennent des contaminants de divers types. Ces derniers sont souvent dangereux, toxiques et incommodes à l'environnement. L'adsorption sur un charbon actif permet l'élimination de ces contaminants, il s'agit notamment des gaz SO₂, H₂S et CS₂.

II.3.4. Récupération des solvants organiques [7]

L'industrie utilise et produit des solvants organiques, mais les pertes et les émanations qui ont lieu provoquent une contamination de l'atmosphère. Le procédé d'adsorption permet de récupérer ces solvants, de les recycler lorsqu'il s'agit de produits coûteux et par la même occasion, protéger l'environnement contre ce genre de pollution .

II.3.5. Décoloration des sirops [13]

Cette opération est rencontrée dans les procédés de fabrication du sucre. Le charbon actif utilisé à cet effet peut être régénéré, une perte de 10 à 20% est généralement subie dans ce cas.

II.3.6. Support catalytique [14]

Plusieurs procédés industriels utilisent un catalyseur métallique supporté par du charbon actif. Ce dernier a été le sujet d'une attention particulière durant ces dernières années, en raison de son inertie par rapport au conventionnel support d'alumine.

II.4. Valorisation des grignons d'olives en charbon actif

La production d'un charbon actif à partir des grignons d'olive obéit au processus de préparation suivant :

II.4.1. Préparation du charbon actif

II.4.1.1. La carbonisation [9]

La carbonisation est un procédé qui consiste en un chauffage lent d'une substance organique (bois, grignons d'olive, houille, ...), qui altère sa structure moléculaire. En effet, au cours de cette opération, des éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre et, plus généralement, tous les produits volatils et les matières minérales sont éliminés sous une forme gazeuse suite à leur décomposition par pyrolyse.

Le produit obtenu, appelé "carbonat" ou "semi-coke", est un charbon dans lequel les atomes de carbone se trouvent organisés en couches graphitiques dont l'arrangement n'est pas régulier, laissant entre eux pores, vides et interstices remplis de "carbone désorganisé" provenant de la décomposition puis du dépôt de substances goudroneuses. Cette situation diminue et limite la surface poreuse et explique la faible capacité d'adsorption de ce charbon.

L'opération suivante consistera donc à éliminer ces dépôts afin de développer la porosité et donc la capacité d'adsorption du charbon.

II.4.1.2. L'activation du charbon

Elle peut se réaliser par deux méthodes différentes, physique ou chimique :

VI.4.1.2.1. L'activation physique

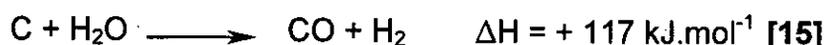
Les agents activants les plus souvent utilisés sont : l'air, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou une combinaison des trois. Au cours de l'activation du charbon, le carbone désorganisé (dont le taux varie généralement de 10 à 20% de la masse du charbon et dépend de la façon dont la carbonisation a été effectuée) est le premier à être évacué, laissant derrière lui la surface nue des couches graphitiques exposée à l'agent activant. Le développement de la porosité par la suite, dépendra de la manière dont le carbone constituant cette surface sera éliminé, en d'autres termes, du rapport entre la vitesse de réaction qui s'effectue parallèlement aux plans des couches graphitiques à celle qui s'effectue perpendiculairement à celles-ci. [9,15,16].

La réaction avec les différents agents activants présente les caractéristiques suivantes :

- La réaction du charbon avec le dioxyde de carbone est endothermique,



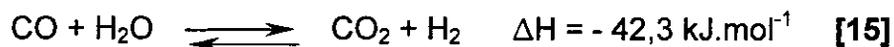
- La réaction avec la vapeur d'eau est la suivante :



Elle est endothermique et favorisée par une température élevée et une basse pression.

Les deux réactions de gazéification précédemment citées produisent du monoxyde de carbone qui est considéré comme un fort inhibiteur à ces réactions. Le pouvoir activant de la vapeur d'eau est néanmoins plus efficace que celui du CO_2 du fait de plusieurs raisons [15, 16] :

D'une part, le CO réagit avec la vapeur d'eau et est partiellement éliminé selon la réaction équilibrée suivante :



D'autre part, la grande dimension de la molécule de CO_2 comparée à celle de l'eau engendre à la fois, une diffusion plus lente du dioxyde de carbone dans les pores et une accessibilité restreinte de celui-ci aux micropores.

- Pour le cas de l'air, les réactions exothermiques suivantes ont lieu entre le carbone et l'oxygène :



VI.4.1.2.2. L'activation chimique

Cette méthode consiste en premier lieu à imprégner le précurseur organique d'une substance chimique, telle que ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH , K_2S ou KCNS . Cette opération est suivie par la carbonisation (contrairement au cas précédent où la carbonisation a précédé l'activation physique) qui permettra d'obtenir un produit possédant les propriétés d'un bon charbon actif. Par la suite, il s'agira d'effectuer un lavage qui aura pour but l'élimination des traces de l'agent activant resté dans les pores. Le produit sera alors prêt à être utilisé [9].

II.5. Description de la structure physique du charbon actif obtenu [9]

Les charbons actifs ont une structure qui diffère de celle des charbons graphitiques. En effet, et comme l'illustre bien la figure 2, le graphite est composé de couches planes formées par des atomes de carbone ordonnés dans des hexagones réguliers, chaque atome de carbone est entouré de trois autres atomes identiques avec lesquels il est lié par deux liaisons σ et une liaison π . Les couches planes sont parallèles, séparées par une distance de 0,335 nm et maintenues ensemble par des forces de Van Der Waals de faible ampleur, ce qui explique l'effritement facile du graphite.

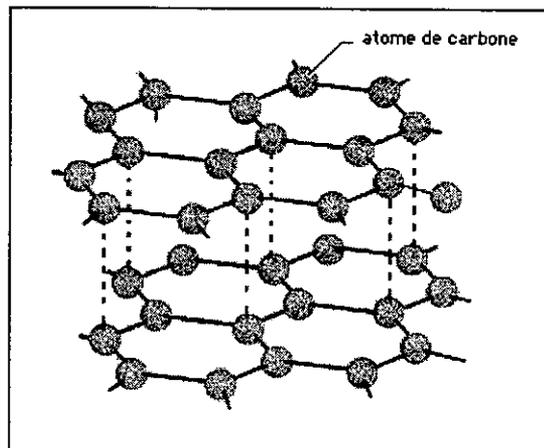


Figure 2 : Structure du graphite [30]

Les charbons actifs sont en revanche des charbons non graphitables, ce qui signifie qu'ils ne peuvent être transformés en charbon graphite que si ils sont exposés à une basse pression, à des températures supérieures à 3000 K.

Pour comprendre cet état de fait, il faut examiner la structure du précurseur organique qui a engendré ce charbon, à savoir le grignon d'olive. Celui-ci, comme le bois, est constitué principalement de deux polymères : la cellulose et la lignine. Ces polymères s'entrecroisent et s'entremêlent d'une manière désordonnée. L'opération de carbonisation permet d'évacuer les matières volatiles, pour ne laisser que les squelettes des polymères précédemment cités. La température de la carbonisation ne dépassant généralement pas les 1000°C, le charbon ne fond pas et il ne passe donc pas à l'état liquide, condition sine qua non pour que sa graphitisation ait lieu. La structure générale du précurseur se voit ainsi conservée.

La haute résolution que procure la microscopie électronique à transmission a confirmé l'image générale de cette structure. Celle-ci, représentée schématiquement par la figure 3. Sa forme en volutes rappelle celle de la sciure de bois.

L'image recueillie laisse apparaître des couches parfois parallèles, souvent courbées et révélant entre elles des vides de différentes dimensions : les pores. Elle informe d'autre part, que les micropores ne sont en réalité que des fentes. Enfin, le degré de "désorganisation" de cette structure dépend essentiellement du précurseur et du traitement qui lui a été réservé.

La porosité d'un charbon à l'état brut n'étant souvent pas développée, du fait que ces vides soient obstrués ou remplis de carbone désorganisé comme déjà cité, explique pourquoi l'activation doit alors être menée de manière à libérer cette porosité et la rendre accessible aux molécules qui seront adsorbées par la suite.

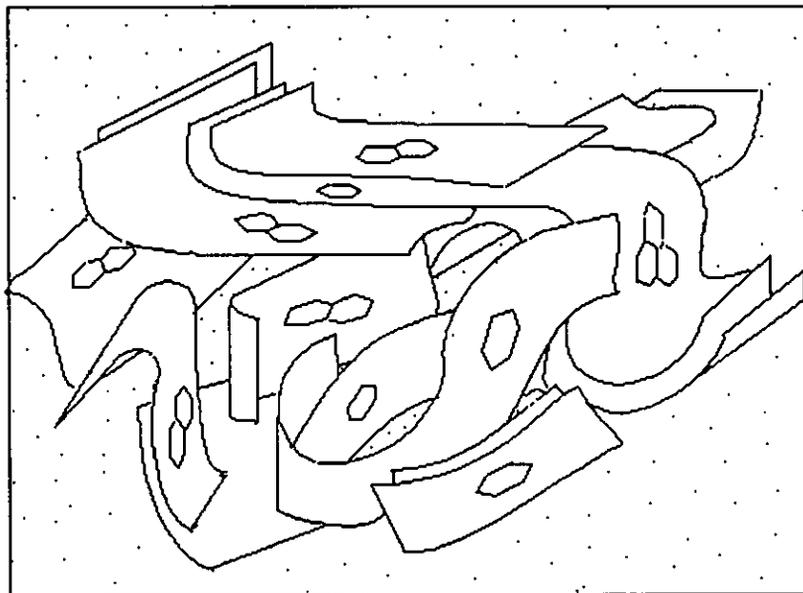


Figure 3 : Représentation schématique de la structure d'un charbon actif[9]

II.6. Description et caractérisation de la porosité d'un charbon actif [9]

L'efficacité d'un charbon actif dépend étroitement de la nature de sa structure poreuse. Les pores qui y sont présents sont classés selon les recommandations l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) en trois catégories sur la base de leurs rayons :

Micropores ($R < 2\text{nm}$),
Mésopores ($2\text{nm} < R < 50\text{nm}$),
Macropores ($R > 50\text{nm}$).

Les micropores constituent généralement la plus grande part de la surface interne d'un charbon actif, ils représentent entre 90 et 95% de cette surface, ce qui implique que l'adsorption se fait principalement à leur niveau.

Les mésopores ont pour rôle essentiel de constituer pour les adsorbats des passages vers les micropores, ils ont une faible surface spécifique qui peut atteindre cependant dans quelques charbons actifs spéciaux $300\text{ m}^2/\text{g}$.

Quant aux macropores, ils sont généralement considérés comme des surfaces non poreuses.

Il est donc clair que l'efficacité d'un charbon actif se mesure l'étendue et à l'accessibilité de ses micropores. Il est donc important d'avoir une idée précise de l'évolution de la microporosité tout au long du processus de fabrication d'un charbon actif.

Or, la caractérisation de la porosité d'un charbon actif n'est pas une tâche facile du fait de l'inexistence de techniques capables de fournir des informations sur toutes les catégories de pores simultanément. La mésoporosité et la macroporosité peuvent être déterminées par différentes méthodes : adsorption de gaz et de vapeurs, porosimétrie à mercure, microscopie électronique à transmission, etc. Quant à la caractérisation de la microporosité, sur laquelle la recherche s'est principalement focalisée, elle reste complexe et matière à controverses. Les méthodes classiques utilisent à cet effet les techniques volumétriques et gravimétriques. D'autres techniques récentes sont de plus en plus employées (calorimétrie à immersion, dispersion des rayons X et des neutrons, ...).

III. Phénomène d'adsorption

III.1. Généralités [17,18]

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui créent un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface et ce phénomène est appelé : Adsorption.

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase gazeuse ou liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle l'adsorbat a tendance à se lier, l'énergie de liaison se matérialisant par une chaleur d'adsorption propre au système considéré.

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilités et de solutions éprouvées pour résoudre des problèmes spécifiques à chaque type d'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants : traitement des gaz et des eaux, récupération des produits organiques, séparation des mélanges, récupération des constituants coûteux, industrie textile et séchage des gaz.

III.2. Les différents types d'adsorption

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

III.2.1. Adsorption physique (adsorption non-spécifique) [18]

Ce type d'adsorption est dû aux liaisons de type « Van Der Waals », lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles, sans modification des charges chimiques. L'adsorption s'effectue en monocouches et multicouches; elle est due à de faibles énergies mises en jeu, inférieures à 20 KJ/mol. Ce type d'adsorption est réversible.

III.2.2. Adsorption chimique (adsorption spécifique) [18]

C'est le résultat des liaisons chimiques entre le solide et la substance adsorbée. Les forces d'adhésion dans ce cas sont assez grandes par rapport aux forces de « Van Der Waals », et le processus est généralement irréversible, il n'y a donc pas de désorption.

Les molécules adsorbées subissent généralement des changements dans leurs structures chimiques, avec la formation d'une liaison chimique covalente et la

mise en commun d'un électron, ou d'une liaison ionique entre l'adsorbat et les fonctions de surface de l'adsorbant, les interactions chimiques sont monocouches et de forte énergie supérieure 40 KJ/mol.

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

Tableau 4 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique [18]

Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaisons de Van Der Waals	Liaisons chimiques
La température du processus est relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	La température du processus est plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
La désorption est facile	La désorption est difficile
Les énergies mises en jeu sont faibles	Les énergies mises en jeu sont élevées
L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Adsorption exothermique (5 Kcal/mol)	Adsorption exothermique (3 à 40 kcal/mol)
Cinétique très rapide	Cinétique très lente
Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche
Processus non spécifique	Processus spécifique

III.3. Les adsorbants

III.3.1. Généralités [18]

Tous les solides dans lesquels se produit une adsorption sont des corps poreux, c'est à dire présentant une très grande surface par rapport à leur masse. 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 pouvant atteindre jusqu'à 3000 m²/g. Cette surface provient de la fragmentation intérieure de la structure capillaire du solide. Les adsorbants se présentent sous forme de granulés, de poudre ou de solides filés.

III.3.2. Principaux types d'adsorbants industriels [19]

Outre le charbon actif, il existe d'autres types d'adsorbants utilisés en industrie. Les principaux d'entre eux sont les suivants :

Alumine activée : Elle est obtenue par la déshydratation partielle de certaines alumines par voie thermique. Cet adsorbant est stable jusqu'à 500°C; sa régénération se fait par voie thermique entre 200 et 250°C. Il est surtout utilisé pour le séchage dynamique des gaz. La chaleur d'adsorption de l'eau est d'environ 1240 cal/mole.

Silica-gel : Il est obtenu en neutralisant une solution de silicate de soude par un acide minéral dilué. Il se forme un gel qui est ensuite lavé pour le débarrasser des sels minéraux formés au cours de la neutralisation, puis desséché et grillé. Le produit contient 92% de silice, 6% d'eau et 2% de sels minéraux résiduels et se présente généralement sous forme de grains translucides. Le silica-gel est stable jusqu'à 400°C. Sa régénération se fait entre 100 et 120°C.

Tamis moléculaires : Ce sont des cristaux poreux de silico-aluminates alcalins ou alcalino-terreux. Leur système cristallin est tel qu'après élimination de leur eau de cristallisation, à température élevée, ils conservent une structure constituée par un réseau de cavités de même diamètre reliées entre elles par des pores de tailles uniformes : Le diamètre effectif des pores varie suivant le type de tamis.

III.3.3. Caractéristiques d'un adsorbant [20]

Un solide adsorbant est caractérisé par ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques. L'adsorption étant un phénomène de surface, il est important d'étudier les propriétés du solide. Les caractéristiques principales d'un adsorbant se résument à :

La surface spécifique : C'est l'une des caractéristiques principales d'un adsorbant et est aussi appelée aire massique; elle mesure la surface offerte par les pores d'un gramme de solide; elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité et indique sa capacité d'adsorption.

Le facteur de forme : Pour un volume donné de particules, leur surface externe sera d'autant plus grande que ces grains auront une forme plus irrégulière, d'où l'intervention de ce facteur de forme.

La distribution de la taille des grains : Elle permet de déterminer certains facteurs tels que la perte de charge lors de l'écoulement d'un fluide à travers l'adsorbant. Un bon contact et une perte de charge minimale nécessitent une granulométrie fine.

La distribution de la taille des pores : Elle détermine la cinétique globale du processus d'adsorption, car elle renseigne sur la facilité d'accès aux sites internes, cet accès se faisant par un mécanisme de diffusion.

III.4. Les facteurs qui influent sur l'adsorption [13]

L'adsorption des liquides par des solides est parfois difficile à interpréter du fait de l'existence de nombreux facteurs et paramètres influant sur cette opération. Les connaissances acquises ont permis de mettre en évidence un certain nombre de ces facteurs, parmi lesquels nous citons :

III.4.1. Nature et caractéristiques de l'adsorbant

Généralement, les adsorbants se divisent en deux groupes:

- Les adsorbants polaires tels que le gel de silice, l'alumine...etc. Ce sont des adsorbants énergiques avec l'eau et les alcools.
- Les adsorbants non polaires, tel que le charbon actif adsorbent de préférence des substances non polaires.

Les principales caractéristiques d'un adsorbant sont : les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques, le volume total des pores, la distribution de la grandeur des pores et la surface spécifique. Cette dernière, varie généralement de 600 à 1500 m²/g.

III.4.2. Nature et caractéristiques de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la polarité, la masse molaire et la structure moléculaire de l'adsorbat. La concentration de ce dernier joue également un rôle important. En effet, pour une concentration de soluté initiale donnée, il s'établit au bout d'un certain temps, un équilibre entre la concentration du soluté en solution et la masse de soluté (ou adsorbat) adsorbée par unité de surface d'adsorbant.

III.4.3. Nature du solvant

Un grand nombre d'expériences a montré que l'adsorption par des solides, de solutés présents en phase liquide était plus importante en solution aqueuse qu'en solution organique.

III.4.4. Les facteurs physiques

La température ainsi que le pH de la solution jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption.

III.4.5. Les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange

La vitesse relative entre les deux phases solide et liquide, ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent d'une manière considérable sur le phénomène d'adsorption.

III.5. L'adsorption en phase liquide

III.5.1. Adsorption en solutions diluées et concentrées

L'adsorption de substances, se trouvant en solution, sur la surface de certains solides n'est pas fondamentalement différente de celle des gaz, la concentration du soluté jouant un rôle analogue à la pression. Cependant, son traitement théorique est compliqué par l'adsorption compétitive du solvant.

En effet, l'adsorption de ce dernier est de nature à s'opposer sérieusement à l'adsorption du corps dissous dans certaines conditions [21].

Pour certaines solutions concentrées, l'adsorption concerne autant le soluté que le solvant, les isothermes décrivant cette adsorption sont tracés en portant la différence entre les quantités adsorbées de soluté et de solvant par unité de masse d'adsorbant en fonction de la fraction molaire du soluté présent en solution à l'équilibre.

L'adsorption, sur un charbon actif, d'éthanol dissous dans du benzène figure parmi les exemples les plus classiques illustrant ce cas. L'isotherme de cette adsorption est représentée par la figure 4. $\Delta n = n_{\text{éthanol}} - n_{\text{benzène}}$ est porté en fonction de la fraction molaire d'éthanol en solution à l'équilibre, n_i représente la quantité de substance " i " adsorbée par unité de masse d'adsorbant. L'isotherme montre que pour de faibles fractions molaires d'éthanol, Δn est positif, ce qui traduit une adsorption préférentielle de ce dernier, mais lorsque cette fraction augmente, l'adsorption du solvant (benzène) croît progressivement. Au point Z, les deux constituants s'adsorbent en proportions égales et Δn devient nulle. Au-delà du point Z, l'adsorption du solvant l'emporte sur celle du soluté et "l'adsorption apparente" de l'éthanol devient "négative" [22].

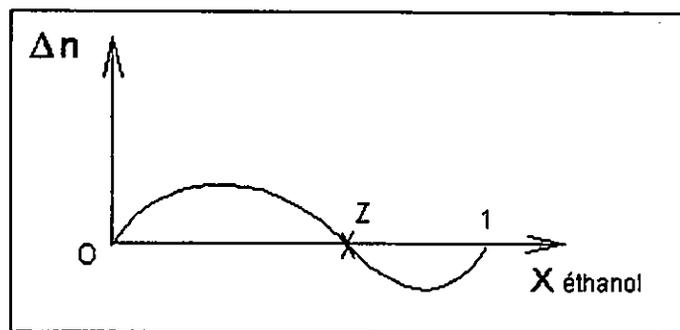


Figure 4 : Isotherme d'adsorption de l'éthanol en solution benzénique sur du charbon actif

Pour des solutions diluées, l'adsorption apparente se confond avec l'adsorption vraie du soluté, même si l'adsorption du solvant est marquée. D'autre part, il a été constaté pour ce cas, une forte similitude avec l'adsorption des gaz. Les expériences ont montré que dans le cas d'une adsorption en phase liquide, la couche physisorbée ne pouvait être, le plus souvent, que monomoléculaire, car, au-delà de la première couche, les interactions soluté-solvant l'emportent sur les interactions soluté-surface. Ceci a permis d'étendre certains résultats de l'adsorption des gaz au cas des solutions peu concentrées. Les isothermes d'adsorption, comme nous le verrons plus loin, peuvent ainsi être représentés par les relations de FREUNDLICH et de LANGMUIR [23].

Cependant, l'adsorption en phase liquide se déroule généralement plus lentement que l'adsorption des gaz. Cela vient du fait que la vitesse de diffusion du soluté est plus faible en solution qu'en milieu gazeux; elle peut être néanmoins accrue en agissant sur la vitesse d'agitation ou la viscosité de la solution [23].

III.5.2. Adsorption polaire et apolaire [23]

L'adsorption en phase liquide est dite apolaire lorsqu'elle concerne des corps non ionisables ou des électrolytes quand ces derniers sont adsorbés sans distinction de leur charge (cations et anions) et en quantités équivalentes.

Elle est dite polaire quand il y a une fixation sélective d'ions d'un signe déterminé. C'est ainsi que dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, l'ion hydrogène s'adsorbe mieux que l'ion chlore, mais ce phénomène reste limité par le fait que la solution ne peut acquérir une charge électrique élevée. L'adsorption peut néanmoins devenir très significative quand elle concerne un ion de charge donnée si elle peut s'accompagner en même temps de l'apparition dans la solution d'un autre ion de charge équivalente par le biais d'un processus quelconque, de manière à respecter la neutralité électrique de la solution. C'est le cas notamment des solutions de sels organiques et inorganiques. Ce processus peut se faire de deux manières différentes :

- L'ion est fourni par le solvant : quand ce dernier est ionisable (c'est le cas de l'eau). Pour une solution aqueuse d'un sel donné, le pH de la solution peut alors subir des variations selon que l'adsorbant fixe les anions ou les cations du sel en question. Si c'est les cations qui sont adsorbés, la solution, en libérant des ions hydrogène chargés positivement deviendra acide, tandis que les ions hydroxydes chargés négativement iront se fixer sur la couche des cations adsorbés.
- L'ion est fourni par l'adsorbant : Il faut alors que celui-ci renferme lui-même des ions. En adsorbant un ion de la solution, il lui restitue en échange un autre. On parle alors d' "adsorption d'échange". C'est ainsi que le silicate de calcium adsorbe le cation coloré du bleu de méthylène en envoyant dans la solution une quantité équivalente d'ions calcium.

III.6. L'électrosorption sur les charbons actifs [24,25]

Le charbon actif en grains est le principal adsorbant employé dans le traitement des eaux. Toutefois, c'est un produit coûteux qui demande une régénération, classiquement réalisée par voie chimique ou thermique.

L'électrosorption est un procédé qui consiste à appliquer, pendant l'adsorption, un potentiel électrique sur le charbon actif, connu pour être un bon conducteur de courant, afin de modifier, d'une part, sa capacité d'adsorption et permettre d'autre part, sa régénération par cette voie électrochimique, c'est ce qu'a réussi à réaliser des chercheurs français.

Appliqué à l'échelle industrielle, ce procédé présenterait un avantage économique certain puisqu'il augmenterait la durée d'utilisation de cet adsorbant, l'application d'un champ électrique d'intensité faible mais de signe approprié permettant de réaliser des cycles successifs d'adsorption et de désorption.

L'électrosorption ne doit cependant pas être confondue avec l'électroactivation qui consiste à appliquer un potentiel électrique sur le charbon actif avant que ne soit entamée l'opération d'adsorption, c'est un procédé qui reste inconnu. Très peu de publications, pour ne pas dire aucune, n'y font référence. Ce procédé est l'objet de notre travail.

III.7. Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption comporte les étapes suivantes :

- Diffusion des molécules à travers le film liquide entourant les particules de charbon actif,
- Diffusion le long des parois des macropores et des mésopores,
- Diffusion des dans les micropores (cette dernière étape étant la plus lente et déterminante).
- Au niveau de la surface du charbon actif, les centres actifs de charbon rivalisent avec le solvant pour s'associer à la substance dissoute, dans le but de briser l'association substance dissoute - solvant et d'établir une association substance dissoute - substrat solide [14].

La figure 5 illustre le trajet des molécules adsorbées.

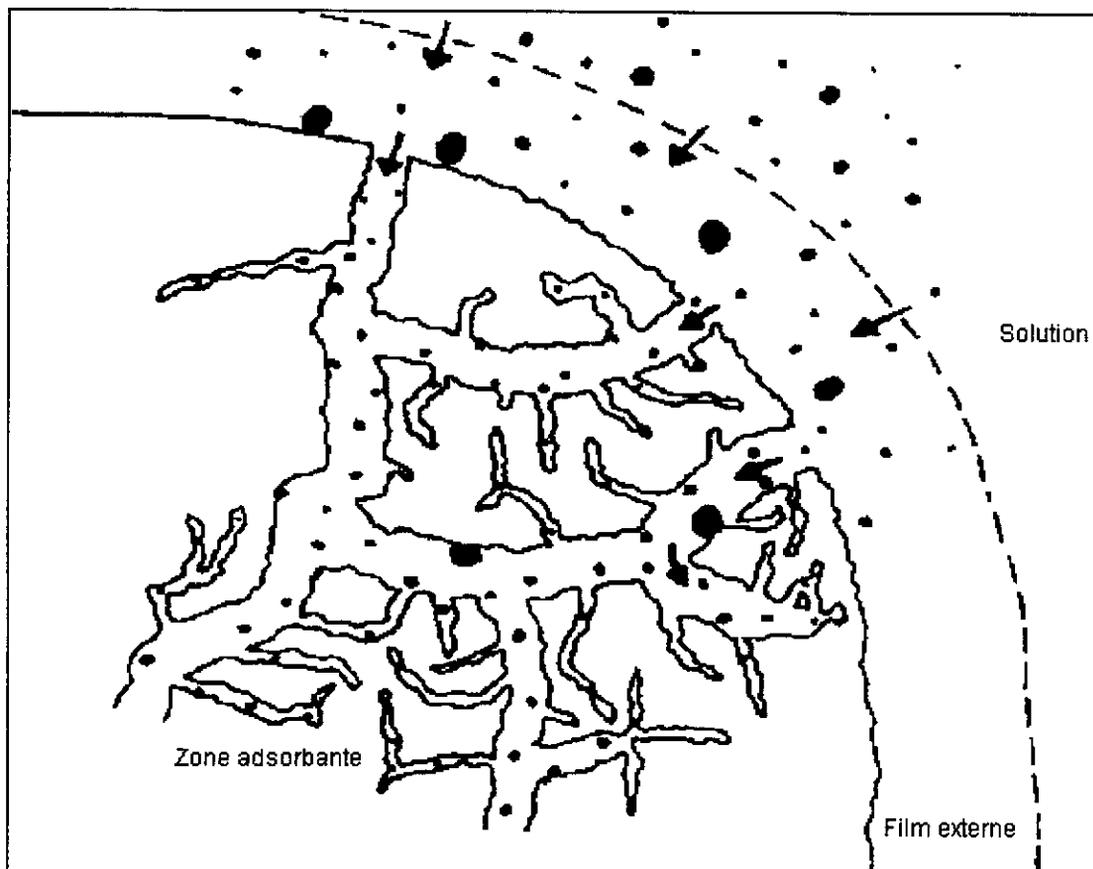


Figure 5 : Représentation schématique de l'adsorption sur un charbon actif [14]

III.8. Classification des isothermes d'adsorption [17,18]

Les isothermes sont le plus souvent utilisées pour représenter le phénomène d'adsorption. L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par différents chercheurs a permis en 1940 à Brunauer, Emmet & Teller de proposer cinq types d'isothermes :

III.8.1. Isotherme de type I

Elle représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètre inférieur à 25 Å.

III.8.2. Isotherme de type II

Elle s'obtient par la formation de couches polymoléculaires. Celles-ci n'apparaissent que si la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est valable pour les solides peu poreux ou à diamètres de pores supérieurs à 500 Å.

III.8.3. Isotherme de type III

Elle indique la formation de couches polymoléculaires. Celles-ci n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. En fait, la surface n'est pas homogène et il existe des sites énergiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et seront donc les premiers à attirer les molécules de gaz ou de liquide. Généralement, les isothermes I, II, III sont réversibles, et la désorption suit la même courbe que l'adsorption.

III.8.4. Isothermes de type IV et V

Elles sont similaires respectivement aux isothermes de type II et III. Elles s'obtiennent pour des solides poreux (diamètre entre 15 et 500 Å). Une fois que les pores sont complètement remplis, l'adsorption se localise à la surface des grains et ne varie plus que faiblement d'où apparition d'un palier. La courbe de désorption ne coïncide pas avec celle obtenue pendant l'adsorption, c'est le phénomène d'hystérésis observé aux concentrations élevées.

La figure 5 regroupe les allures des courbes des différents types d'isothermes d'adsorption dans lesquelles, la quantité de gaz adsorbé par unité de masse d'adsorbant est portée en fonction de P/P_0 , (P étant la pression du gaz à l'équilibre, P_0 sa pression de vapeur saturante) pour une adsorption en phase gazeuse.

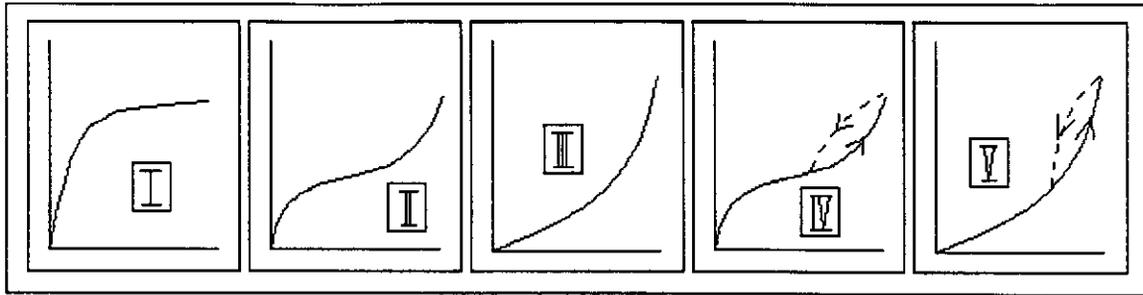


Figure 6 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption[16]

III.9. Equations décrivant les isothermes d'adsorption

III.9.1. Adsorption en monocouche localisée

Les équations qui seront utilisées dans ce chapitre concerneront l'adsorption en phase liquide.

Cette adsorption, caractérisée par la formation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat est régie par les lois suivantes :

III.9.1.1. Equation empirique de FREUNDLICH [7,17]

L'isotherme de type I peut être représentée par une équation du type :

$$n = kc^\eta \dots\dots\dots (1)$$

Avec :

- n : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/l ou mol/l)
- c : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l ou mol/l)
- k, η : constantes expérimentales positives, fonctions de la température et de la nature du couple adsorbat-adsorbant, dont la détermination se fait en passant à la forme logarithmique.

III.9.1.2. Equation de LANGMUIR [7,17]

LANGMUIR a émit les hypothèses suivantes:

- 1/ - les molécules s'adsorbent sur des sites déterminés, chaque site ne pouvant adsorber qu'une seule molécule.
- 2/ - la surface est énergiquement uniforme, ainsi tous les sites sont identiques, et la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement.
- 3/ - Les molécules n'interagissent pas entre elles.
- 4/ - Le nombre de centres d'adsorption est une constante donnée caractéristique d'une surface donnée. Le nombre total de sites ne change pas avec la température et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface.

Ainsi l'équation est donnée par la formule suivante :

$$n = \frac{Q_m bc}{1 + bc} \dots\dots\dots (2)$$

Q_m : capacité ultime d'adsorption (mg/g ou mol/g).
 b : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, elle indique également l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat (l/g).
 $1/b = K_d$: constante de dissociation de l'adsorbat.

III.9.1.3. Equation de PRAUSNITZ [26]

Ne datant que de 1972, elle est donnée par l'expression suivante :

$$n = \frac{1}{a_1 c} + \frac{1}{a_2 c^e} \dots\dots\dots (3)$$

a_1 , a_2 et e sont des constantes positives.

III.9.2. Adsorption en multicouches

III.9.2.1. Théorie de BRUNAUER, EMMET & TELLER [17,18]

Elle est relative à une adsorption par couches multiples de différentes épaisseurs (monocouche, bi-couche, etc.). La théorie de BET (en référence à Brunauer, Emmet et Teller) a étendu le raisonnement de Langmuir à l'adsorption en multicouches, en adoptant les hypothèses suivantes :

- 1/- Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement,
- 2/- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- 3/- La coexistence de diverses couches de différentes épaisseurs est possible.

$$\frac{V_G}{V_m} = \frac{\beta \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + (\beta - 1) \frac{P}{P_0}\right)} \dots\dots\dots (4)$$

P : Pression du gaz à l'équilibre.
 P_0 : Tension de vapeur de l'adsorbat liquide.
 β : constante dépendant du couple adsorbant-adsorbat.
 V_G : volume à (T,P,N) de gaz adsorbé à la pression P sur le solide poreux.
 V_m : volume à (T,P,N) nécessaire pour la formation d'une monocouche.

Sa forme transformée est :

$$\frac{P}{V_G(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \beta} + \frac{\beta - 1}{V_m \beta} \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots (5)$$

IV. Etude du transfert de matière

L'adsorption d'un soluté sur un adsorbant passe par une série d'étapes, comprenant un transfert de matière de la phase liquide vers la surface à travers la couche limite entourant les particules d'adsorbant; une diffusion dans les pores des particules suivant différents mécanismes, enfin, l'adsorption proprement dite sur la surface.

IV.1. La diffusion dans les milieux poreux

Plusieurs mécanismes peuvent être distingués dans le cas de la diffusion d'une substance dans un milieu poreux.

IV.1.1. Diffusion moléculaire [27]

elle intervient quand la dimension des pores est importante et que le diamètre du pore équivaut à plusieurs fois le libre parcours moyen de la molécule qui est adsorbée, impliquant un plus grand nombre de collisions (molécule-molécule) que de chocs (paroi-molécule). Le coefficient de diffusion peut être alors calculé par des expressions empiriques utilisées pour le calcul en phase liquide dont la plus utilisée est celle proposée par Wilke et Chang :

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot \sqrt{\varphi M_B}}{\mu_B \cdot V_A^{0,6}} \dots\dots\dots (a)$$

D_{AB} : le coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant B [$L^2 T^{-1}$]

M_B : la masse molaire du solvant [$M \cdot mol^{-1}$]

T : la température absolue [K]

μ_B : la viscosité du solvant [$M \cdot mol^{-1}$]

V_A : le volume molaire du soluté A à son point d'ébullition normal [L]

φ : le facteur d'association du solvant qui vaut 1 lorsqu'il n'y a pas d'association entre soluté et solvant.

IV.1.2. Diffusion de KNUDSEN [27]

La diffusion de KNUDSEN a lieu lorsque la probabilité de chocs entre les molécules et les parois est supérieure à la probabilité de chocs entre les molécules. Le coefficient de diffusion peut alors être calculé par la relation suivante :

$$D_K = 1,94 \cdot 10^2 \frac{\varepsilon}{S_S \rho} \sqrt{\frac{T}{M_A}} \dots\dots\dots (b)$$

ε : la porosité

S_S : la surface spécifique du solide [L^2]

ρ : la masse volumique du solide [ML^{-3}]

M_A : la masse molaire du soluté [$M \cdot mol^{-1}$]

IV.1.3. Diffusion superficielle [27]

Dans quelques catalyseurs et adsorbants, les molécules peuvent se déplacer une fois adsorbées. Ce déplacement a lieu probablement dans les pores très étroits, dans lequel le mouvement des molécules est très lent.

IV.1.4. Diffusion interne totale [7]

Le transfert total des molécules dans un grain d'adsorbant est le résultat de la diffusion dans les pores (D_P), qui est soit moléculaire (D_{AB}) soit de KNUDSEN (D_K) et de la diffusion superficielle (D_s) à la surface des pores, le coefficient de diffusion interne totale (D_i) ou encore le coefficient effectif de diffusion peut se calculer par l'expression donnée au chapitre VIII.3.2.3 par l'équation (31).

IV.2. Modélisation du transfert de matière

L'équation la plus simple qui décrit le transfert de matière est l'équation de continuité, qui s'écrit [28, 29] :

En coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \dots\dots\dots (6)$$

En coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(Dr \frac{\partial c}{\partial z} \right) \right] \dots\dots\dots (7)$$

En coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(Dr \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} \right) \right] \dots\dots\dots (8)$$

Les particules de charbon sont supposées être sphériques et la diffusion unidimensionnelle, il s'agira donc d'utiliser l'équation (8) [29] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] \dots\dots\dots (9)$$

Pour un coefficient de diffusion D constant, cette équation s'écrit [29] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (10)$$

Tous les modèles cinétiques que nous étudierons, se basent sur les hypothèses suivantes [26] :

- a/- La concentration de l'adsorbat dans la solution externe est uniforme,
- b/- Les particules adsorbantes sont des particules de forme sphérique, la diffusion se faisant radialement,
- c/- Le transfert de matière dû au transport est négligeable comparé à celui dû à la diffusion,
- d/- La concentrations de l'adsorbat sur la surface adsorbante restent en équilibre avec la concentration en solution durant toute la durée de l'adsorption (adsorption instantanée),
- e/- Température constante.

D'après ces hypothèses, et considérant que deux mécanismes de diffusion à l'intérieur des particules peuvent être discernés :

- Une diffusion à travers le liquide remplissant les pores.
- Une diffusion en surface.

L'équation (9) s'écrira [26] :

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon D_p r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho D_s r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) \right] \dots\dots\dots (11)$$

Donc :

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon D_p r^2 \frac{\partial c}{\partial r} + \rho D_s r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (12)$$

Avec :

c, n : concentrations du soluté respectivement dans le liquide remplissant les pores et la surface du charbon actif (en g/l pour c et en g/g de charbon pour n).

ε : porosité des particules.

r : densité des particules de charbon [L].

D_p : Coefficient de diffusion dans les pores [$ML^{-1}T^{-1}$].

D_s : Coefficient de diffusion sur la surface du charbon [$ML^{-1}T^{-1}$].

L'équation du bilan de matière global traduisant le transfert de matière, proposée par G. CALEJA [26], qui a lieu entre la solution et les particules de charbon actif peut être écrite ainsi :

$$V \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{3w}{\rho R} \left(\varepsilon D_p \frac{\partial c}{\partial r} + \rho D_s \frac{\partial n}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (13)$$

C : Concentration de la solution dans le réservoir [ML^{-3} ou $mol.L^{-3}$].

V : Volume de la phase liquide [L^3].

w : masse de l'adsorbant [M].

R : rayon des particules adsorbantes [L].

Les conditions initiales et aux limites sont [26] :

- $t=0, C=C_0$ (14)

- $t=0, 0 < r < R, c=0, n=0$ (15)

- $t > 0, r=0, \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{\partial n}{\partial r} = 0$ (16)

- $t > 0, r=R,$
 Dans le cas où la résistance externe est négligée : $c=C, n=f(c)$ (17)

Dans le cas contraire : $k_L(C - c) = \left(\varepsilon D_p \frac{\partial c}{\partial r} + \rho D_s \frac{\partial n}{\partial r} \right)$ (18)

Avec :

$F(c)$: fonction décrivant l'isotherme d'adsorption

k_L : coefficient de transfert de masse externe.

VIII.1. Détermination du coefficient effectif de diffusion

Méthode de CRANK pour la détermination du coefficient de diffusion [29]:

J. CRANK a proposé une multitude de méthodes permettant de calculer les coefficients de diffusion pour différents systèmes. La résolution des équations traduisant le transfert de matière qui sont souvent complexes, requièrent l'adoption d'hypothèses ayant pour but de simplifier cette résolution. Nous avons choisi deux méthodes parmi celles qu'il a développées, correspondant au cas suivants :

a/- Cas des systèmes parfaitement agités en mode batch

Les hypothèses proposées précédemment avec les conditions aux limites, conduisent à la solution analytique suivante :

$$Z(t) = \frac{c_0 - c(t)}{c_0 - c_e} = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{2\Omega(\Omega + 1)v}{v^2(\Omega + 1) + \Omega^2 U_n} \exp(-U_n^2 \tau) \dots\dots\dots (19)$$

où :

$$\tau = \frac{Dt}{R^2} \dots\dots\dots (20)$$

C'est la solution de Crank pour les systèmes parfaitement agités.

U_n étant la solution de l'équation :

$$\text{tg} U_n = \frac{3U_n}{3 + \Omega U_n^2} \dots\dots\dots (21)$$

Avec : $\Omega = \frac{L}{\alpha M}$ et $\alpha = \rho K$

v : facteur de forme qui vaut 3 pour une sphère

L : masse de la phase liquide [L^3].

M : masse de l'adsorbant [M].

α : Coefficient d'équilibre

ρ : masse volumique apparente de la particule [ML⁻³].

K : Pente à l'équilibre de l'isotherme linéaire

b/- Cas où la concentration du soluté à la surface du charbon actif est constante

Une autre solution de l'équation différentielle (11) est également proposée par Crank, dans le cas où la concentration du phénol à la surface de la particule de charbon actif reste constante durant l'opération d'adsorption donnée sous la forme suivante :

$$Z(t) = \frac{c_0 - c(t)}{c_0 - c_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D n^2}{R^2} t\right) \dots\dots\dots (22)$$

Z(t) peut être considérée comme la fraction adsorbée en phénol au temps t. L'équation (22) est généralement utilisée sous sa forme simplifiée qui est : c_0

$$Z(t) = \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{R^2} t\right)} \dots\dots\dots (23)$$

ou encore:

$$\text{Ln}[1 - Z(t)^2] = -\frac{\pi^2 D}{R^2} t \dots\dots\dots (24)$$

Le tracé de $\text{Ln}[1 - Z(t)^2]$ en fonction de t permet alors de déduire la valeur de D.

VII.2. Modèles de transfert de matière

VIII.2.1. Modèle de la résistance externe [26]

C'est le plus simple des modèles existants. Les hypothèses supplémentaires sur lesquelles il se base sont les suivantes :

- le processus d'adsorption n'est contrôlé que par le transfert de masse externe.
- L'isotherme d'adsorption est linéaire $\Rightarrow \frac{dn}{dc} = K = \frac{n_e}{c_e} = \text{cste.}$
(n_e, c_e , sont les valeurs de, respectivement n et c à l'équilibre).

Ainsi, k_L devient le seul paramètre pouvant influencer sur lui. L'équation qui décrit ce modèle est obtenue en combinant l'équation (13) et la condition aux limites (18) :

$$V \frac{dC}{dt} = -\frac{3w}{\rho R} k_L (C - c) \dots\dots\dots (25)$$

Sachant que le bilan de matière global peut être décrit par l'équation suivante :

$$w \cdot dn = -V \cdot dC \dots\dots\dots (26)$$

Ainsi, nous avons : $\frac{dn}{dC} = -\frac{V}{w} \Rightarrow \frac{dn}{dc} \frac{dc}{dC} = K \frac{dc}{dC} = -\frac{V}{w} \dots\dots\dots (27)$

En intégrant, nous trouvons : $c = \frac{V}{Kw} (C_0 - C) \dots\dots\dots (28)$

En remplaçant la valeur de c trouvée dans l'équation (25) et en intégrant cette dernière, nous obtenons la formule suivante :

$$C(t) = \frac{C_0 [B + \exp(-(1+B)At)]}{1+B} \dots\dots\dots (29)$$

Avec :

$$A = \frac{3w}{\rho R V} k_L \quad \text{et} \quad B = \frac{V}{wK}$$

Ce modèle permet de donner une idée sur l'importance de la résistance externe au transfert de masse dans le processus d'adsorption.

VIII.2.2. Modèle linéaire [26]

Ce modèle présente l'avantage de pouvoir être résolu analytiquement et permet de calculer le coefficient de diffusion. Les hypothèses supplémentaires admises dans ce cas sont :

- Isotherme d'adsorption linéaire
- Résistance externe négligeable
- Constance des coefficients de diffusion dans les pore et sur la surface.

A partir de l'équation (11) et sachant que : $\frac{dn}{dc} = K \Rightarrow \left\{ \frac{dn}{dr} = K \frac{dc}{dr} \right\}$ et $\left\{ \frac{dn}{dt} = K \frac{dc}{dt} \right\}$

Nous pouvons écrire que :

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \rho K \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left((\varepsilon D_p + \rho D_s K) r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (30)$$

Sachant que D_p et D_s sont constants :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_i}{1+K_{ad}} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \dots\dots\dots (31)$$

Avec :

$$D_i = D_p + K_{ad}.D_s$$

$$K_{ad} = \frac{\rho}{\varepsilon}K \quad \dots\dots\dots (32)$$

D_i : Coefficient effectif de diffusion.

La pente de l'isotherme linéaire se calcule par l'expression suivante :

$$K = \frac{n_0 - n_e}{c_0 - c_e} \quad \dots\dots\dots (33)$$

où :

n_0 : la concentration théorique à l'équilibre dans la phase adsorbée correspondant à la concentration initiale dans la phase liquide.

c_0 : concentration initiale dans la phase liquide.

c_e, n_e : les concentrations finales à l'équilibre dans les deux phases.

VIII.2.3. Modèle de diffusion dans le pore [26]

Ce modèle présente l'avantage de tenir compte de la résistance au transfert de masse. D'autre part, l'équation de Langmuir sera utilisée pour modéliser l'isotherme d'adsorption.

L'équation qui décrit ce modèle dérive de l'équation (12), elle est analogue à l'équation (31) sauf que maintenant K n'est plus constant et est remplacé par $F'(c)$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\bar{D}_p}{1 + \frac{\rho}{\alpha}F'(c)} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad \dots\dots\dots (34)$$

Avec :

$$\bar{D}_p = D_p + \frac{\rho}{\alpha}F'(c).D_s$$

$$F'(c) = \frac{dn}{dc}$$

Les hypothèses supplémentaires admises par ce modèle sont :

- D_p est constant
- Le produit « $F'(c).D_s$ » est constant

PARTIE
EXPERIMENTALE

I. Fabrication du charbon actif

La fabrication du charbon actif à partir des grignons d'olive s'est déroulée en trois étapes principales :

- Un pré-traitement des grignons d'olive,
- Une carbonisation du matériau à une température de 800°C pendant 2 heures,
- Une activation des carbonats obtenus à la vapeur d'eau à une température de 850°C

(Les conditions opératoires ont été choisies sur la base de résultats de travaux antérieurs [14]).

I.1. Préparation des grignons d'olive

Les grignons d'olive utilisés lors de notre étude proviennent de la région de Tadmaït (Tizi-Ouzou). Ils ont été récupérés durant la campagne oléicole 1997-1998. Une quantité a été prélevée directement du moulin d'une huilerie utilisant un procédé d'extraction très classique (procédé à "double pression").

L'échantillon prélevé est constitué de fragments de noyaux et de pulpe. Afin de préparer ce substrat pour la suite des opérations, il a fallu lui faire subir un pré-traitement chimique à l'acide chlorhydrique puis un pré-traitement physique par lavage et séchage.

I.1.1. Pré-traitement chimique du substrat

L'échantillon prélevé a été lavé dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 3N), laquelle subit une agitation pendant une heure, à une température de 60°C. Ce pré-traitement vise à éliminer les matières minérales se trouvant à la surface des grignons.

I.1.2. Pré-traitement physique du substrat

Ce pré-traitement a consisté à effectuer plusieurs lavages du substrat avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un milieu neutre; l'échantillon a ensuite subi un séchage dans une étuve à 110°C pendant 24 heures dans le but d'éliminer les eaux résiduelles restées en surface.

I.2. Carbonisation

Le substrat ainsi pré-traité a été carbonisé dans un four à moufle (figure 7) de la manière suivante : une masse variant de 50 à 60g de celui-ci, versée dans une capsule en porcelaine est introduite dans le four, elle est restée exposée à une température de 800°C pendant 2 heures.

Au terme de ce temps, une partie du matériau carbonisé a été envoyée à l'activation physique, tandis que l'autre a été conservée pour servir à la détermination des caractéristiques physico-chimiques du carbonat obtenu.

La masse totale et initiale des grignons d'olive pré-traités qui a été carbonisée était de 2187,54 g. A l'issue de l'opération de carbonisation, elle n'était plus que de 422,63 g. Le rendement obtenu est donc égal à 19,32%. Les rendements partiels enregistrés sont compris entre 16,5 et 21,3%.

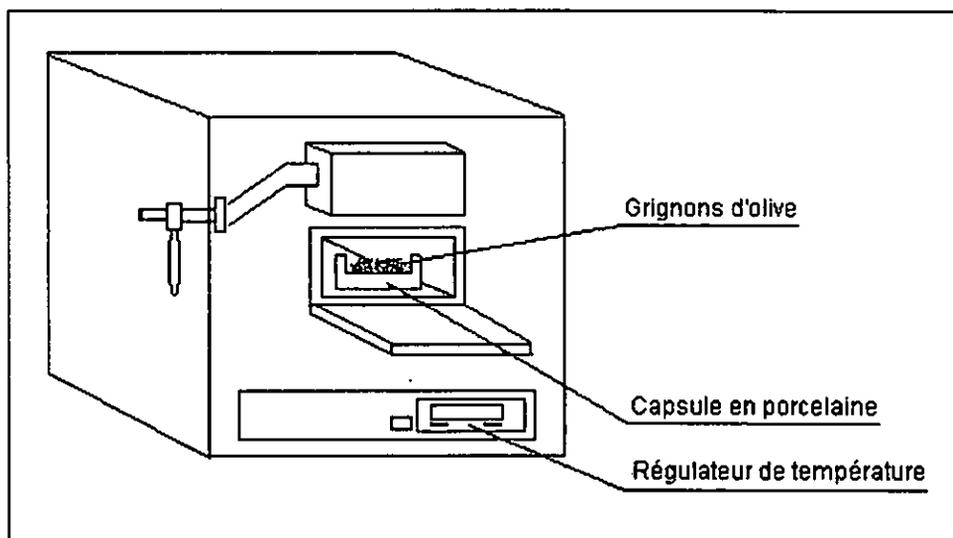


Figure 7 : Schéma du four à moufle utilisé pour la carbonisation des grignons d'olive

I.3. Activation physique

Les carbonats obtenus lors de l'étape précédente ont été ensuite soumis à activation, opérée dans un four tubulaire, dont le cylindre creux interne où doivent loger les échantillons à traiter mesure 30 cm de longueur et 3,5 cm de diamètre. Nous avons procédé suivant le protocole opératoire suivant :

Une masse de 10 g de carbonat est introduite dans un cylindre en porcelaine mesurant 2 cm de diamètre intérieur et 23 cm de longueur. Ce dernier est placé dans le cylindre creux du four. La température est alors portée à 850°C. Dès qu'elle atteint cette valeur, de la vapeur d'eau dégagée par une chaudière chauffée par un brûleur est injectée à travers un tuyau dans le four, directement sur le charbon, comme illustré dans la figure 8. Au bout d'une heure de réaction, le cylindre en porcelaine est retiré du four, et, une fois refroidi, l'échantillon est alors récupéré puis analysé.

La masse totale et initiale des carbonats activés à la vapeur d'eau était de 405,65 g. Au terme de l'opération d'activation, elle était de 126,79 g. Le rendement est donc égal à 29,91%. D'autre part, le rendement global de l'opération de préparation du charbon actif (rapport entre la masse du matériau final obtenu et celle de la matière première utilisée) est de 5,8%.

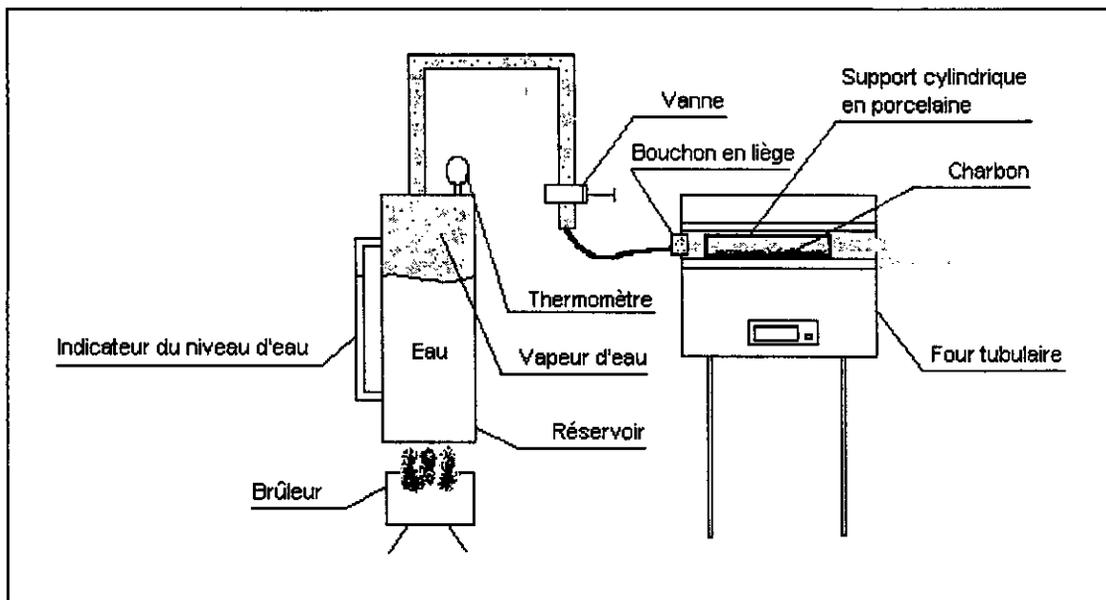


Figure 8 : Schéma de l'installation ayant servi à l'activation du charbon à la vapeur d'eau

II. Détermination des caractéristiques physico-chimiques du charbon actif obtenu

Le charbon actif obtenu a été d'abord broyé et tamisé, avant d'être soumis à la détermination de ses caractéristiques physico-chimiques.

Pour chaque caractéristique, une brève définition est donnée ainsi que le mode opératoire qui a été suivi. Les résultats obtenus seront récapitulés à la fin du chapitre

II.1. Etude granulométrique

L'opération de tamisage des particules de charbon actif a permis de sélectionner celles dont le diamètre est compris entre 1,4 et 2,0 mm.

Un échantillon de 100 particules a été prélevé pour tenter de déterminer leur diamètre moyen.

Dans les chapitres suivants, les particules de charbon actif ont été considérées comme des sphères dans le but de faciliter les calculs et pouvoir procéder à une modélisation du transfert de masse qui a lieu. Cependant, le fait que leur forme a tendance à être davantage ellipsoïdale que sphérique nous a incité à estimer ce diamètre de la façon suivante :

Nous avons mesuré deux diamètres pour chaque particule : un diamètre longitudinal "a" et un autre, transversal "b". Les deux valeurs permettent de calculer la surface de l'ellipse A_E suivant la formule : $A_E = \pi \cdot a \cdot b$

Cette surface est alors assimilée à la surface équivalente d'une sphère, dont le diamètre D_e peut alors être déterminé.

$$A_E = \pi \cdot a \cdot b = A_{\text{sphère}} = \pi D_e^2$$

$$\text{Donc : } D_e = \sqrt{a \cdot b}$$

Enfin le diamètre moyen est obtenu en calculant la moyenne des diamètres des sphères équivalentes des 100 particules sélectionnées.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de a et de b mesurés pour ces particules ainsi que D_e .

Tableau 5 : Evaluation du diamètre des grains de charbon actif

	a	b	De		a	b	De												
1	1,98	1,41	1,67	21	1,90	1,48	1,68	41	1,83	1,47	1,64	61	1,86	1,42	1,63	81	1,72	1,52	1,62
2	1,74	1,52	1,63	22	1,74	1,59	1,66	42	1,85	1,45	1,64	62	1,87	1,46	1,65	82	1,99	1,49	1,72
3	1,66	1,55	1,60	23	1,62	1,43	1,52	43	1,85	1,56	1,70	63	1,89	1,46	1,66	83	1,51	1,54	1,52
4	1,95	1,56	1,74	24	1,58	1,42	1,50	44	1,75	1,39	1,56	64	1,76	1,68	1,72	84	1,87	1,47	1,66
5	1,64	1,47	1,55	25	1,91	1,47	1,68	45	1,86	1,72	1,79	65	1,62	1,57	1,59	85	1,75	1,62	1,68
6	1,62	1,62	1,62	26	1,68	1,49	1,58	46	1,73	1,62	1,67	66	1,92	1,59	1,75	86	1,74	1,43	1,58
7	2,01	1,44	1,70	27	1,52	1,50	1,51	47	1,68	1,43	1,55	67	1,64	1,25	1,43	87	1,95	1,41	1,66
8	1,72	1,59	1,65	28	1,72	1,61	1,66	48	1,72	1,56	1,64	68	1,55	1,42	1,48	88	1,66	1,41	1,53
9	1,94	1,39	1,64	29	2,00	1,43	1,69	49	1,80	1,42	1,60	69	1,97	1,46	1,70	89	1,64	1,54	1,59
10	1,84	1,49	1,66	30	1,87	1,38	1,61	50	1,81	1,40	1,59	70	1,97	1,57	1,76	90	1,83	1,59	1,71
11	1,91	1,56	1,73	31	1,68	1,21	1,43	51	1,93	1,51	1,71	71	1,78	1,41	1,58	91	1,64	1,62	1,63
12	1,90	1,74	1,82	32	1,88	1,44	1,65	52	1,82	1,41	1,60	72	1,85	1,59	1,72	92	1,77	1,41	1,58
13	1,62	1,42	1,52	33	1,95	1,47	1,69	53	1,70	1,64	1,67	73	1,72	1,64	1,68	93	1,91	1,48	1,68
14	1,83	1,59	1,71	34	1,96	1,48	1,70	54	1,95	1,25	1,56	74	1,97	1,65	1,80	94	1,92	1,52	1,71
15	1,68	1,68	1,68	35	1,85	1,65	1,75	55	1,64	1,43	1,53	75	1,64	1,55	1,59	95	1,87	1,46	1,65
16	1,70	1,61	1,65	36	1,77	1,57	1,67	56	1,82	1,62	1,72	76	1,64	1,35	1,49	96	1,83	1,57	1,70
17	1,81	1,52	1,66	37	1,85	1,62	1,73	57	1,75	1,38	1,55	77	1,69	1,49	1,59	97	1,68	1,61	1,64
18	1,81	1,67	1,74	38	1,82	1,33	1,56	58	1,78	1,47	1,62	78	2,01	1,58	1,78	98	1,62	1,43	1,52
19	1,78	1,68	1,73	39	1,78	1,40	1,58	59	1,76	1,51	1,63	79	1,76	1,52	1,64	99	1,94	1,37	1,63
20	1,97	1,53	1,74	40	1,65	1,45	1,55	60	1,87	1,43	1,64	80	1,88	1,44	1,65	100	1,99	1,48	1,72

Ainsi, le diamètre moyen des grains est $D_G = 1,64$ mm.

II.2. Surface spécifique

La qualité de l'adsorption d'un charbon actif est proportionnelle à son apport poreux et donc à l'étendue de sa surface spécifique. Pour mesurer cette dernière, l'opération consiste à adsorber une quantité de gaz (adsorbat) suffisante pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète. La connaissance de l'aire occupée par la molécule adsorbée permet alors par un calcul simple de retrouver la valeur cette surface [18].

Mode opératoire

L'aire spécifique est déduite d'après la Méthode de B.E.T à l'aide d'un analyseur de surface. Une quantité connue de gaz (Azote) est mise en contact de l'adsorbant, à une température définie, dans une enceinte dont on connaît exactement le volume. Une partie du gaz s'adsorbe sur la surface solide. Après avoir laissé l'équilibre d'adsorption s'établir, nous mesurerons la variation de pression.

L'application de la loi des gaz parfaits permet de calculer la quantité de gaz qui n'a pas été adsorbée. La différence entre les quantités de gaz en phase gazeuse avant et après adsorption représente donc la quantité adsorbée par le solide.

A noter que les échantillons dont on veut mesurer la surface spécifique sont préalablement dégazés à 180°C pendant 15 heures sous vide de 10^3 Pa. Ce

traitement permet de dégazer le solide de toute trace d'air, d'humidité ou d'autres gaz fixés sur sa surface.

II.3. Taux de cendres

Le taux de cendres permet de connaître la part de matière organique qui entre dans la composition du charbon actif.

Mode opératoire

Une masse $m_0 = 1\text{g}$ de charbon sec est introduite dans un four, porté à une température de 625°C pendant 2 heures. Après refroidissement, la masse m de cendres est pesée; le taux de cendres est déterminé en calculant le rapport centile : m/m_0 .

II.4. Humidité

C'est le rapport exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans le charbon au poids du même matériau sec.

Mode opératoire

Nous avons pesé 1g de charbon, soit P_1 , que nous avons placé dans une étuve à 110°C pendant 4 heures. Après refroidissement, nous avons pesé à nouveau le matériau, soit P_2 le poids obtenu. Le pourcentage d'humidité s'exprime alors par:

$$H = \frac{P_1 - P_2}{P_2} \cdot 100 \quad (\text{en } \%)$$

II.5. Densité réelle

L'échantillon est mis dans une étuve à 110°C pour le déshydrater. Une quantité connue M_0 du produit sec à analyser est introduite dans un pycnomètre taré, lequel est ensuite rempli de méthanol et pesé. La connaissance de la tare nous permet de déterminer la masse de méthanol ajouté M_2 . D'autre part, en mesurant la masse de méthanol M_1 nécessaire pour remplir le pycnomètre et connaissant la valeur de la masse volumique du méthanol, nous en déduisons la densité réelle du charbon actif, Soit :

$$d_R = \frac{M_0 \rho}{M_1 - M_2}$$

M_0 : masse du charbon utilisé (en g).

M_1 : masse du méthanol remplissant le pycnomètre (en g).

M_2 : masse du méthanol à ajouter à M_0 pour remplir le pycnomètre.

ρ : masse volumique du méthanol ($0,791\text{ g/ml}$).

II.6. Densité apparente

Nous pesons 1g de charbon que nous versons dans un Becher et que nous mouillons avec de l'eau distillée. Nous chassons l'air présent dans les grains en faisant bouillir et en agitant pendant 5 minutes. Après refroidissement, nous enlevons l'eau, puis nous récupérons le matériau mouillé. Nous l'introduisons ensuite dans une éprouvette d'une capacité de 5 ml contenant 2 ml d'eau. Soit V le volume lu sur l'éprouvette (en ml). La densité apparente est donnée alors par la relation :

$$d_{app} = \frac{1}{V-2}$$

II.7. Porosité

La porosité est liée à la présence de pores dans les particules ou grains du matériau solide. Elle est exprimée par le rapport du vide (V_p) au volume total (V_T) du grain. elle peut être déduite directement à partir des densités apparente et réelle suivant la formule suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_{app}}{d_R}$$

II.8. Indice d'iode

L'iode, de par son faible diamètre, diffuse facilement dans les micropores du charbon actif et se fixe sur les doubles liaisons. La mesure de l'indice d'iode (donné en mg d'iode par g de charbon) est une méthode rapide qui permet d'avoir une idée sur la microporosité de cet adsorbant. On admet généralement qu'un bon charbon microporeux a un indice d'iode supérieur à 1000 mg/g [11].

Mode opératoire

Une quantité 0,2 g de charbon actif, préalablement séchée dans l'étuve à 110°C, est mise en contact avec 20 ml d'iode de normalité 0,2 pendant 4 minutes, et agitée fréquemment à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution est filtrée sur papier filtre, puis 10 ml du filtrat sont prélevés et titrés avec une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N, jusqu'à décoloration. L'indice d'iode est donné par la relation suivante :

$$I = (20 - A) \cdot 25,5 \cdot 5$$

A : Volume de la solution de thiosulfate (0,1N) versée pendant le titrage.

II.9. pH

Le pH est une notation, permettant de façon commode et précise de désigner le caractère acide, neutre ou basique d'une solution. Le pH est le cologarithme décimal de la concentration en ions H^+ .

Mode opératoire

Nous mettons 4g de charbon actif dans 100 ml d'eau distillée contenue dans un Becher de 250 ml que nous recouvrons, le mélange charbon + eau distillée est bouilli, nous le laissons décanter, puis nous chauffons à 60°C. Nous le laissons alors refroidir à température ambiante, le pH de la suspension est enfin mesuré à l'aide d'un pH mètre.

Résultats obtenus

Les résultats des caractéristiques physico-chimiques du charbon et du charbon actif sont rassemblés dans le tableau 6 et 7 :

a/- Carbonat obtenu suite à la carbonisation des grignons d'olive à 800°C pendant 2 heures

Tableau 6 : caractéristiques physico-chimiques du charbon carbonisé à 800°C pendant 2 heures

Propriétés	Valeurs
Taux de cendres (%)	4,62
Humidité (%)	5,37
Densité réelle (g/cm ³)	1,305
Densité apparente (g/cm ³)	0,812
Porosité	0,38
Indice d'iode (mg/g)	965,2
pH à 20°C	6,13

b/- Charbon actif obtenu suite à l'activation du carbonat à la vapeur d'eau à 850°C pendant 1 heure

Tableau 7 : caractéristiques physico-chimiques du charbon activé à 850°C pendant 1 heure

Propriétés	Valeurs
Surface spécifique (m ² /g)	2125
Taux de cendres (%)	6,22
Humidité (%)	7,23
Densité réelle (g/cm ³)	1,274
Densité apparente (g/cm ³)	0,714
Porosité	0,44
Indice d'iode (mg/g)	1 352,6
pH à 20°C	7,22

Interprétation des résultats

Humidité

La valeur de l'humidité du carbonat est égale à 5,37%, celle du charbon activé est de 7,23%. L'écart existant entre les deux valeurs peut être imputé à l'effet d'exposition du carbonat à la vapeur d'eau pendant 1h.

Densité réelle et apparente

Nous constatons que la valeur de la densité apparente diminue suite à l'activation du carbonat. Le charbon est alors plus léger du fait de l'augmentation du volume poreux au sein de ses grains. La diminution de la densité réelle peut être expliquée par l'élimination des dépôts goudronneux lourds bloqués dans les pores du carbonat, cette élimination se faisant grâce à leur réaction avec la vapeur d'eau.

Porosité

Nous pouvons remarquer que la porosité du carbonat obtenu (0,38) est inférieure à celle du charbon actif (0,44). La différence confirme que le traitement thermique à la vapeur d'eau a libéré une partie de la matière organique, ce qui a provoqué un élargissement du volume des pores.

Indice d'iode

La mesure de l'indice d'iode du carbonat donne une valeur inférieure à 1000 mg/g; la microporosité de ce matériau n'est donc pas assez développée. En revanche, cette valeur passe à plus de 1300 mg/g pour le charbon actif obtenu, soit une augmentation de près de 40%. Le traitement thermique que subit le carbonat est donc de nature à améliorer d'une façon significative la microporosité du matériau.

pH

Le pH d'un charbon se mesure dans une suspension de celui-ci dans l'eau distillée. Les valeurs obtenues pour le pH du carbonat et du charbon actif sont estimées respectivement à 6,13 et 7,22.

Tandis que le carbonat présente un caractère acide dans l'eau, la suspension dans laquelle baigne le charbon actif possède pour sa part, un pH neutre. Cette augmentation du pH peut être expliquée par le véritable "lavage" que subit la surface du carbonat durant son activation.

III. Activation électrique du charbon actif

Nous avons fait subir au charbon actif que nous avons produit, une électroactivation ou activation électrique. Celle-ci a été menée à l'aide du montage expérimental décrit dans la figure 9.

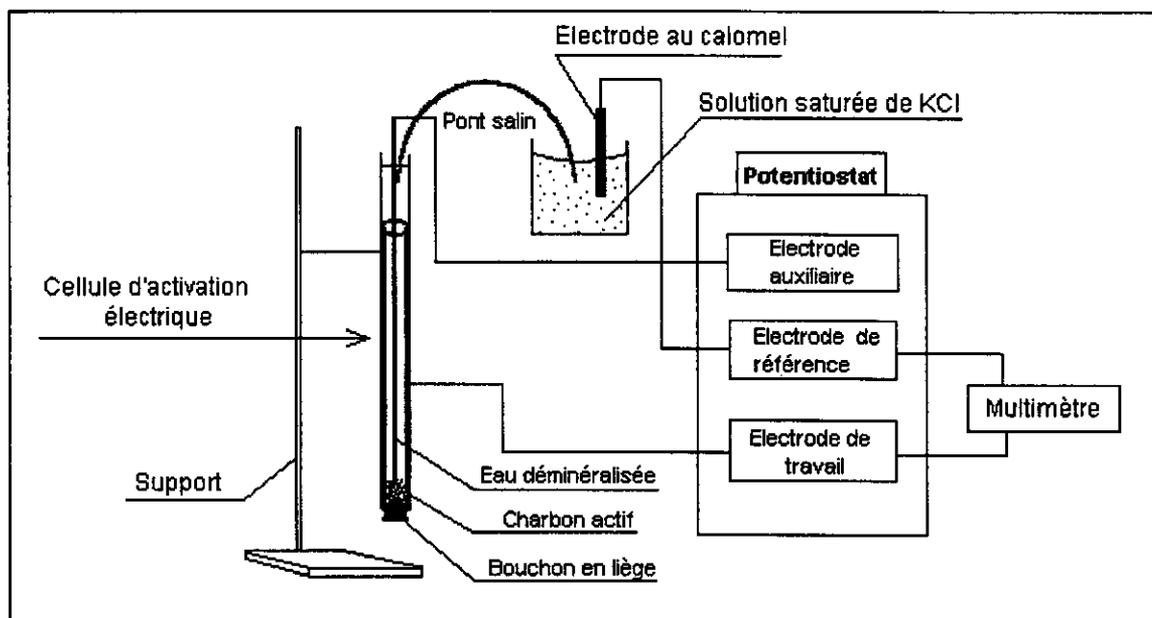


Figure 9 : Schéma de principe du montage ayant servi à l'activation électrique du C.A.G

Le montage expérimental est constitué des éléments suivants :

- Une cellule d'activation électrique qui est une colonne en acier inoxydable, dans laquelle est introduit l'échantillon de charbon actif. Cette colonne joue également le rôle d'électrode de travail.
- Une tige en acier inoxydable, placée au centre de la colonne, jouant le rôle d'électrode auxiliaire ou de contre-électrode.
- Une électrode au calomel saturé servant de référence, est reliée à la cellule électrochimique par un pont à l'Agar-agar saturé en nitrate de potassium.
- Un potentiostat de marque Tacussel, type PRT20-2x permet de contrôler le potentiel imposé au charbon actif.
- Un multimètre de marque Phywe, type 07133.00, placé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, permet une lecture plus précise du potentiel appliqué au charbon électroactivé que celle relevée sur le voltmètre intégré au potentiostat.

La procédure suivie pour l'activation électrique d'un échantillon de charbon actif est la suivante :

- Une quantité de 1g de charbon actif en grains (préalablement laissée pendant 1 heure de temps dans de l'eau déminéralisée pour que les grains sédimentent) est introduite dans la colonne.
- La colonne est ensuite remplie d'eau déminéralisée.
- Le pont salin est placé comme indiqué dans la figure 9.
- Le potentiel de travail est fixé à la valeur voulue, l'activation électrique peut alors commencer.
- Une fois l'opération terminée, le mélange charbon-actif-eau déminéralisée est récupéré, le charbon est séparé de l'eau à l'aide d'un Büchner, il est alors prêt à être utilisé pour effectuer la cinétique d'adsorption du phénol.

III. Cinétique d'adsorption

Cette partie de notre travail a consisté à étudier la cinétique d'adsorption du phénol en solution sur le charbon actif préparé. A cet effet, des quantités pesant 1g ont été électroactivées (ou pas) dans différentes conditions, puis ont été introduites dans des Bechers d'une capacité de 1000 ml, remplis à hauteur de 500 ml par des solutions de phénol de concentrations : 100, 250 et 400 mg/l.

Chaque Becher a été placé sous une agitation mécanique assurée par des barreaux magnétiques; la vitesse de cette agitation a été fixée à 600 tours/min. La température est demeurée pratiquement constante pour toutes les expériences, ne variant que dans les limites de 23 à 26°C.

Dans le but de suivre l'évolution de la concentration résiduelle "c" des solutions de phénol, des prélèvements de 4,5 ml, à l'aide de seringues d'une capacité de 5 ml ont été effectués dans l'intervalle de temps [1mn - 24h] (après le lancement des expériences), à l'aide de seringues d'une capacité de 5 ml. Une analyse spectroscopique en U.V. à effectuée à une longueur d'onde de 270 μm a permis de déterminer ces concentrations.

Les concentrations de phénol adsorbé "n", exprimées en mg/g de charbon actif, ont été par la suite déterminées suivant la méthode expliquée en annexe.

III.1. Modes opératoires et présentation des résultats

Cinétique d'adsorption sur le carbonat

Nous avons préalablement effectué des cinétiques d'adsorption du phénol sur le carbonat obtenu (charbon non activé) pour les trois concentrations initiales citées précédemment. Les résultats obtenus sont indiquées sur les figures suivantes :

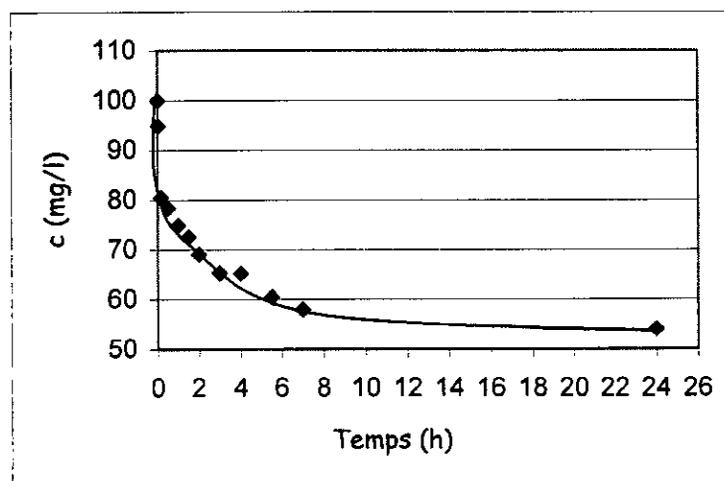


Figure 10-A : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le carbonat obtenu / $c_0=100 \text{ mg/l}$

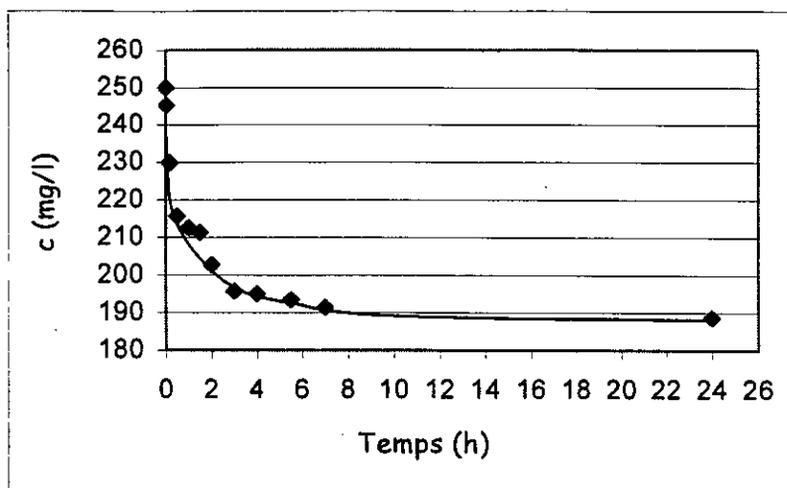


Figure 10-B : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le carbonat obtenu / $c_0=250$ mg/l

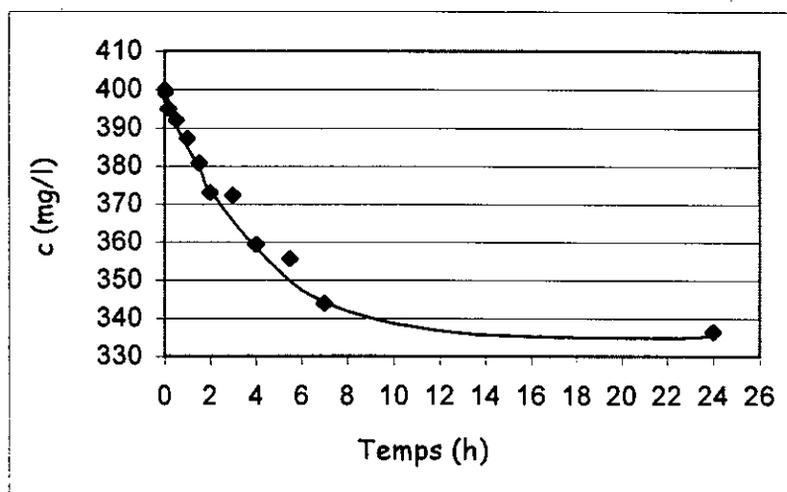


Figure 10-C : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le carbonat obtenu / $c_0=400$ mg/l

Les valeurs de c et de n à l'équilibre sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau 8 : Valeurs de c et de n à l'équilibre (cinétiques d'adsorption sur le carbonat)

Concentration initiale	100,00	250,00	400,00
c (équilibre) (mg/l)	54,05	188,73	336,52
n (équilibre) (mg/g)	22,27	29,85	30,12

Cinétique d'adsorption sur le charbon actif non électroactivé

Ensuite, nous avons effectué les cinétiques d'adsorption du phénol sur le charbon actif obtenu. Les résultats ont été les suivants :

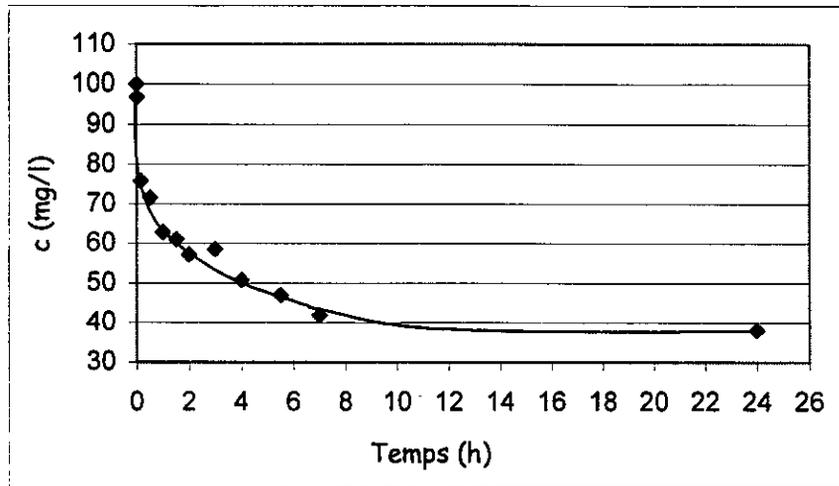


Figure 11-A : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif / $c_0=100$ mg/l

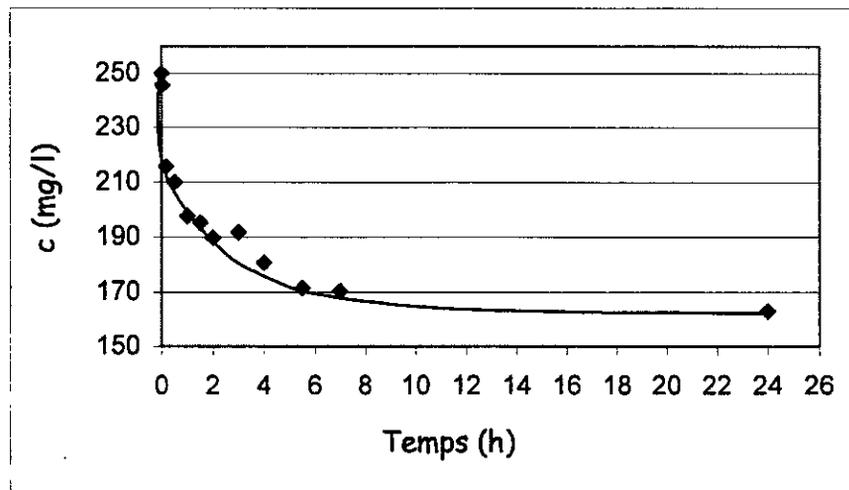


Figure 11-B : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif / $c_0=250$ mg/l

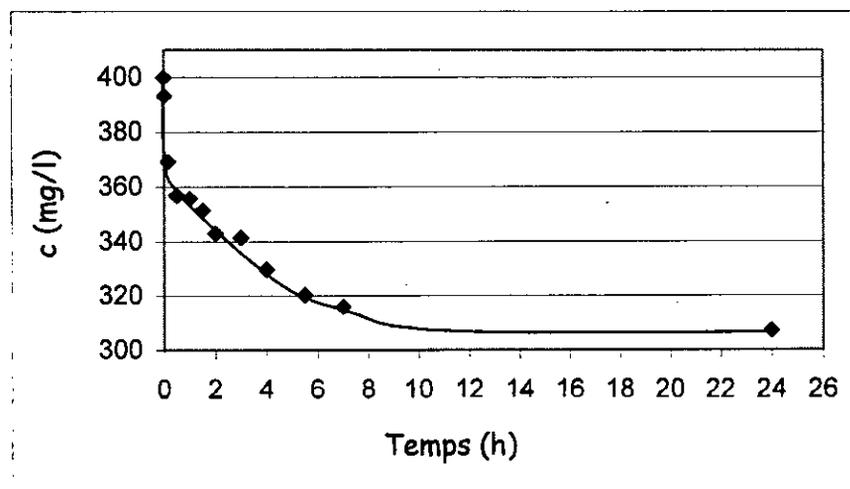


Figure 11-C : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif / $c_0=400$ mg/l

Tableau 9 : Valeurs de c et de n à l'équilibre
(cinétique d'adsorption sur le charbon actif)

Concentration initiale	100,00	250,00	400,00
c (équilibre) (mg/l)	38,10	163,11	307,33
n (équilibre) (mg/g)	30,01	42,13	44,73

Les étapes suivantes ont consisté à suivre la cinétique d'adsorption du phénol sur les échantillons de charbon actif en les activant électriquement dans différentes conditions. Nous nous sommes intéressés au départ à l'effet de la variation du potentiel électrique imposé, puis au temps d'activation électrique. Notre intérêt s'est ensuite orienté vers les effets que peut induire un pH non neutre des solutions d'activation et d'adsorption sur cette cinétique. Enfin, nous avons étudié les conséquences que peut produire la variation de l'alcalinité et de la salinité de la solution d'adsorption.

La méthodologie suivie, afin de choisir à chaque étape les conditions opératoires de l'électroactivation, est restée liée à notre souci d'optimiser et d'améliorer la capacité d'adsorption du charbon actif préparé.

Influence du potentiel d'activation

Cette partie de notre travail a consisté à étudier l'effet d'une variation du potentiel électrique d'activation sur l'adsorption du phénol sur le charbon actif préparé. A cet effet, nous avons fixé le temps d'activation à 30mn. D'autre part, nous avons choisi de "balayer" le champ des potentiels électriques pouvant être imposés à ces échantillons, en travaillant entre -600 et +800 mV. Au delà des limites de cet intervalle, nous avons constaté l'apparition du phénomène d'hydrolyse de l'eau, ayant pour conséquence la formation de bulles gênant considérablement le passage du courant et altérant par la même occasion, la structure physique des grains de charbon présents dans la cellule d'activation.

L'évolution de la concentration résiduelle du phénol en solution "c" en fonction du temps, pour ces différents potentiels et pour le cas où la concentration initiale est de 400 mg/l est représentée à titre d'exemple dans la figure 12. L'évolution de "c" et de "n" en fonction de t pour tous les cas étudiés sont reportés sur les tableaux incorporés dans l'annexe.

D'après la figure 14, nous constatons que le potentiel d'activation optimal est très probablement situé entre 200 et 400 mV. Nous avons donc choisi de continuer le reste des manipulations en activant les échantillons de charbon actif à 300 mV.

Influence du temps d'activation

La deuxième partie de notre travail a consisté en l'étude des effets de la variation du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption. Le temps d'activation n'est, en fait, que le temps de séjour du charbon actif dans la cellule d'activation.

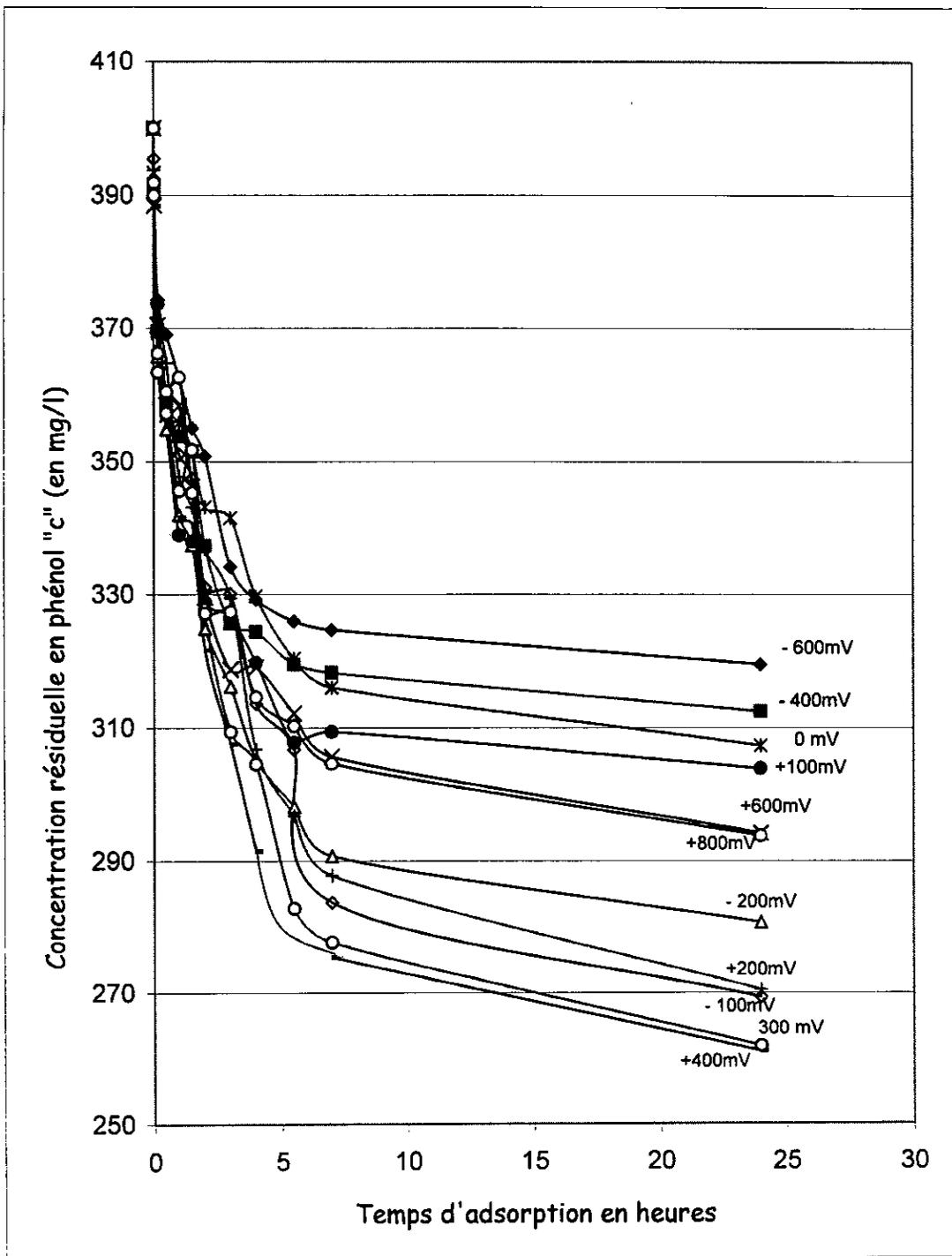


Figure 12 : Influence du potentiel d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif pour une concentration initiale $C_0 = 400$ mg/l

Nous avons fixé le potentiel d'activation à 300mV et avons électroactivé notre charbon durant des périodes différentes et croissantes (de 5mn à 2h).

Les résultats obtenus pour la concentration initiale 400 mg/l sont indiqués dans la figure 13.

La variation de la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé en fonction du temps d'électroactivation est rapporté par la figure 14 dans laquelle nous observons qu'initialement, aux temps inférieurs à une demi-heure, la capacité d'adsorption "n" augmente avec le temps d'activation, ensuite, des paliers sont observés et ce pour les trois essais. Par ailleurs, des durées d'électroactivation supérieures à 30 mn n'apportent guère d'amélioration; de ce fait, nous avons opté pour la suite des travaux à un temps d'activation de 30 mn, pour des raisons évidentes de gains temporel et énergétique.

Pour étudier les paramètres qui vont suivre, nous nous sommes astreint à travailler avec une seule concentration initiale en phénol : 250 mg/l. L'électroactivation a été, en résumé, menée en imposant un potentiel de 300mV pendant 30mn.

Influence du pH initial

Nous nous sommes aussi intéressés à l'influence du pH initial des solutions d'activation et d'adsorption sur la cinétique d'adsorption.

Pour le premier cas, nous avons modifié le pH initial de l'eau déminéralisée utilisée dans la cellule d'activation en procédant comme suit : une certaine quantité de cette eau a été versée dans un Becher, une agitation mécanique lui a été imposée. De l'acide chlorhydrique est alors rajouté goutte à goutte jusqu'à atteindre le pH acide désiré. Pour l'obtention de pH basiques, des pastilles de soude NaOH ont été additionnées à l'eau agitée, une par une. Nous avons ainsi préparé quatre solutions de pH allant de 3,01 à 11,49. L'eau déminéralisée n'ayant subi aucune manipulation possédait un pH initial = 8,10.

Pour le second cas, les modifications du pH ont été effectuées de la même manière, sauf que les solutions de phénol avaient un volume bien déterminé (500 cm^3). Les pH initiaux choisis se situaient entre 3,52 et 11,49. La solution de phénol n'ayant subi aucune modification avait un pH initial de 8,10.

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures (18 et 19 (- A, B et C)).

Influence de l'alcalinité de la solution d'adsorption

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons rajouté des quantités déterminées de carbonates de calcium (CaCO_3) aux solutions de phénol préparées, de manière à ce que leur concentrations respectives en CaCO_3 (appelées : titre

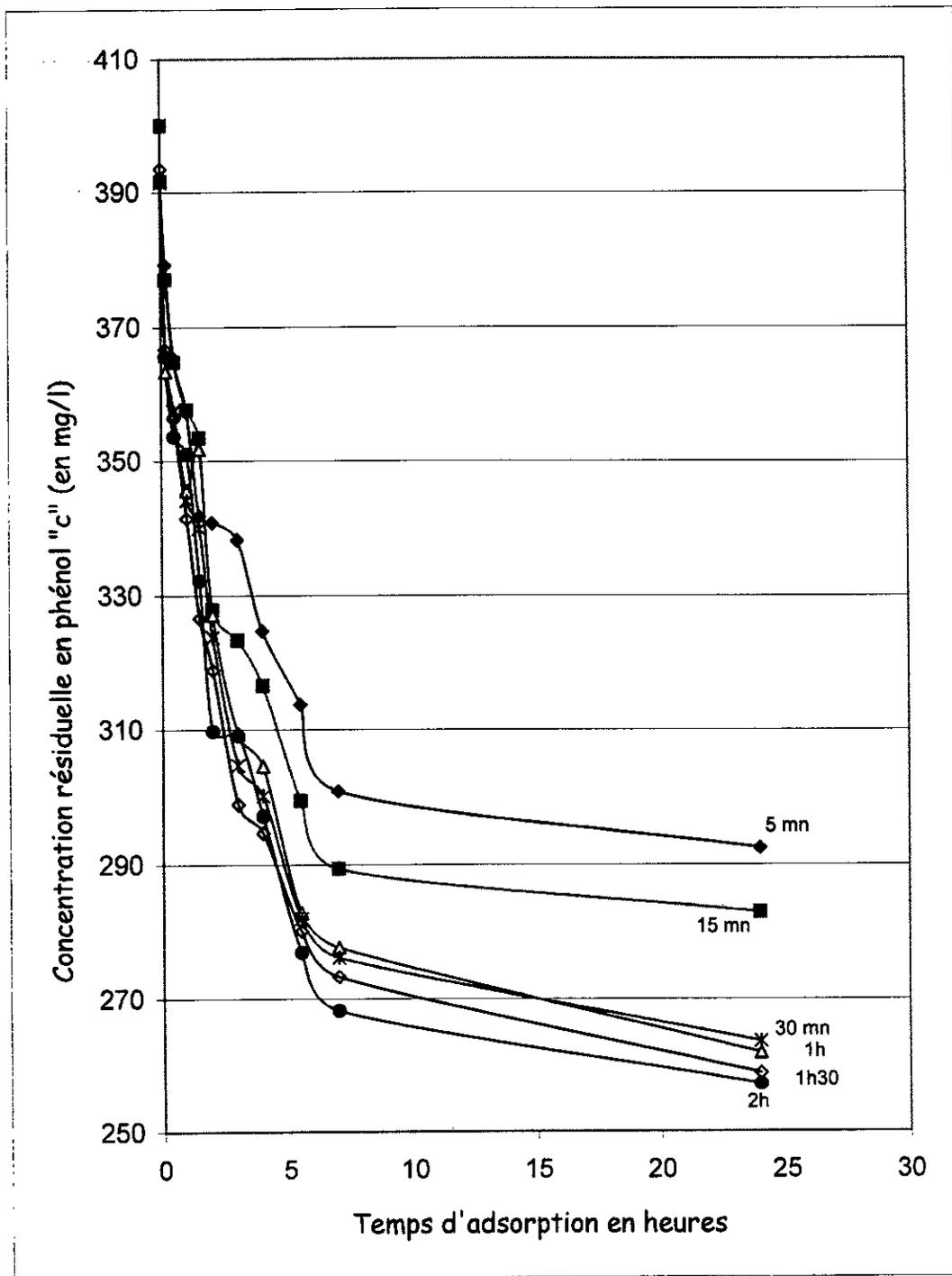


Figure 13 : Influence du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif pour une concentration initiale $C_0 = 400$ mg/l

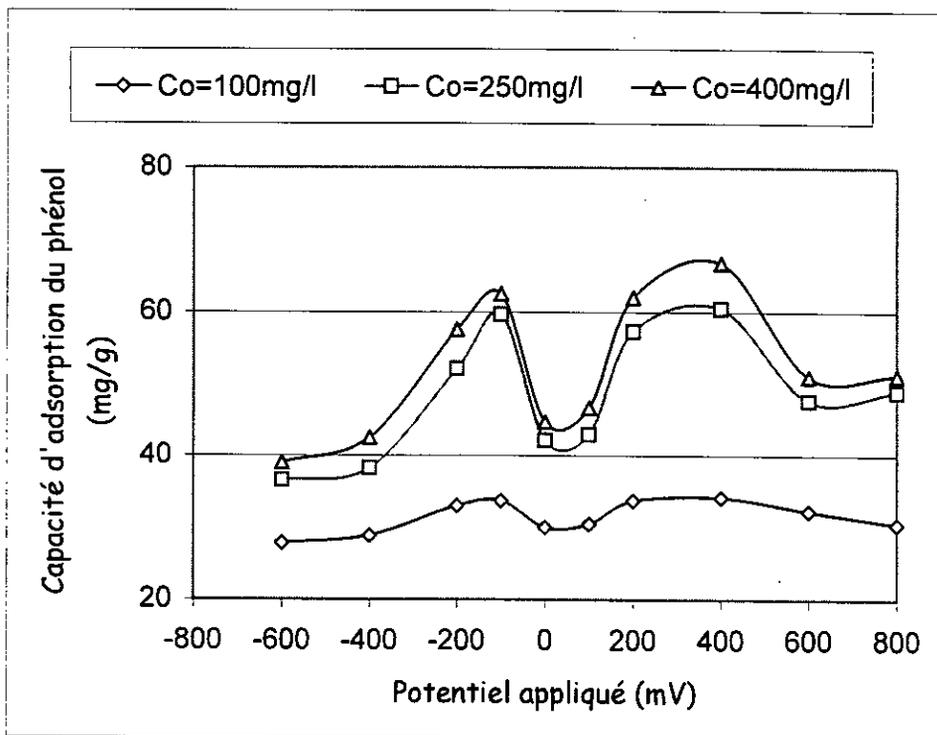


Figure 16 : Influence du potentiel d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon actif

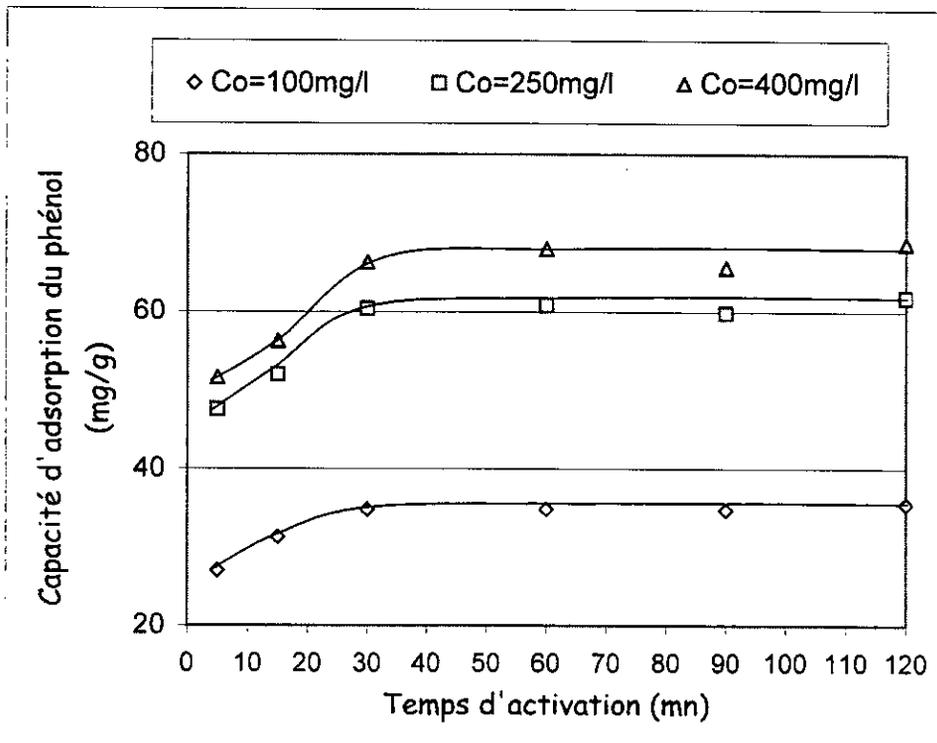


Figure 15 : Influence du temps d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon actif

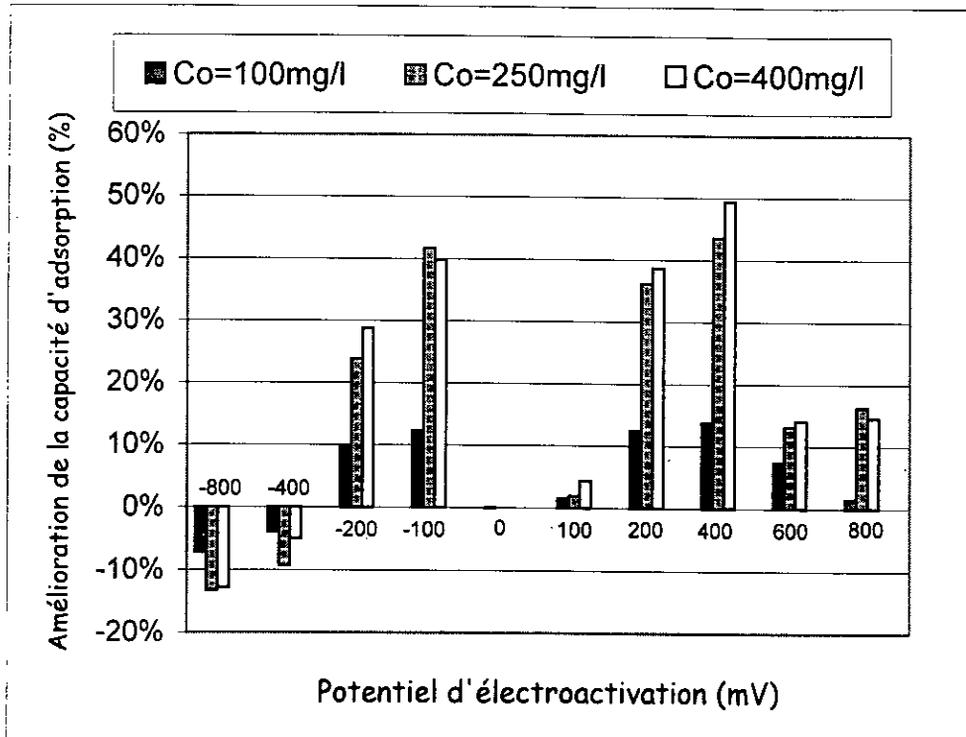


Figure 16 : Influence du potentiel d'électroactivation sur l'amélioration de la capacité d'adsorption du phénol

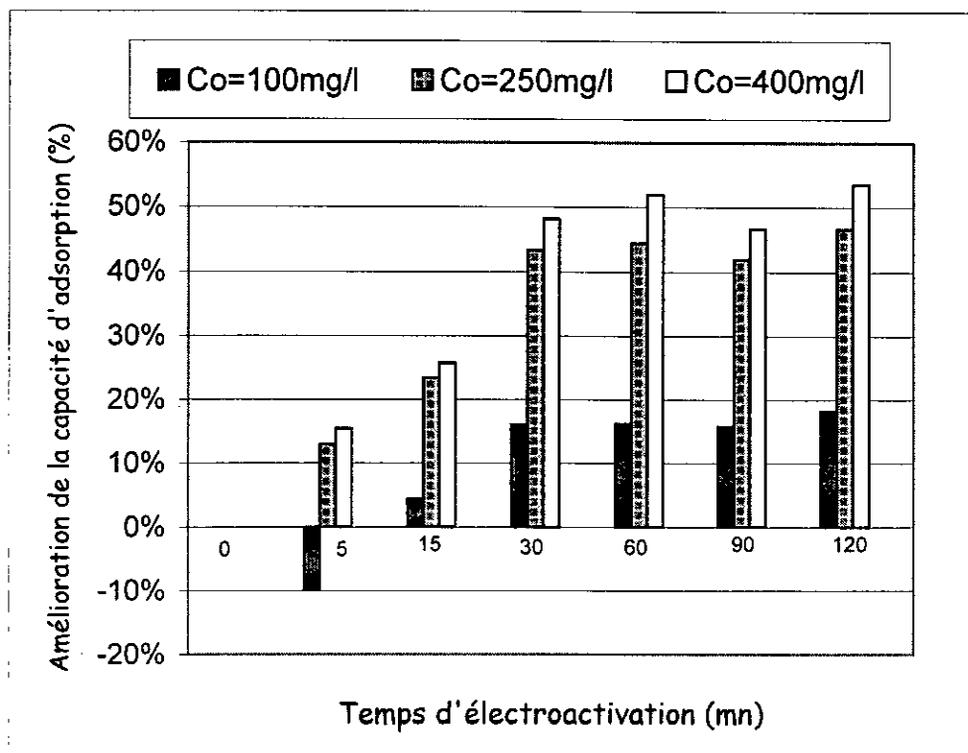


Figure 17 : Influence du temps d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon actif

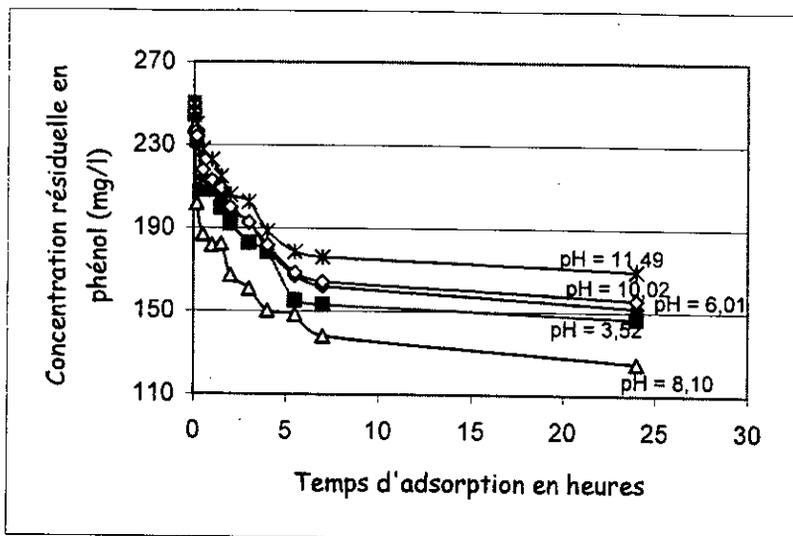


Figure 18-A : Influence du pH initial sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

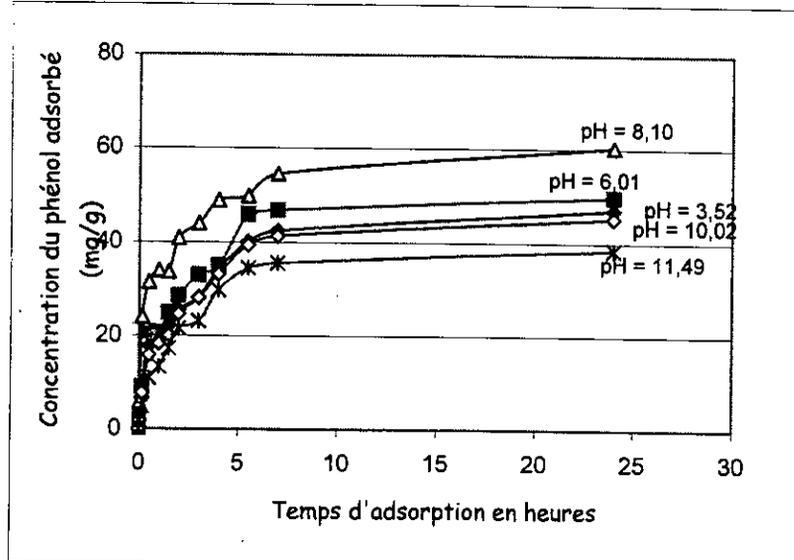


Figure 18-B : Influence du pH initial sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

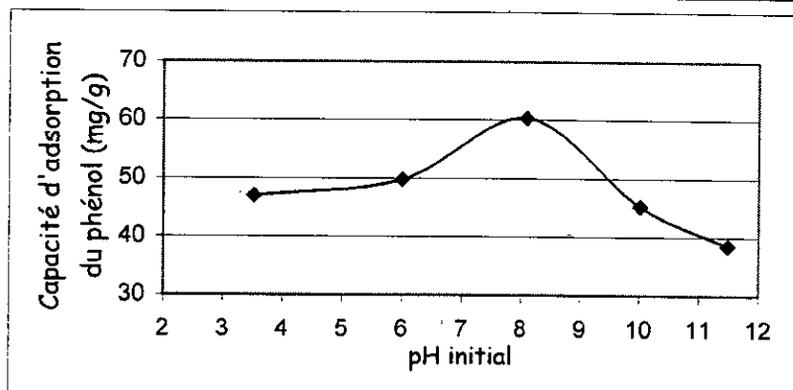


Figure 18-C : Influence du pH initial sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

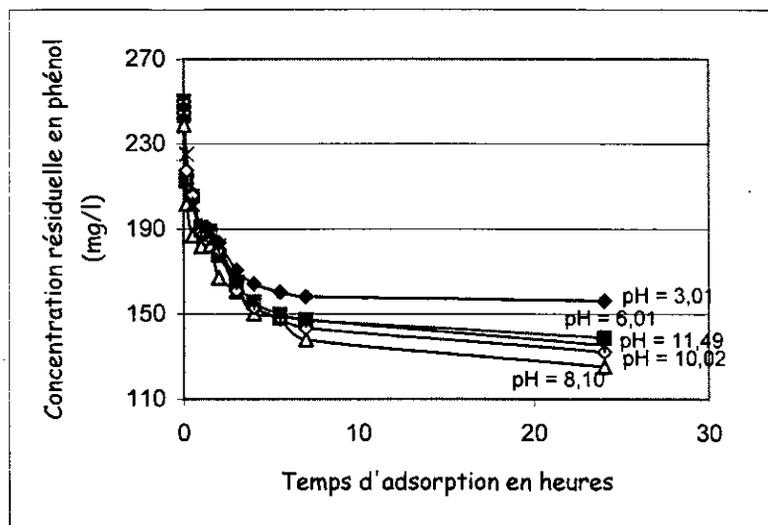


Figure 19-A : Influence du pH initial d'électroactivation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

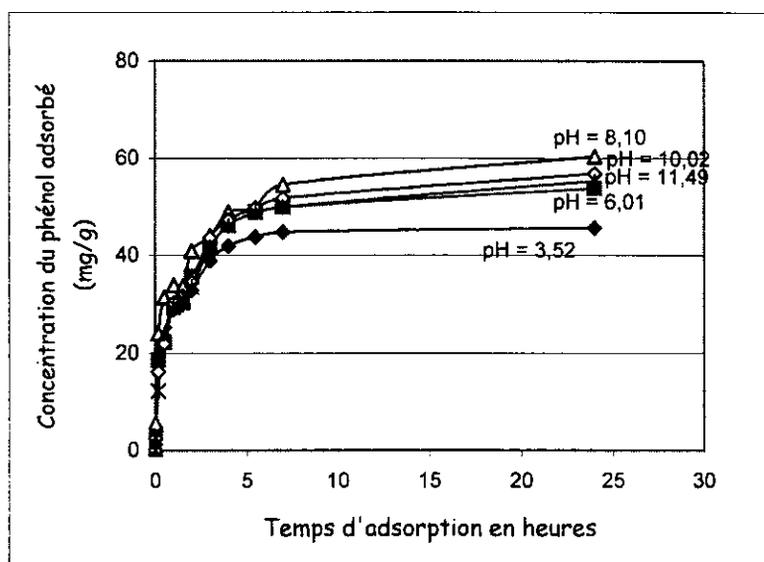


Figure 19-B : Influence du pH initial d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

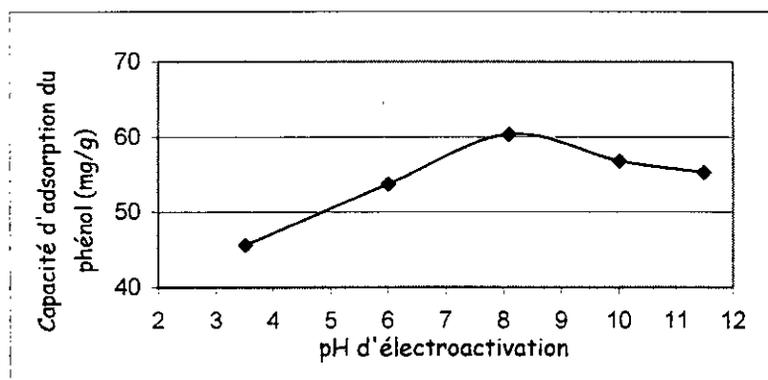


Figure 19-C : Influence du pH initial d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

alcalimétrique complet (TAC)) atteignent les valeurs suivantes : 0, 100, 200, 300 et 400 mg/l.

Les résultats sont indiqués par les figures (20 - A, B et C).

Influence de la salinité de la solution d'adsorption

L'influence de la salinité de la solution d'adsorption a été étudiée en additionnant du chlorure de sodium (NaCl) aux solutions de phénol de manière à obtenir des solutions dont les concentrations respectives en NaCl soient égales à : 0, 200, 400, 800, 1200 et 2000 mg/l.

Les résultats sont présentés dans les figures (21 - A, B et C).

III.2. Analyse et interprétation des résultats

Les courbes de cinétique obtenues montrent que la concentration du phénol en solution diminue fortement dans l'intervalle de temps compris entre 0 et 5h. A partir de 5h et jusqu'à 24h, nous pouvons observer un palier qui confirme que l'équilibre a été atteint.

Nous pouvons également constater que la concentration initiale du phénol joue un rôle important dans la cinétique; ainsi, son augmentation, induit un accroissement de la concentration adsorbée à l'équilibre.

L'adsorption du phénol sur le charbon actif non électroactivé comparée à celle du carbonat préparé (voir tableau 10) montre une nette augmentation de "n" (la concentration adsorbée) qui arrive même à frôler la barre des 50% pour une concentration initiale de 400mg/l, ce résultat n'est que la conséquence de l'amélioration de la microporosité (et donc de la surface spécifique) provoquée par l'activation du carbonat à la vapeur d'eau.

Tableau 10 : Amélioration de n à l'équilibre
(entre la cinétique adsorption du carbonat et du charbon actif)

Concentration initiale	100,00	250,00	400,00
n (équilibre) (carbonat) (mg/g)	22,27	29,85	30,12
n (équilibre) (charbon actif) (mg/g)	30,01	42,13	44,73
Amélioration	+34,7%	+41,1%	+48,5%

Les courbes des cinétiques d'adsorption indiquées dans la figure (12), obtenues suite à l'électroactivation du charbon actif avec différents potentiels électriques, montrent que les valeurs atteintes à l'équilibre par la concentration du phénol en solution diffèrent selon le potentiel imposé, la diminution est maximale pour E= +400 mV et minimale pour -600mV, l'écart entre les deux valeurs est significatif, ce qui laisse penser que l'effet de l'électroactivation sur l'adsorption est notable et réel.

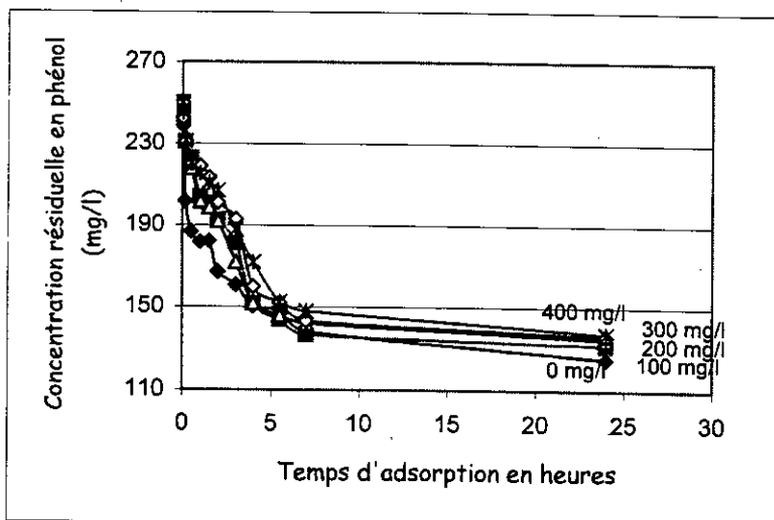


Figure 20-A : Influence du TAC sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

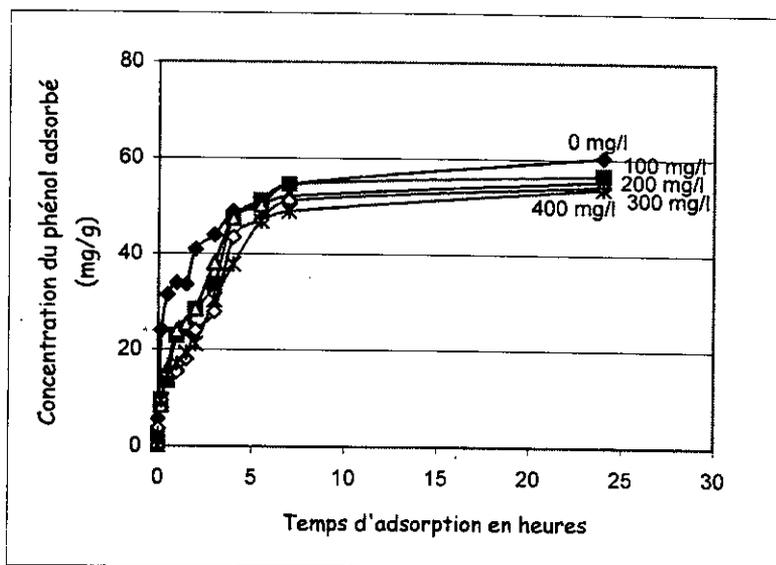


Figure 20-B : Influence du TAC sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

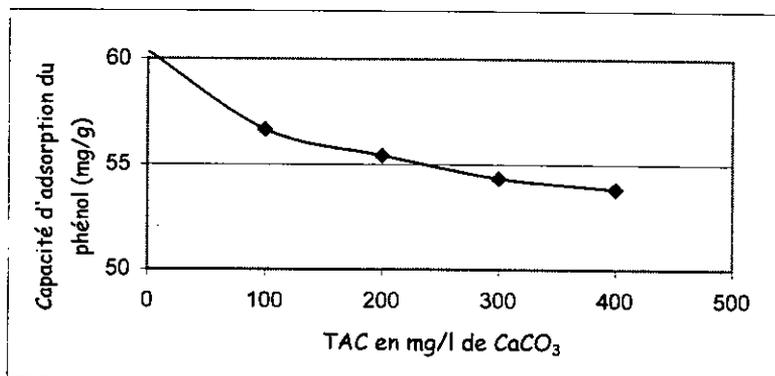


Figure 20-C : Influence du TAC sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

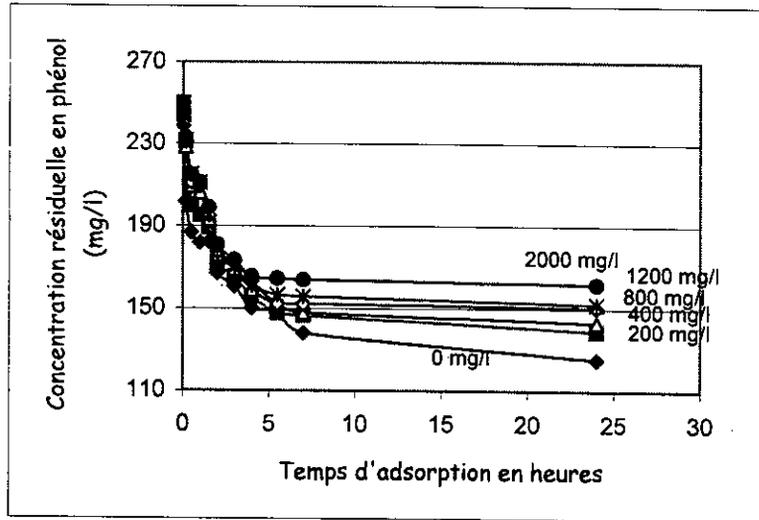


Figure 21-A : Influence de la salinité sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

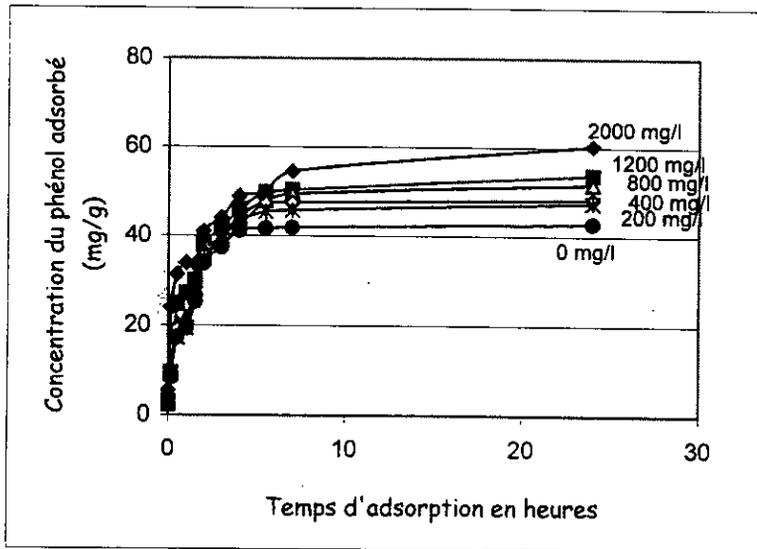


Figure 21-B : Influence de la salinité sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

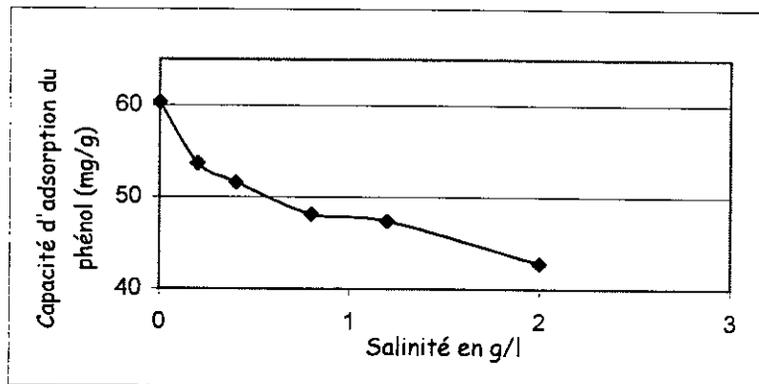


Figure 21-C : Influence de la salinité sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV

La figure 14 illustre bien les écarts enregistrés entre les différentes concentrations "n" à l'équilibre (qui représentent également les capacités d'adsorption) correspondant aux potentiels appliqués. Elle laisse apparaître deux pics bien distincts. Le premier, situé du côté des potentiels positifs, atteint son sommet entre 200 et 400mV, l'amélioration de la capacité d'adsorption enregistre alors des valeurs très intéressantes comme le montre la figure 16. Le deuxième, situé du côté des potentiels négatifs, atteint son sommet à -100 mV. Pour des valeurs de E supérieures à 400mV, nous pouvons constater une baisse significative de la capacité d'adsorption, qui se stabilise ensuite à partir de 600mV. Dans l'autre sens, la capacité d'adsorption diminue fortement pour des potentiels situés entre -100 et -400mV, pour se stabiliser ensuite, elle devient alors plus faible que celle du charbon non électroactivé, rendant cette opération néfaste.

La première conclusion que nous pouvons tirer est que l'électroactivation semble améliorer la capacité d'adsorption à certains potentiels imposés.

La compréhension et l'explication de ce phénomène passent par l'étude de la structure atomique de la molécule de phénol. Le phénol est un dérivé monohydroxylé du benzène, comme le montre la figure 22. Le doublet non liant de l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle se conjugue avec le système π du noyau benzénique, provoquant un appauvrissement de l'atome d'oxygène en électrons au bénéfice du cycle benzénique qui va ainsi renforcer sa charge électronique [31]. La molécule de phénol peut être donc considérée comme un dipôle chargé négativement du côté de son cycle, positivement du côté de l'atome d'oxygène.

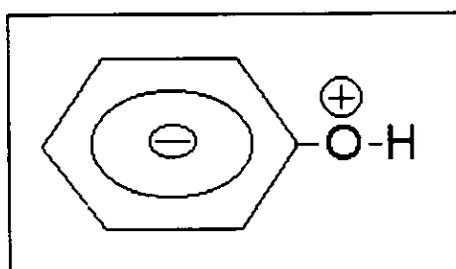


Figure 22 : Structure atomique de la molécule de phénol

D'autre part, l'électroactivation d'un échantillon de charbon actif avec un potentiel positif va appauvrir en électrons les atomes de carbone qui le constituent. Ces électrons seront captés par l'électrode de travail. La surface du charbon actif se chargera ainsi positivement. Le phénomène inverse sera également observé lors de l'application d'un potentiel négatif.

Ainsi, en chargeant positivement le charbon par application d'un potentiel positif, nous pouvons supposer que les forces d'attraction existant entre la surface du charbon et les molécules de phénol au cours de l'adsorption seront favorisées. Cette adsorption se ferait cependant préférentiellement en position horizontale (voir figure

23-A) qui permettrait une forte interaction entre les électrons π du cycle et ceux du plan graphitique du charbon actif.

En chargeant négativement la surface du charbon actif, la capacité d'adsorption peut atteindre des valeurs importantes comme nous l'avons vu pour $E=-100\text{mV}$. L'adsorption est là aussi favorisée par l'attraction que peut susciter la surface chargée négativement du charbon sur l'atome d'oxygène de la molécule de phénol. L'adsorption de ces molécules s'opérerait donc probablement en position perpendiculaire à la surface, comme le montre la figure 23-B.

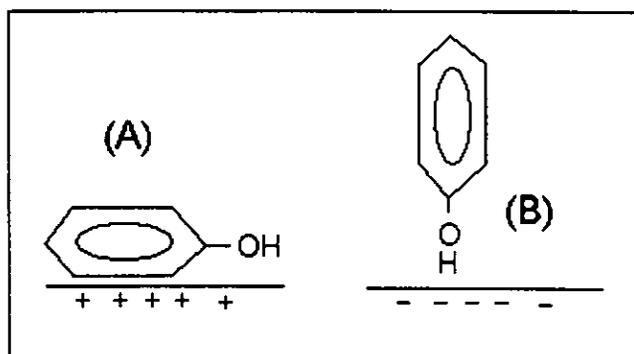


Figure 23 : Les différentes positions dans lesquelles est adsorbée la molécule de phénol

Il faut noter cependant que cette position prend moins d'espace que la position horizontale. Ainsi, même si le nombre de molécules adsorbées à -100 mV est important et comparable à celui réalisé entre $+200$ et $+400\text{mV}$, cela ne doit pas cacher le fait qu'en s'adsorbant perpendiculairement à la surface, les molécules de phénol occupent globalement une surface moins étendue que dans l'autre cas. Il aurait été ainsi utile, de pouvoir comparer les surfaces de charbon actif recouvertes par le phénol, nous aurions alors pu observer une différence plus marquée entre les valeurs que ces surfaces auraient prises pour des potentiels positifs d'un côté et négatifs de l'autre.

La surface du charbon actif chargée négativement serait ainsi moins accessible aux molécules de phénol que la surface chargée positivement. Pour donner une explication à cela, il suffit d'observer une fois encore, la structure atomique du phénol et constater la différence qu'il y a entre la dimension du groupe $-\text{OH}$ et celle du cycle benzénique. Ce dernier, assez volumineux et qui de plus est chargé négativement comme la surface du charbon, est de nature à gêner considérablement le déplacement de la molécule de phénol dans le réseau poreux. Nous pouvons même imaginer que ce cycle pourrait empêcher l'accès aux pores dont l'orifice est étroit, ce qui aurait pour conséquence, une réduction significative de la surface adsorbante disponible. Ce raisonnement est confirmé par les résultats obtenus à -400 et -600 mV , où l'augmentation de la charge négative sur la surface provoque une diminution de la capacité d'adsorption, qui devient même plus faible que celle du charbon actif non électroactivé. Dans ce cas, les forces de répulsion citées précédemment prennent une importance plus prépondérante et l'adsorption devient alors beaucoup plus difficile, situation que l'on ne rencontre pas pour les potentiels $+600$ et $+800\text{mV}$,

pour lesquels la capacité d'adsorption, même si elle accuse une baisse reste supérieure à celle de 0mV.

Les essais dans lesquels le temps d'activation a fait l'objet de l'étude (figures 13, 15 et 17) ont montré qu'un temps de 30 mn est nécessaire pour que l'effet de l'activation électrique soit complet. En effet, à partir de ce temps, un palier est observé.

Les résultats des essais dont l'objet était d'étudier l'influence des pH initiaux de la solution d'électroactivation et de la solution de phénol laissent apparaître que la capacité d'adsorption est maximale pour un pH s'approchant de la neutralité, l'effet d'un pH acide ou basique reste dans les deux cas défavorable à l'adsorption. Ses effets restent néanmoins plus limités quand il intervient dans l'électroactivation.

L'étude de l'influence de l'alcalinité et de la salinité de la solution de phénol sur la capacité d'adsorption a été effectuée afin de réaliser l'opération d'adsorption dans des conditions plus proches de la réalité; en effet, les eaux ayant vocation à être traitées possèdent des taux de salinité et d'alcalinité qui sont rarement nuls. Les résultats donnés par les figures 20-C et 21-C montrent qu'une augmentation du TAC ou de la teneur de la solution en NaCl est de nature à décroître la capacité d'adsorption du phénol, cette dernière reste malgré tout appréciable mais il aurait été utile de la comparer avec celle obtenue dans le cas d'un charbon actif non électroactivé. La cause de cette baisse réside peut être d'une part, dans la concurrence qui peut se manifester entre les molécules de phénol et les autres ions introduits dans la solution afin de s'adsorber. D'autre part, une deuxième éventualité consiste à penser que la charge électrostatique du charbon actif attirerait probablement vers lui les ions introduits en solution et qui, même s'ils ne s'adsorbent pas, constitueraient une barrière sur le chemin des molécules de phénol.

V. Isothermes d'adsorption

V.1. Tracé des isothermes

Les résultats expérimentaux obtenus précédemment nous permettent de tracer les isothermes d'adsorption pour chacun des cas étudiés. L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la concentration adsorbée de phénol "n" en mg/g en fonction de la concentration résiduelle "c" de phénol dans la solution, à l'équilibre.

Prenons l'exemple de l'adsorption sur le C.A. n'ayant pas subi d'activation électrique, les valeurs de c et de n à l'équilibre pour les trois concentrations initiales sont portées sur un graphe, conduisant à la figure suivante :

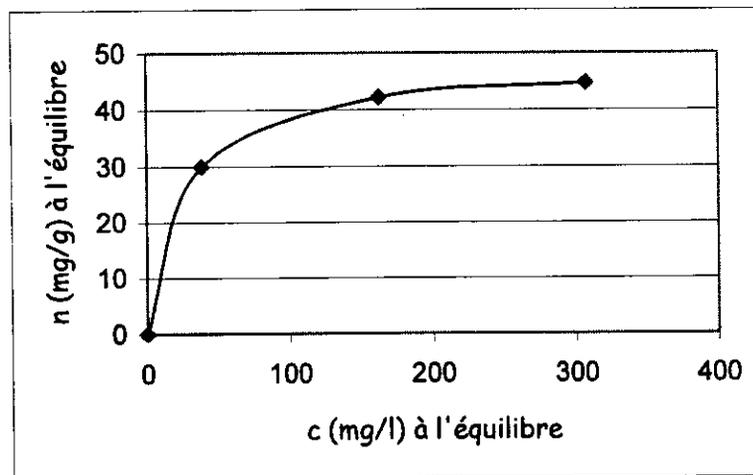


Figure 24 : Isotherme d'adsorption du phénol sur le C.A. non activé électriquement

En faisant de même pour toutes les autres valeurs obtenus avec les échantillons de charbon actif activés électriquement dans différentes conditions, nous obtenons les figures suivantes :

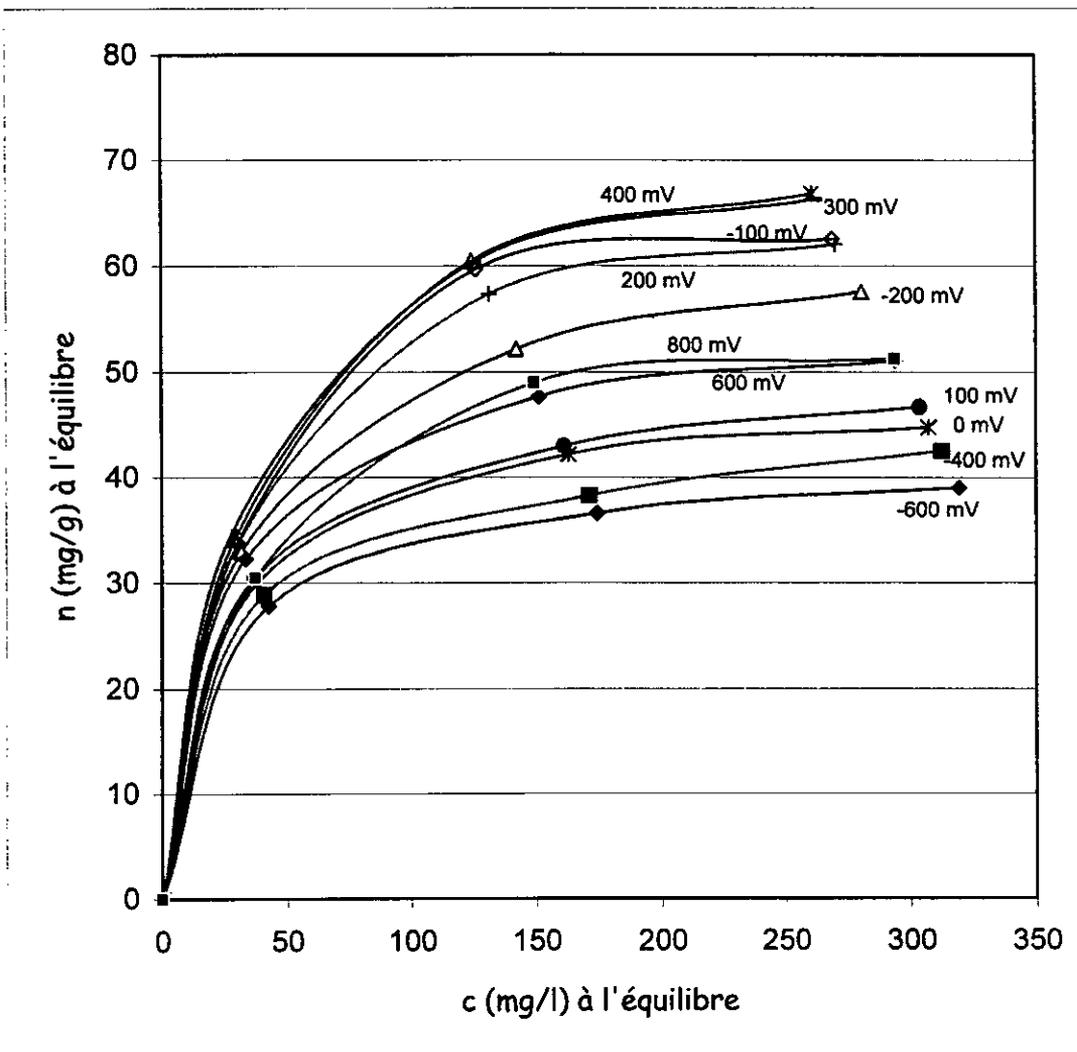


Figure 25 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les C.A. activés électriquement pendant 30mn (Influence du potentiel appliqué)

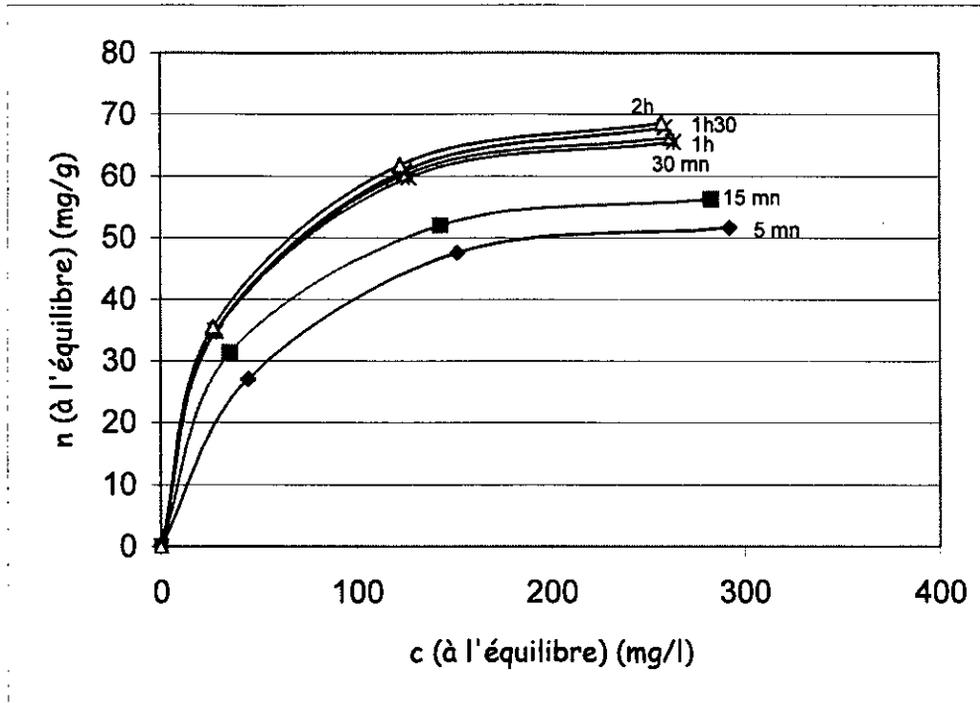


Figure 26 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les C.A. activés électriquement à 300 mV (Influence du temps d'activation)

V.2. Modélisation des isothermes

Nous avons choisi de modéliser les isothermes d'adsorption des trois cas suivants :

- 1^{er} cas : cas de l'adsorption sur le charbon n'ayant pas subi une activation électrique,
- 2^{ème} cas : cas de l'adsorption sur le charbon ayant subi une activation électrique avec un potentiel appliqué de 300 mV pendant 30 mn (cas le plus favorable),
- 3^{ème} cas : cas de l'adsorption sur le charbon ayant subi une activation électrique avec un potentiel appliqué de -600 mV pendant 30 mn (cas le moins favorable),

Les isothermes obtenus étant du type I, il est possible de les modéliser par les équations de Freundlich et de Langmuir.

L'équation de Freundlich est donnée par l'équation suivante (1) : $n = kc^\eta$
 Cette équation peut être écrite de la manière suivante :

$$\log(n) = \log(k) + \eta \cdot \log(c)$$

Il suffit alors de tracer $\log(n)$ en fonction de $\log(c)$ pour déterminer les paramètres k et η .

L'équation de langmuir est donnée par l'expression suivante : $n = \frac{Q_m bc}{1 + bc}$

Cette équation peut être exprimée par la formule ci-dessous :

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m bc}$$

Il suffit ainsi de tracer (1/n) en fonction de (1/c) pour déterminer les paramètres b et Q_m .

Les tableaux suivants donnent les valeurs de c et n pour les trois cas étudiés :

Tableau 11 : Cinétique d'adsorption du phénol sur le CA activé à -600 mV

Temps	Concentration initiale = 100 mg/l		Concentration initiale = 250 mg/l		Concentration initiale = 400 mg/l	
	c (mg/l)	n (mg/g)	c (mg/l)	n (mg/g)	c (mg/l)	n (mg/g)
0	100,00	0,00	250,00	0,00	400,00	0,00
1 mn	94,76	2,62	240,24	4,88	391,92	4,04
10 mn	77,73	11,10	217,14	16,39	374,29	12,82
30 mn	69,12	15,35	215,57	17,16	369,07	15,39
1h	64,55	17,59	206,76	21,47	362,55	18,59
1h30	62,39	18,63	206,76	21,47	355,04	22,22
2h	59,06	20,23	200,30	24,57	350,80	24,26
3h	55,21	22,06	195,80	26,71	334,16	32,17
4h	53,84	22,70	193,05	28,00	329,26	34,48
5h30	48,88	25,02	190,51	29,19	326,00	36,00
7h	46,66	26,04	184,44	31,99	324,69	36,60
24h	42,75	27,83	174,45	36,56	319,47	38,99

Tableau 12 : Cinétique d'adsorption du phénol sur le CA non activé électriquement

Temps	Concentration initiale = 100 mg/l		Concentration initiale = 250 mg/l		Concentration initiale = 400 mg/l	
	c (mg/l)	n (mg/g)	c (mg/l)	n (mg/g)	c (mg/l)	n (mg/g)
0	100,00	0,00	250,00	0,00	400,00	0,00
1 mn	96,82	1,59	245,67	2,17	393,37	3,31
10 mn	75,80	12,06	215,74	17,07	369,27	15,32
30 mn	71,58	14,14	209,91	19,95	356,88	21,43
1h	62,87	18,40	197,66	25,94	355,88	21,92
1h30	61,13	19,24	195,25	27,11	351,52	24,03
2h	57,25	21,11	189,82	29,71	343,15	28,05
3h	58,59	20,47	191,83	28,75	341,48	28,84
4h	50,75	24,16	180,78	33,96	329,76	34,36
5h30	47,00	25,91	171,54	38,27	320,39	38,74
7h	41,85	28,29	170,34	38,83	316,04	40,75
24h	38,10	30,01	163,11	42,13	307,33	44,73

Tableau 13 : Cinétique d'adsorption du phénol sur le CA activé à 300 mV

Temps	Concentration initiale = 100 mg/l		Concentration initiale = 250 mg/l		Concentration initiale = 400 mg/l	
	c (mg/l)	n (mg/g)	c (mg/l)	n (mg/g)	c (mg/l)	n (mg/g)
0	100,00	0,00	250,00	0,00	400,00	0,00
1 mn	94,53	2,74	238,78	5,61	391,83	4,09
10 mn	71,32	14,29	201,73	24,06	363,38	18,25
30 mn	65,50	17,17	186,80	31,43	357,24	21,29
1h	55,35	22,13	181,75	33,90	345,60	26,98
1h30	61,94	18,94	182,34	33,61	351,74	24,00
2h	48,17	25,55	167,21	40,88	327,17	35,79
3h	47,33	25,95	160,80	43,92	309,39	44,25
4h	44,29	27,38	150,33	48,85	304,54	46,53
5h30	38,67	30,00	148,39	49,76	282,88	56,64
7h	36,34	31,08	138,11	54,51	277,71	59,03
24h	28,13	34,83	125,31	60,37	261,86	66,27

Les valeurs des paramètres de Freundlich et de Langmuir sont consignés dans les tableaux suivants :

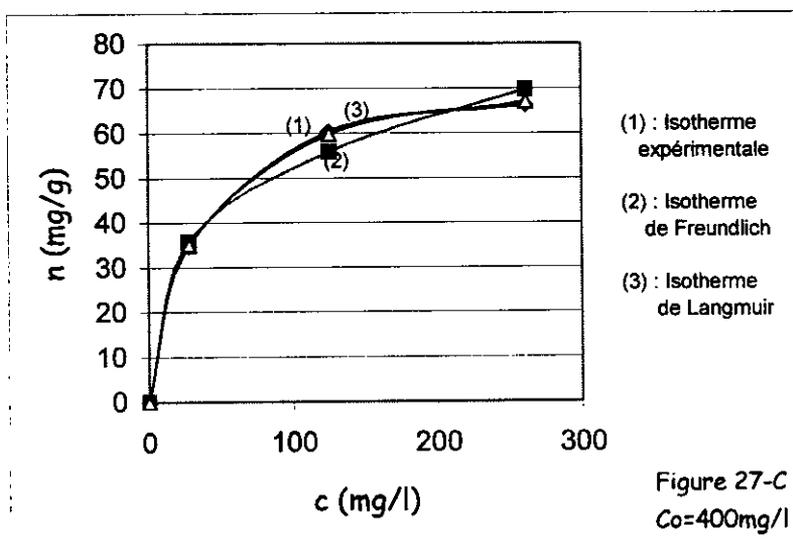
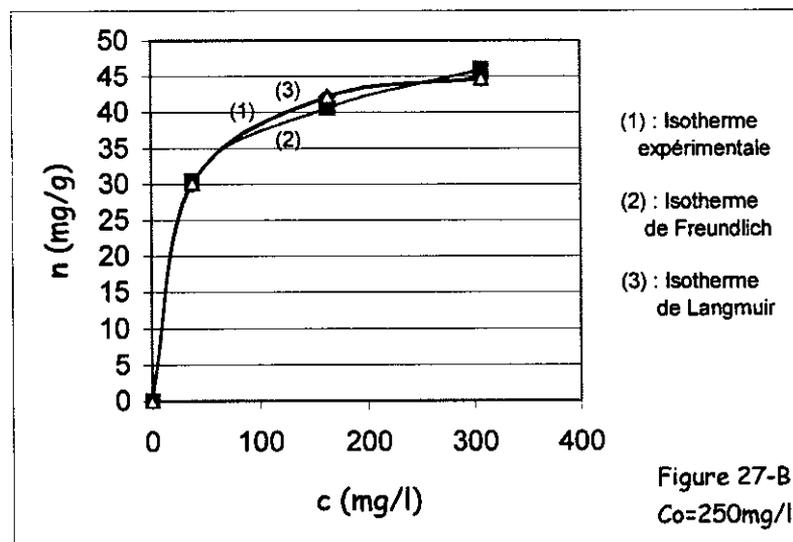
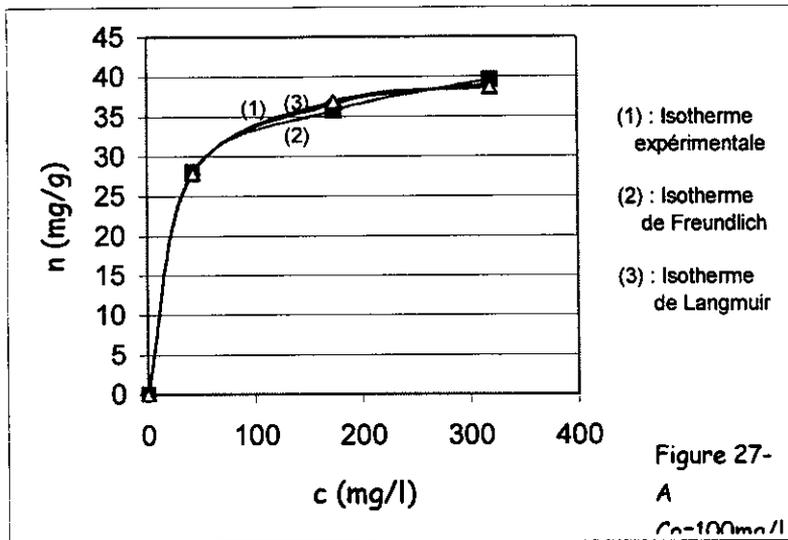
Tableau 14 : Paramètres de Freundlich

Potentiel appliqué (mV)	K	η
-600	14,68	0,1722
0	14,74	0,1986
300	13,13	0,2999

Tableau 15 : Paramètres de Langmuir

Potentiel appliqué (mV)	Q_m (mg/g)	b (l/mg)
-600	41,15	0,049
0	48,08	0,044
300	75,19	0,031

Ces valeurs nous permettent de tracer les isothermes théoriques que nous comparerons avec les isothermes expérimentales en les traçant côte à côte dans les figures suivantes :



Figures 27 (A, B et C) : Comparaison entre les isothermes obtenues expérimentalement et celles données par les équations de Freundlich et Langmuir

V.3. Interprétation des résultats

Les isothermes obtenues expérimentalement sont du type I, elles sont donc caractérisées dans un premier temps par une augmentation rapide de la concentration adsorbée, un palier est ensuite observé traduisant la saturation de la surface du charbon actif disponible et la formation d'une monocouche. Notons que comme indiqué dans la partie bibliographique, l'adsorption en phase liquide a tendance à voir se former une monocouche plutôt qu'une multicouche car les forces d'attraction solvant-soluté à partir de la deuxième couche sont généralement plus faibles que les forces d'attraction soluté-adsorbant.

Les figures 25 et 26 montrent les isothermes d'adsorption obtenus pour différents potentiels électriques et pour différents temps d'activation. Nous constatons que de -600 mV à +400 mV, le palier se déplace vers le haut, ce qui permet de penser qu'en appliquant un potentiel adéquat, nous rendons accessible et disponible à l'adsorption une plus grande surface du charbon. Ainsi, la quantité de phénol nécessaire pour former une monocouche complète devient de plus en plus importante.

La modélisation de ces isothermes a été entreprise en utilisant les équations de FREUNDLICH et de LANGMUIR. Les figures (27-A,B et C) permettent de comparer les isothermes expérimentales et celles retrouvées mathématiquement. L'isotherme donnée par l'équation de FREUNDLICH concorde bien avec la courbe expérimentale mais seulement dans sa première partie. Cependant, celle donnée par l'équation de LANGMUIR lisse parfaitement la courbe expérimentale, ce qui nous a encouragé à l'adopter et à l'utiliser dans la partie "modélisation du transfert d

VI. Modélisation du transfert de matière

Nous avons choisi de modéliser le transfert de matière pour les trois cas cités dans le chapitre précédent (échantillons ayant subi une activation électrique avec des potentiels imposés de -600, 0 et +300 mV, pendant 30 mn). Les modèles mathématiques qui ont été employés pour réaliser cette modélisation sont le modèle de la résistance externe et le modèle linéaire (pour lequel deux cas différents ont été développés).

VI.1. Modèle de la résistance externe

Ce modèle néglige la résistance au transfert de matière associée à la diffusion interne qui a lieu dans les pores et suppose qu'elle n'est due qu'à la résistance externe rencontrée au niveau du film entourant les particules de solide. Nous avons procédé dans cette partie à l'évaluation du coefficient de transfert de matière k_L pour chacun des cas étudiés, puis à la comparaison des résultats que le modèle a permis de calculer avec ceux obtenus expérimentalement.

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie théorique de ce document, l'équation qui décrit ce modèle est la suivante :

$$C(t) = \frac{C_0 [B + \exp(-(1+B)At)]}{1+B} \dots\dots\dots \text{(équation n°29)}$$

Celle-ci peut être transformée de la manière suivante :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}(1+B) - B\right) = -(1+B)At$$

Avec :

$$A = \frac{3w}{\rho RV} k_L \quad \text{et} \quad B = \frac{V}{wK}$$

Les valeurs des constantes utilisées dans ce modèle sont les suivantes :

$w = 1\text{g}$ (masse du charbon actif utilisé).

$\rho = 0,714 \text{ g/cm}^3$ (densité apparente du charbon actif).

$R = (1,64/2) \text{ mm} = 0,082 \text{ cm}$ (rayon moyen des particules).

$V = 500 \text{ cm}^3$ (volume de la phase liquide).

La valeur de K est déterminée en évaluant le rapport n_e/c_e [26].

n_e et c_e sont les valeurs de n et de c à l'équilibre.

Nous obtenons alors le tableau suivant qui regroupe les valeurs de K et de B calculés pour les trois cas étudiés :

Tableau 16 : Valeurs des constantes K et B

Potentiel électrique d'activation (mV)	-600			0			300		
Concentration initiale (mg/l)	100	250	400	100	250	400	100	250	400
K (l/g)	0,651	0,210	0,122	0,788	0,258	0,146	1,238	0,482	0,253
B	0,768	2,386	4,097	0,635	1,936	3,436	0,404	1,038	1,976

Nous avons ensuite évalué les valeurs de la constante k_L , en portant $-\ln(C/C_0(1+B)-B)$ en fonction de t, comme indiqué dans les figures (28 (A-I)). Une fois les pentes "p" des droites tracées déterminées, les valeurs de A ont été calculées et celles de k_L déduites sachant que :

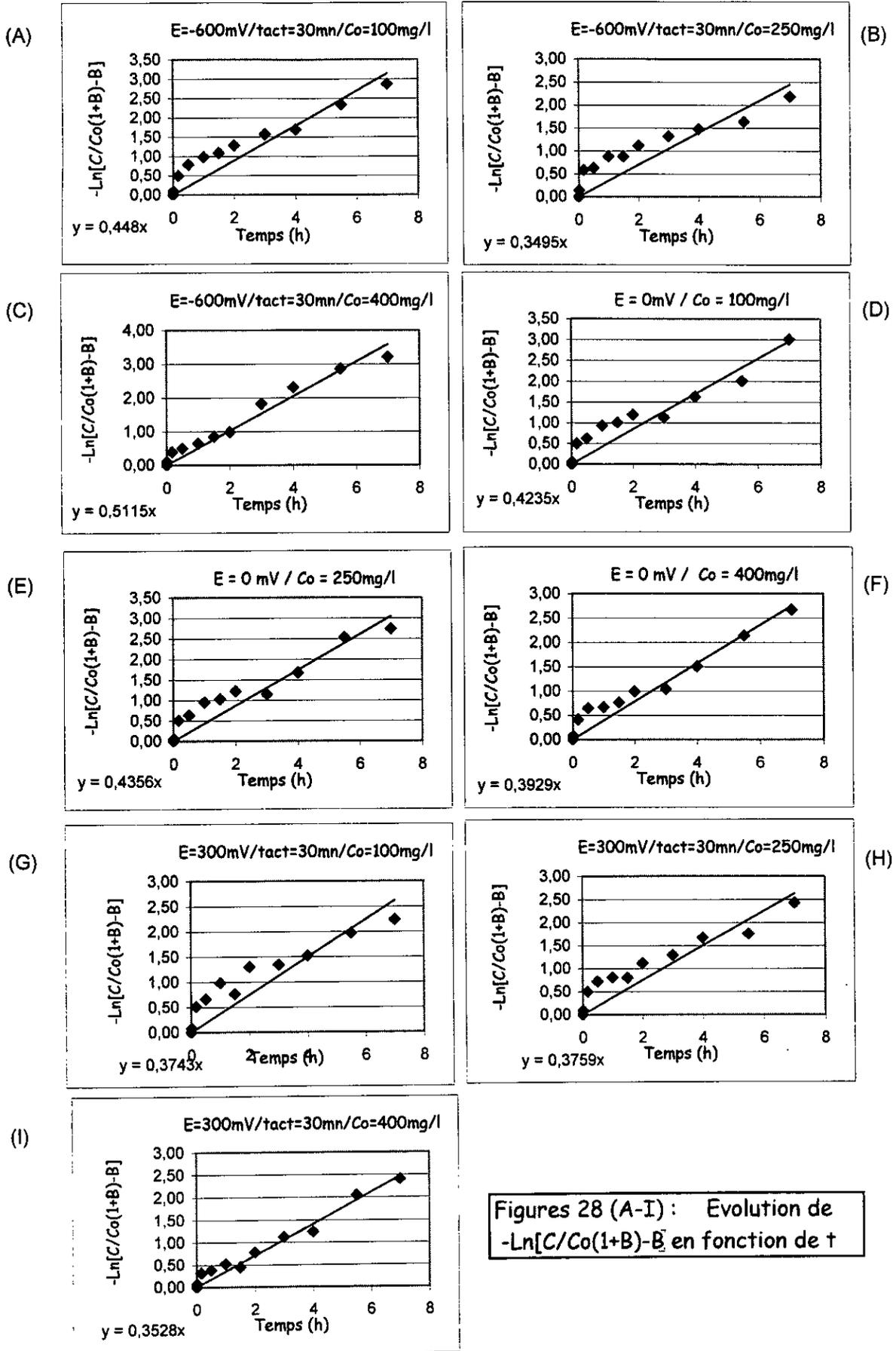
$$A = \frac{p}{(1+B)} \quad \text{et} \quad k_L = \frac{A \cdot \rho R V}{3w}$$

Nous obtenons ainsi le tableau suivant :

Tableau 17 : Valeurs des pentes des droites tracées (figures 28), A et k_L

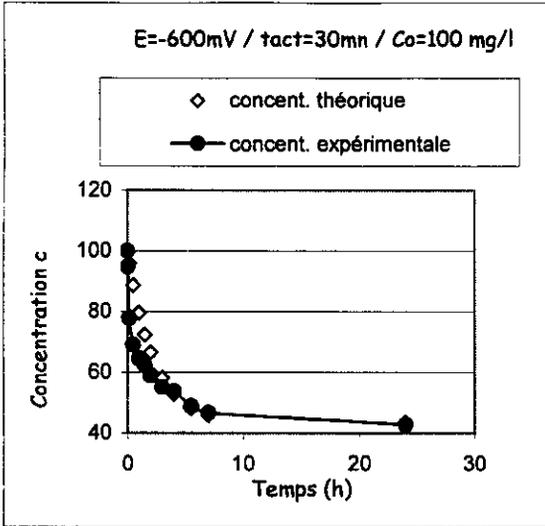
Potentiel électrique d'activation	-600 mV			0 mV			300 mV		
Concentration initiale (mg/l)	100	250	400	100	250	400	100	250	400
Pente (h^{-1})	0,4480	0,3495	0,5115	0,4235	0,4356	0,3929	0,3743	0,3759	0,3528
Pente (s^{-1})	1,24E-04	9,71E-05	1,42E-04	1,18E-04	1,21E-04	1,09E-04	1,04E-04	1,04E-04	9,80E-05
A (s^{-1})	7,04E-05	2,87E-05	2,79E-05	7,20E-05	4,12E-05	2,46E-05	7,41E-05	5,12E-05	3,29E-05
k_L (cm/s)	6,87E-04	2,80E-04	2,72E-04	7,02E-04	4,02E-04	2,40E-04	7,23E-04	5,00E-04	3,21E-04

La détermination de k_L nous a alors permis de calculer, en utilisant l'équation n°29, la concentration théorique du phénol en solution à chaque instant "t". L'évolution de cette dernière en fonction du temps, accompagnée de celle de la concentration donnée par les résultats expérimentaux, sont représentées dans les figures (29 (A-I)).

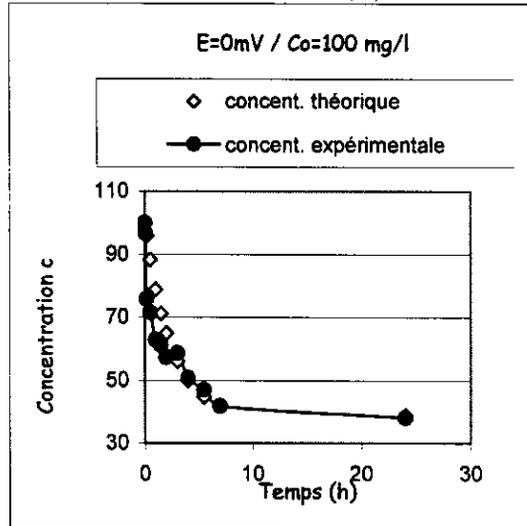


Figures 28 (A-I) : Evolution de $-\text{Ln}[C/Co(1+B)]-B$ en fonction de t

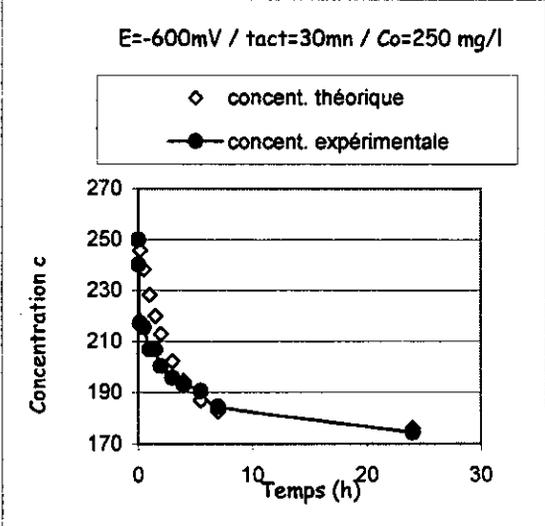
(A)



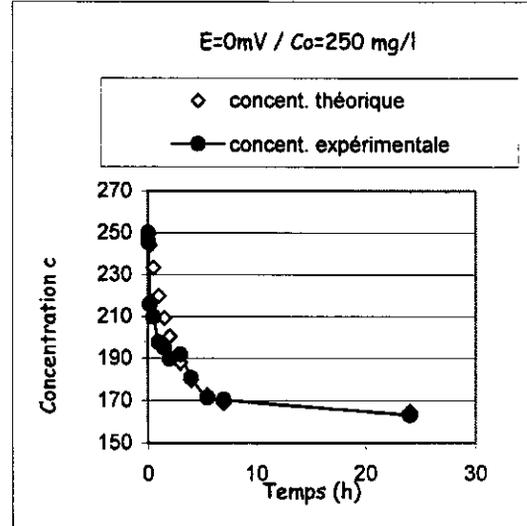
(D)



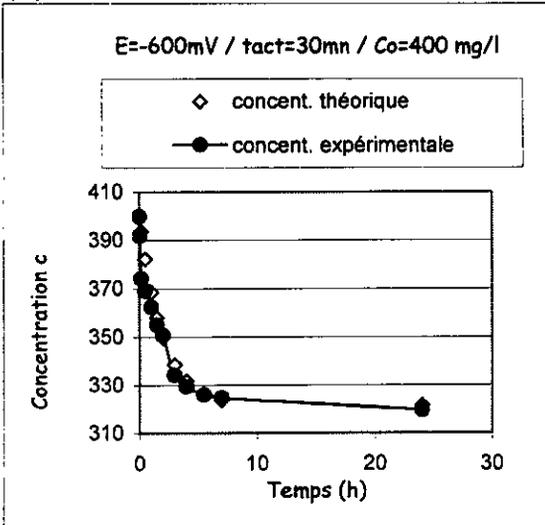
(B)



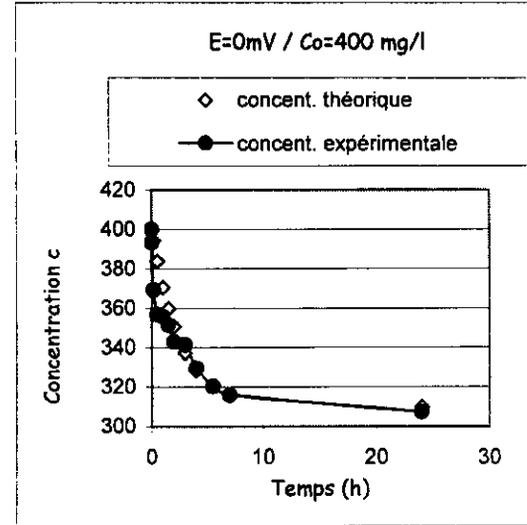
(E)

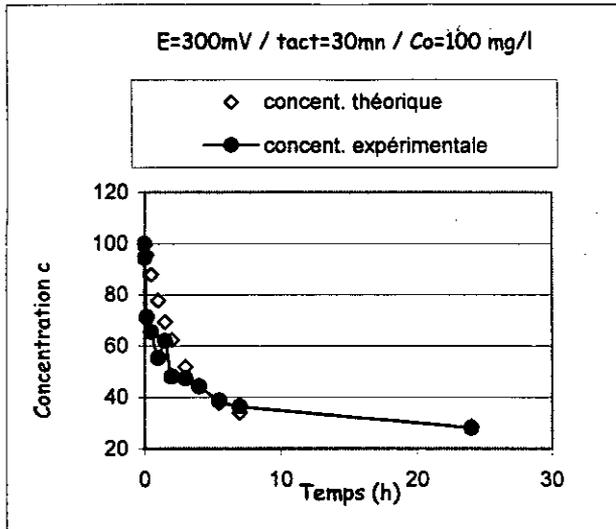


(C)



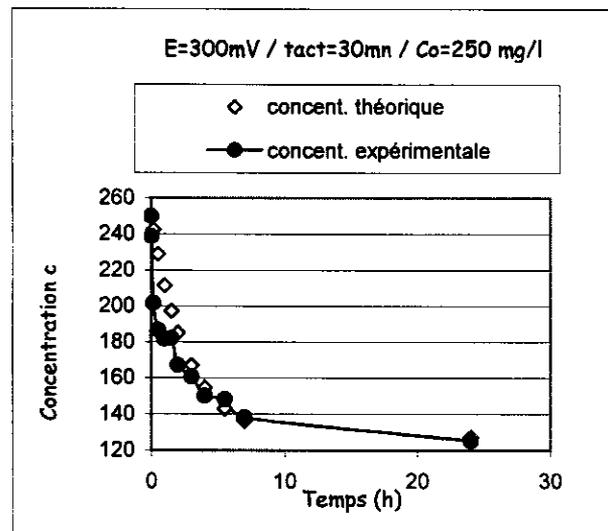
(F)



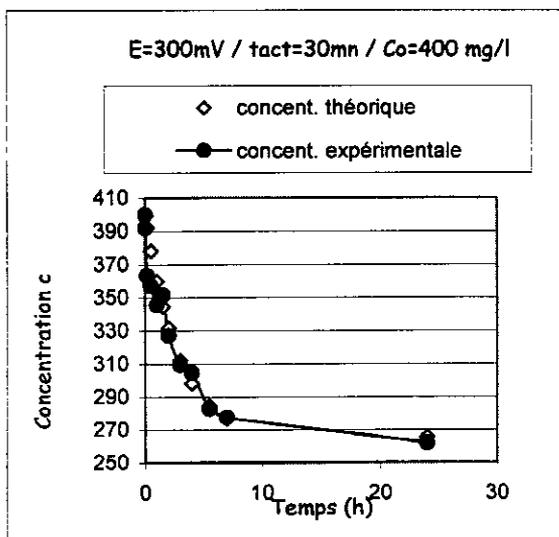


(G)

(H)



(I)



Figures 29 (A-I) :

Comparaison entre les courbes de cinétique expérimentales et celles obtenues par le modèle de la résistance externe

VI.2. Modèle Linéaire

Ce modèle, et contrairement au précédent, ne prend pas en compte la résistance rencontrée au niveau de la couche limite entourant les particules solides, il ne considère en fait, que celle due à la diffusion interne dans les pores. Dans cette partie, nous avons calculé le coefficient effectif de diffusion D_i suivant deux méthodes différentes, se basant chacune sur deux cas distincts, nous avons ensuite comparé les résultats calculés sur la base de ces deux modèles mathématiques avec ceux obtenus expérimentalement.

Les constantes utilisées ici et qui n'ont pas été citées dans le précédent modèle sont :

$L = 500$ g (masse de la phase liquide).

$M = w$ (masse du charbon actif utilisé).

$\varepsilon = 0,44$ (porosité du charbon actif).

VI.2.1. cas des systèmes parfaitement agités en mode batch

Nous avons commencé par calculer les valeurs de la constante d'équilibre K (pente de l'isotherme d'adsorption) donnée par la relation :

$$K = \frac{n_0 - n_e}{c_0 - c_e} \quad [26]$$

n_e et c_e sont les valeurs de c et de n à l'équilibre.

La valeur de n_0 est la concentration de phénol adsorbé sur le charbon actif en équilibre avec c_0 (la concentration initiale de la solution de phénol). Le calcul de n_0 a été effectué en remplaçant c_0 dans l'équation de Langmuir qui décrit l'isotherme d'adsorption, établie au chapitre V pour chacun des trois cas étudiés.

Nous avons ensuite évalué les valeurs de la constante Ω en utilisant l'équation suivante :

$$\Omega = \frac{L}{\alpha M} \quad \text{où } \alpha = \rho K$$

Le tableau suivant regroupe les valeurs de K et de Ω :

Tableau 18 : Valeurs de K et de Ω

Potentiel électrique d'activation	-600 mV			0 mV			300 mV		
	100	250	400	100	250	400	100	250	400
Concentration initiale (mg/l)	100	250	400	100	250	400	100	250	400
K (cm ³ /g)	110,79	19,66	2,03	148,11	22,28	8,24	306,32	49,96	23,91
Ω	6,32	35,61	345,78	4,73	31,42	85,01	2,29	14,02	29,29

Nous avons ensuite retrouvé les valeurs des termes U_n , racines de l'équation n°21 à partir du tableau ci-dessous, donné par CRANK, en procédant par interpolation.

Tableau 19 : Valeurs de U_n , racines de l'équation n°21

n	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5	U_6
∞	3,1416	6,2832	9,4248	12,5664	15,708	18,8496
9,0000	3,2410	6,3353	9,4599	12,5928	15,7292	18,8671
4,0000	3,3485	6,3979	9,5029	12,6254	15,7554	18,8891
2,3333	3,4650	6,4736	9,5567	12,6668	15,7888	18,9172
1,5000	3,5909	6,5665	9,6255	12,7205	15,8326	18,9541
1,0000	3,7264	6,6814	9,7156	12,7928	15,8924	19,0048
0,6667	3,8711	6,8246	9,8369	12,8940	15,9779	19,0784
0,4286	4,0236	7,0019	10,0039	13,0424	16,1082	19,1932
0,2500	4,1811	7,2169	10,2355	13,2689	16,3211	19,3898
0,1111	4,3395	7,4645	10,5437	13,6133	16,6831	19,7564
0,0000	4,4934	7,7253	10,9041	14,0662	17,2208	20,3713

Les valeurs de U_n , correspondant au Ω calculés ci-dessus, sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau 20 : Valeurs de U_n correspondant aux Ω calculés

Potentiel électrique d'activation	-600 mV			0 mV			300 mV		
Concentration initiale (mg/l)	100	250	400	100	250	400	100	250	400
Ω	6,32	35,61	345,78	4,73	31,42	85,01	2,29	14,02	29,29
U_1	3,30	3,24	3,24	3,33	3,24	3,24	3,47	3,24	3,24
U_2	6,37	6,34	6,34	6,39	6,34	6,34	6,48	6,34	6,34
U_3	9,48	9,46	9,46	9,50	9,46	9,46	9,56	9,46	9,46
U_4	12,61	12,59	12,59	12,62	12,59	12,59	12,67	12,59	12,59
U_5	15,74	15,73	15,73	15,75	15,73	15,73	15,79	15,73	15,73
U_6	18,88	18,87	18,87	18,89	18,87	18,87	18,92	18,87	18,87

Les termes U_n calculés nous ont alors permis d'évaluer $Z(t)$ pour des valeurs de " τ " ($\tau = Dt/R^2$) que nous avons choisi, en utilisant l'équation (19).

$$Z(t) = 1 - \sum_{n=1}^6 \frac{2\Omega(\Omega+1)v}{v^2(\Omega+1) + \Omega^2 U_n} \exp(-U_n^2 \tau) \dots \dots \dots \text{(équation n°19)}$$

Nous obtenons alors, le tableau suivant :

Tableau 21 : Valeurs de Z(t) calculés pour des "τ" donnés

E = -600 mV						E = 0 mV						E = 300 mV					
100 mg/l		250 mg/l		400 mg/l		100 mg/l		250 mg/l		400 mg/l		100 mg/l		250 mg/l		400 mg/l	
τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)
0,023	0,021	0,062	0,001	0,066	0,011	0,049	0,020	0,062	0,007	0,064	0,000	0,019	0,025	0,057	0,004	0,062	0,011
0,025	0,081	0,070	0,098	0,070	0,059	0,050	0,043	0,070	0,104	0,080	0,179	0,022	0,121	0,070	0,159	0,070	0,107
0,030	0,207	0,080	0,201	0,080	0,167	0,060	0,239	0,080	0,207	0,100	0,349	0,025	0,202	0,080	0,256	0,090	0,297
0,040	0,392	0,100	0,367	0,100	0,339	0,070	0,387	0,100	0,371	0,130	0,532	0,030	0,311	0,100	0,411	0,110	0,440
0,050	0,522	0,130	0,545	0,130	0,525	0,080	0,503	0,130	0,548	0,160	0,661	0,040	0,469	0,130	0,577	0,140	0,596
0,070	0,693	0,160	0,670	0,160	0,655	0,100	0,667	0,160	0,673	0,200	0,778	0,050	0,579	0,160	0,694	0,160	0,674
0,100	0,834	0,200	0,784	0,200	0,774	0,130	0,815	0,200	0,786	0,250	0,869	0,070	0,722	0,200	0,799	0,200	0,786
0,200	0,977	0,300	0,925	0,300	0,925	0,200	0,951	0,300	0,925	0,300	0,922	0,130	0,908	0,300	0,935	0,250	0,874
0,300	0,997	0,500	0,991	0,500	0,990	0,400	0,999	0,500	0,991	0,500	0,991	0,200	0,973	0,350	0,959	0,400	0,997
0,400	1,000	0,800	1,000	0,800	1,000	0,500	1,000	0,800	1,000	0,700	0,999	0,400	0,999	0,800	1,000	0,800	1,000
1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

A partir de ce tableau, et en procédant par interpolation, nous avons déduit les valeurs de τ correspondant aux Z(t) expérimentaux dont le calcul s'est fait par la formule suivante :

$$Z(t) = \frac{c_0 - c(t)}{c_0 - c_e}$$

ces valeurs sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 22 : Valeurs de Z(t) expérimentaux

Potentiel électrique d'activation	-600 mV			0 mV			300 mV		
	100	250	400	100	250	400	100	250	400
Concentration initiale (mg/l)									
Temps									
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1 mn	0,091	0,129	0,100	0,078	0,076	0,035	0,076	0,091	0,059
10 mn	0,389	0,435	0,319	0,372	0,372	0,231	0,399	0,390	0,265
30 mn	0,539	0,456	0,384	0,434	0,434	0,311	0,480	0,511	0,310
1 h	0,619	0,572	0,465	0,468	0,468	0,374	0,621	0,552	0,394
1 h 30	0,657	0,572	0,558	0,549	0,549	0,402	0,530	0,547	0,349
2 h	0,715	0,658	0,611	0,611	0,611	0,528	0,721	0,669	0,527
3 h	0,782	0,717	0,818	0,615	0,614	0,535	0,733	0,721	0,656
4 h	0,806	0,754	0,878	0,733	0,732	0,661	0,775	0,806	0,691
5 h 30	0,893	0,787	0,919	0,911	0,845	0,714	0,853	0,822	0,848
7 h	0,932	0,868	0,935	0,929	0,906	0,889	0,886	0,905	0,885
24 h	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tableau 23 : Valeurs des "τ" expérimentaux correspondants aux Z(t) expérimentaux

E = -600 mV						E = 0 mV						E = 300 mV					
100 mg/l		250 mg/l		400 mg/l		100 mg/l		250 mg/l		400 mg/l		100 mg/l		250 mg/l		400 mg/l	
Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ	Z(t)	τ
0,091	0,025	0,129	0,073	0,100	0,074	0,078	0,052	0,076	0,068	0,035	0,067	0,078	0,021	0,076	0,063	0,035	0,064
0,389	0,040	0,435	0,111	0,319	0,098	0,372	0,069	0,372	0,100	0,231	0,086	0,372	0,034	0,372	0,092	0,231	0,083
0,539	0,052	0,456	0,115	0,384	0,107	0,434	0,074	0,434	0,111	0,311	0,096	0,434	0,038	0,434	0,104	0,311	0,092
0,619	0,061	0,572	0,137	0,465	0,120	0,468	0,077	0,468	0,116	0,374	0,104	0,468	0,040	0,468	0,110	0,374	0,101
0,657	0,066	0,572	0,137	0,558	0,138	0,549	0,086	0,549	0,130	0,402	0,109	0,549	0,047	0,549	0,125	0,402	0,105
0,715	0,075	0,658	0,157	0,611	0,150	0,611	0,093	0,611	0,145	0,528	0,129	0,611	0,055	0,611	0,139	0,528	0,127
0,782	0,089	0,717	0,177	0,818	0,229	0,615	0,094	0,614	0,146	0,535	0,131	0,615	0,055	0,614	0,140	0,535	0,128
0,806	0,094	0,754	0,189	0,878	0,269	0,733	0,113	0,732	0,181	0,661	0,160	0,733	0,073	0,732	0,175	0,661	0,157
0,893	0,141	0,787	0,202	0,919	0,296	0,911	0,179	0,845	0,243	0,714	0,178	0,911	0,133	0,845	0,235	0,714	0,174
0,932	0,169	0,868	0,260	0,935	0,332	0,929	0,189	0,906	0,286	0,889	0,269	0,929	0,153	0,906	0,282	0,889	0,269

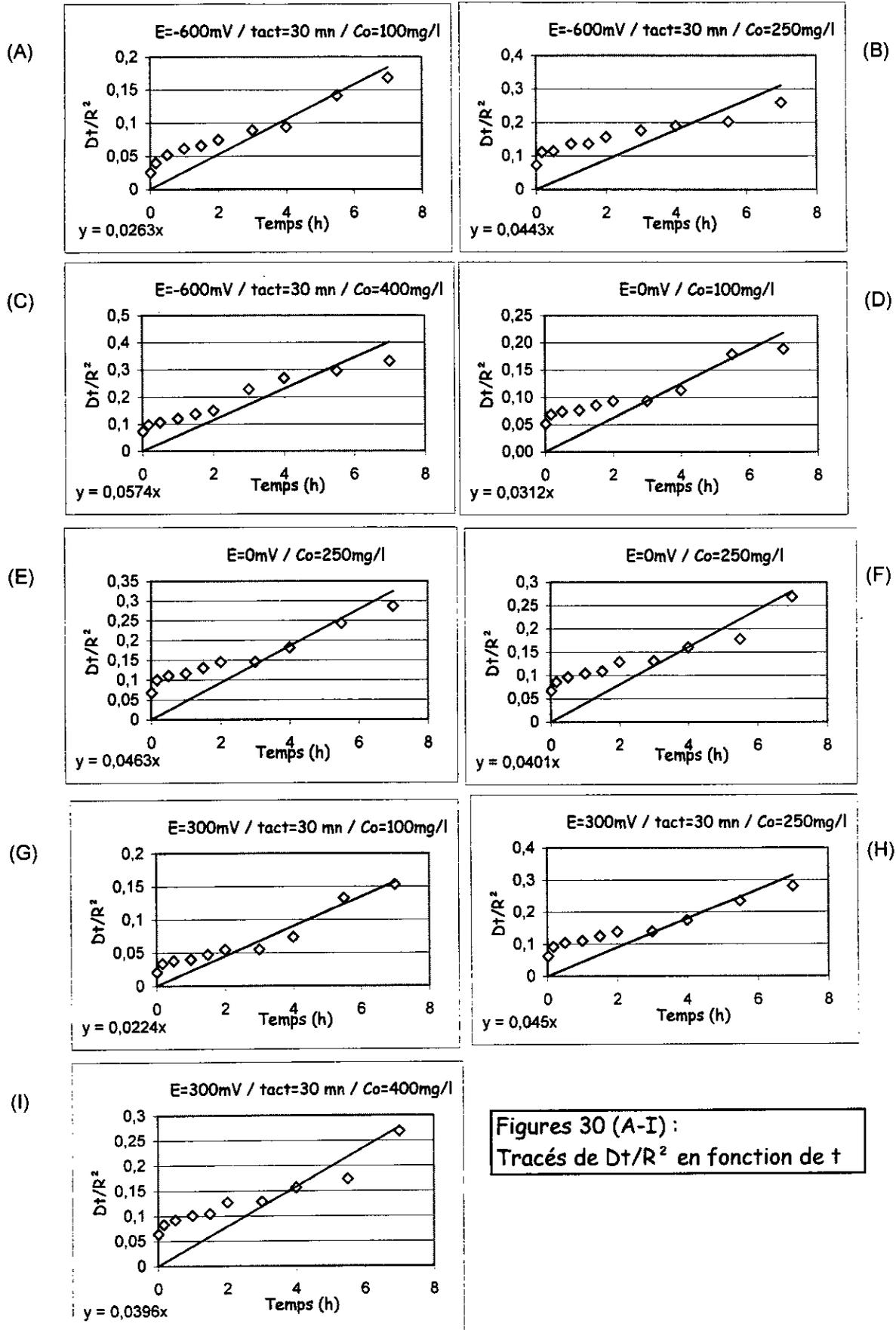
L'étape suivante a consisté à porter (comme le montrent les figures 30 (A-I)), "τ" expérimental en fonction du temps. Nous avons alors déterminé les pentes "p" des droites obtenues et déduit le coefficient D par l'expression suivante : $D = p \cdot R^2$ ainsi que le coefficient effectif de diffusion D_i en procédant au calcul : $D_i = D \cdot (1 + K_{ad})$ où $K_{ad} = (\rho K) / \epsilon$.

Les valeurs de ces constantes sont notées dans le tableau suivant :

Tableau 24 : Valeurs des pentes des droites tracées (figures), D, K_{ad} et D_i

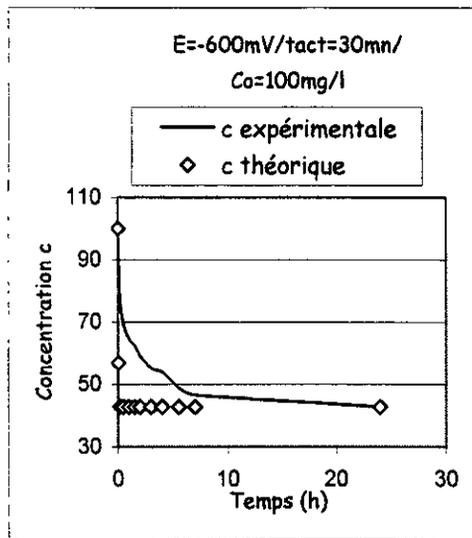
Potentiel électrique d'activation	-600 mV			0 mV			300 mV		
	100	250	400	100	250	400	100	250	400
Concentration initiale (mg/l)	100	250	400	100	250	400	100	250	400
Pente (h^{-1})	0,0263	0,0443	0,0574	0,0312	0,0463	0,0401	0,0224	0,045	0,0395
Pente (s^{-1})	7,31E-06	1,23E-05	1,59E-05	8,67E-06	1,29E-05	1,11E-05	6,22E-06	1,25E-05	1,10E-05
D (cm^2/s)	4,91E-08	8,27E-08	1,07E-07	5,83E-08	8,65E-08	7,49E-08	4,18E-08	8,41E-08	7,38E-08
K _{ad}	179,78	31,91	3,29	240,34	36,16	13,37	497,07	81,07	38,79
D _i (cm^2/s)	8,88E-06	2,72E-06	4,60E-07	1,41E-05	3,21E-06	1,08E-06	2,08E-05	6,90E-06	2,94E-06

La dernière étape a consisté, comme pour les modèles précédents, à tracer l'évolution des concentrations de phénol expérimentale et théorique en solution en fonction du temps, dans le but de vérifier si le modèle mathématique correspond bien à la réalité observée.

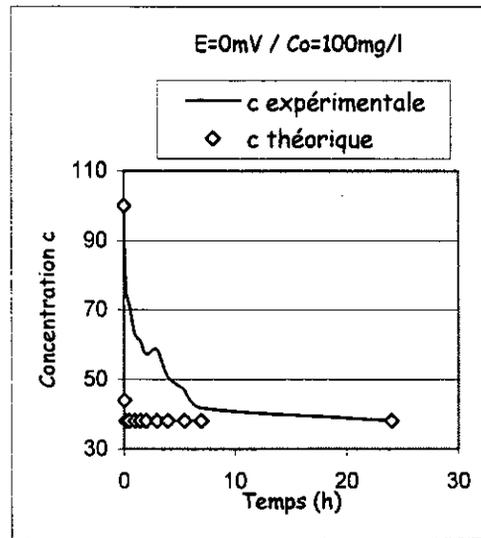


Figures 30 (A-I) :
 Tracés de Dt/R^2 en fonction de t

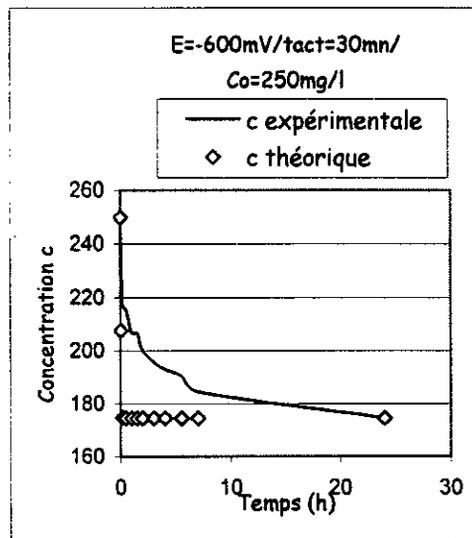
(A)



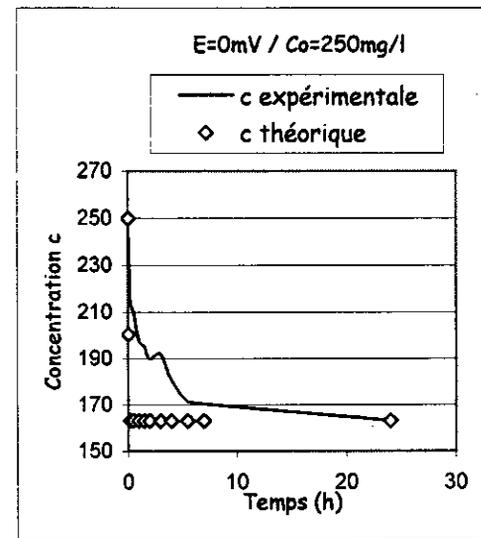
(D)



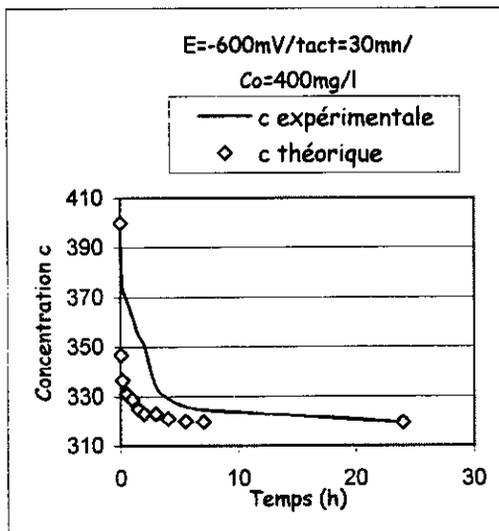
(B)



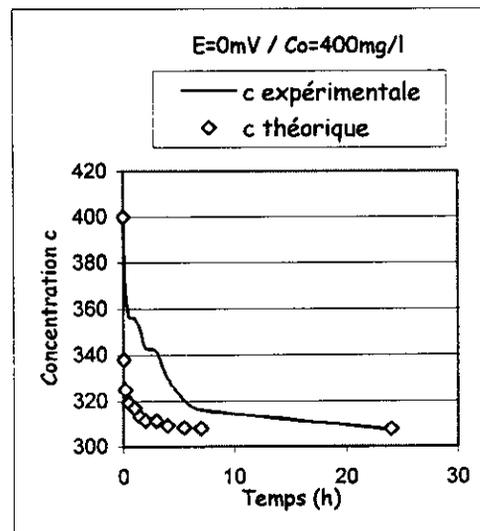
(E)



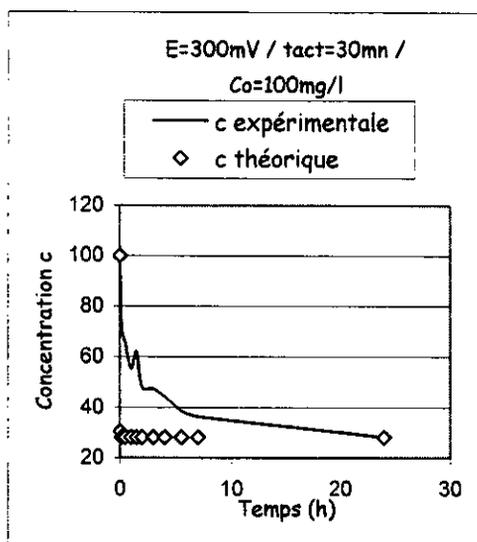
(C)



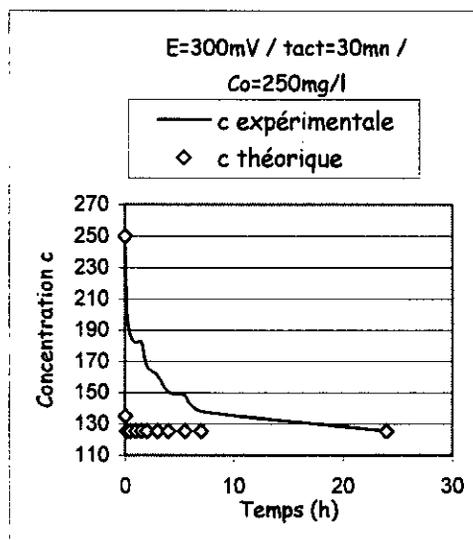
(F)



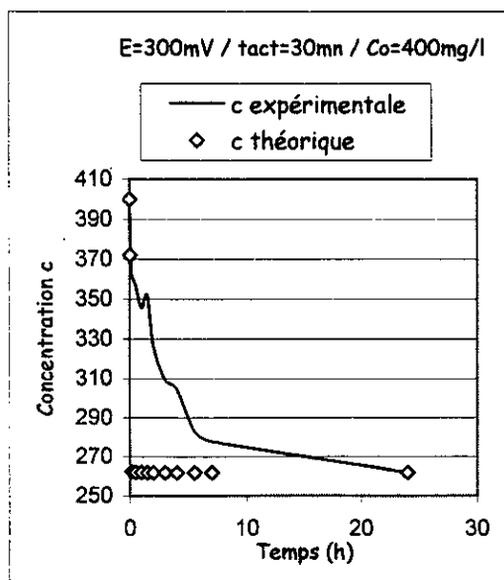
(G)



(H)



(I)



Figures 31 (A-I) :
Comparaison entre les courbes de
cinétique expérimentales et celles
données par le modèle linéaire
(1er cas)

VI.2.2. Cas où la concentration du soluté à la surface du charbon actif est constante

Nous avons, tout d'abord, calculé Les valeurs de la fonction $Z(t)$ donnée par la relation :

$$Z(t) = \frac{c_0 - c(t)}{c_0 - c_e}$$

Le tableau 23 contient les valeurs de $Z(t)$ expérimentaux pour chaque temps t et pour tous les cas étudiés.

Nous avons ensuite porté $\ln [1-Z(t)^2]$ en fonction de t , comme le montrent les figures 32 (A-I). Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des pentes des droites tracées "p" ainsi que les valeurs des coefficients de diffusions que nous avons déduits :

$$p = \frac{\pi^2 D}{R^2} \Rightarrow D = \frac{pR^2}{\pi^2}$$

$D_i = D \cdot (1 + K_{ad})$ (D_i : coefficient effectif de diffusion).

$$K_{ad} = \frac{\rho}{\varepsilon} K$$

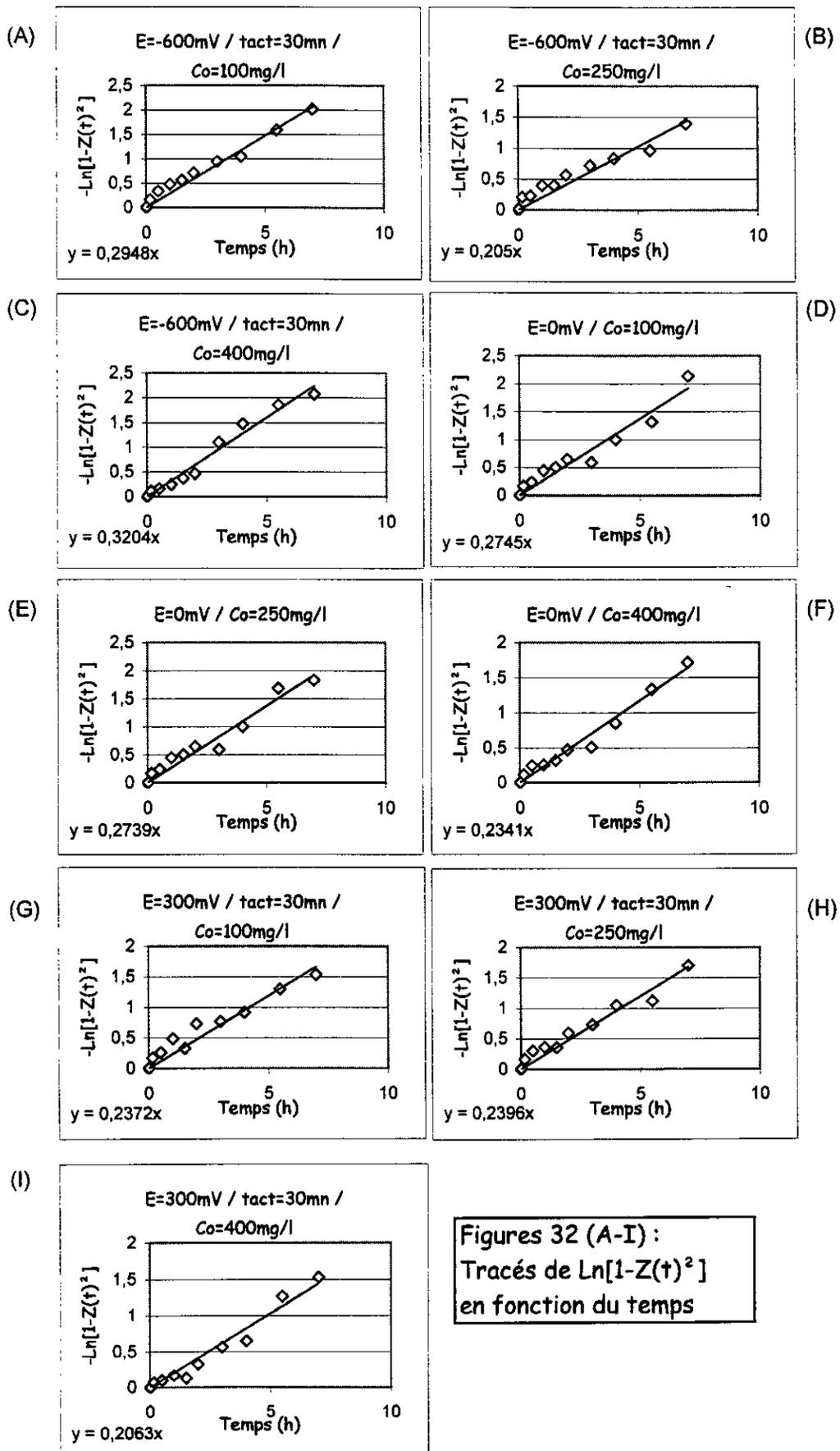
La constante K se calcule par la formule suivante :

$$K = \frac{n_0 - n_e}{c_0 - c_e}$$

Tableau 25 : Valeurs des pentes des droites tracées (figures 32), D , K_{ad} et D_i

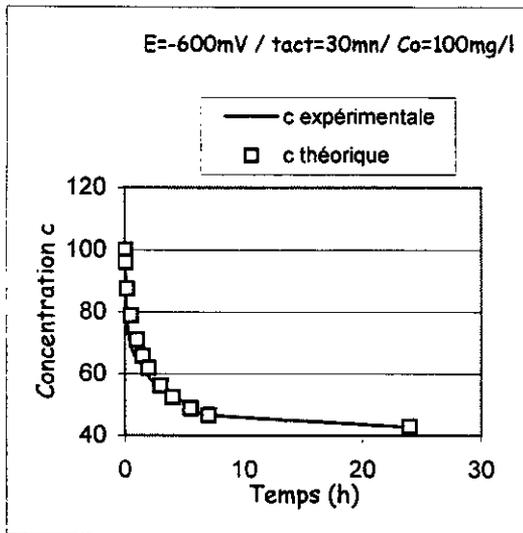
Potentiel électrique d'activation	-600 mV			0 mV			300 mV		
	100	250	400	100	250	400	100	250	400
Concentration initiale (mg/l)	100	250	400	100	250	400	100	250	400
Pente (h^{-1})	0,2948	0,2050	0,3204	0,2745	0,2739	0,2341	0,2372	0,2396	0,2063
Pente (s^{-1})	8,19E-05	5,69E-05	8,90E-05	7,63E-05	7,61E-05	6,50E-05	6,59E-05	6,66E-05	5,73E-05
D (cm^2/s)	5,58E-08	3,88E-08	6,07E-08	5,20E-08	5,19E-08	4,43E-08	4,49E-08	4,54E-08	3,91E-08
K_{ad}	179,78	31,91	3,29	240,34	36,16	13,37	497,07	81,07	38,79
D_i (cm^2/s)	1,01E-05	1,28E-06	2,60E-07	1,25E-05	1,93E-06	6,37E-07	2,24E-05	3,73E-06	1,56E-06

enfin, nous avons, à l'instar du modèle précédent, tracé l'évolution de la concentration du phénol en solution en fonction du temps, pour les deux cas : réel (résultats expérimentaux) et théorique (résultats basés sur le modèle). (voir figures 33 (A-I)).

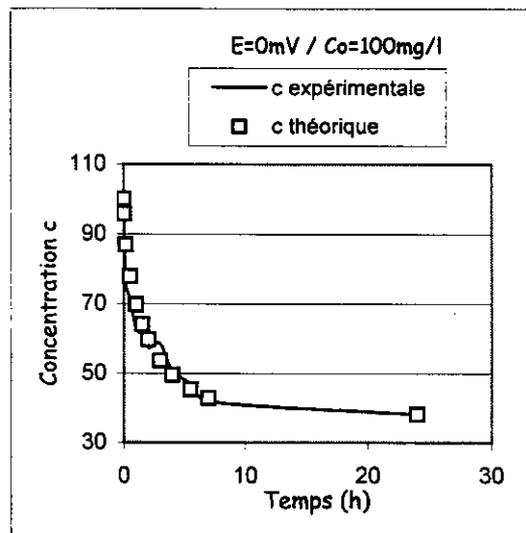


Figures 32 (A-I) :
 Tracés de $\text{Ln}[1-Z(t)^2]$
 en fonction du temps

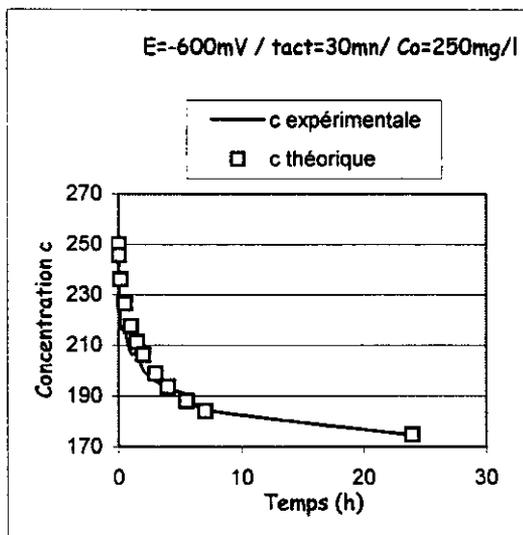
(A)



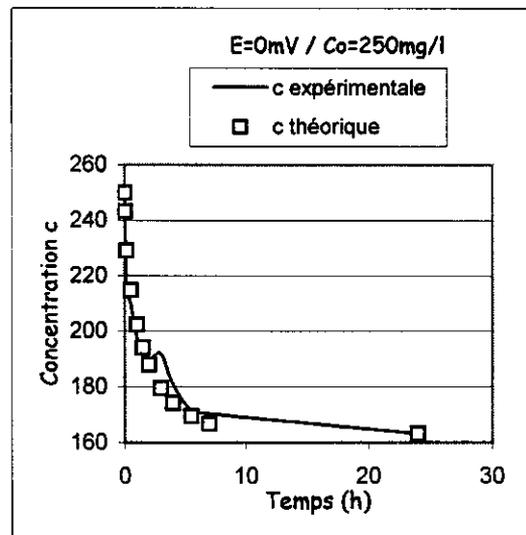
(D)



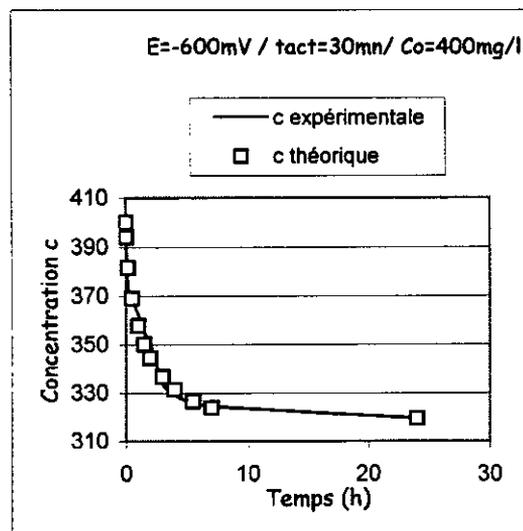
(B)



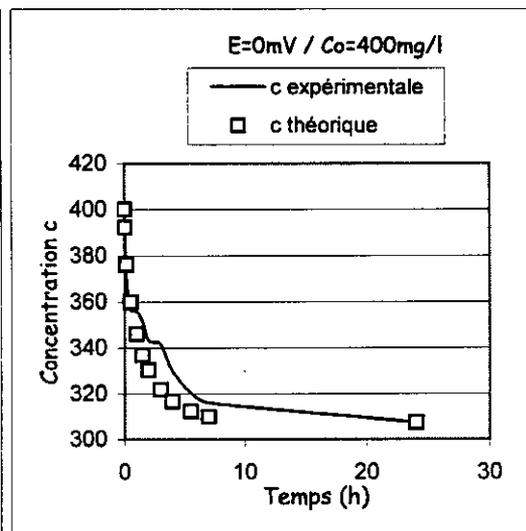
(E)

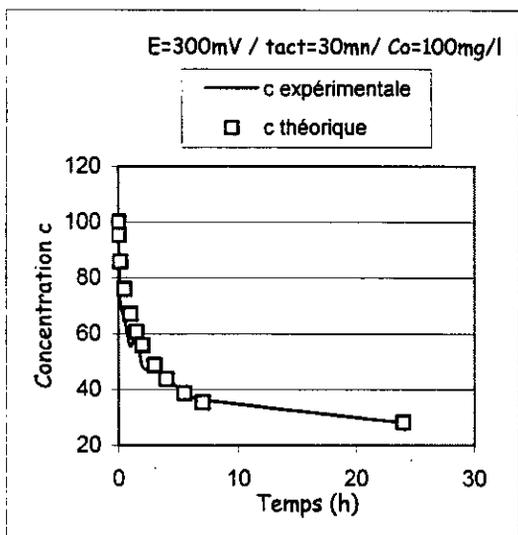


(C)



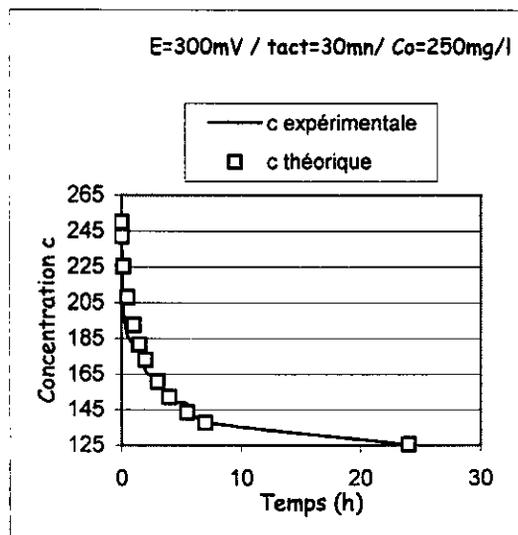
(F)



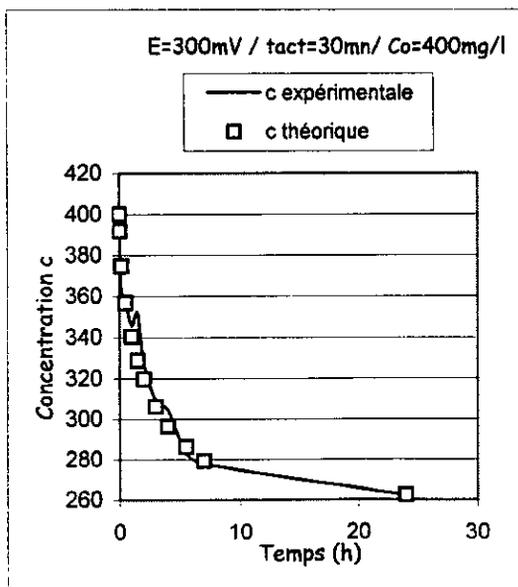


(G)

(H)



(I)



Figures 33 (A-I) :
Comparaison entre les courbes de
cinétique expérimentales et celles
données par le modèle linéaire (2ème cas)

VI.4. Interprétation des résultats

Le modèle de la résistance externe néglige la résistance due à la diffusion interne et permet de mesurer le "poids" que représente la résistance externe au transfert de matière dans le processus global d'adsorption. Les résultats obtenus illustrés par les figures 29 (A-I) laissent apparaître que la courbe théorique lisse assez bien la courbe expérimentale, quelques écarts sont en effet observables dans les premiers points. Ceci suggère que la résistance externe au transfert de masse reste significative tout au long de l'opération d'adsorption et que c'est l'étape qui limite la cinétique. Le calcul de l'erreur commise par le modèle mathématique est donnée par la formule suivante :

$$E = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \left[\frac{C_{i\text{exp}} - C_{i\text{théo}}}{C_{i\text{exp}}} \right] \quad (\text{k est le nombre de points expérimentaux}).$$

Tableau 26 : Calcul de l'erreur (modèle de résistance externe)

E appliqué	-600 mV			0 mV			300 mV		
Co (mg/l)	100	250	400	100	250	400	100	250	400
Erreur	-8,48%	-4,03%	-1,17%	-7,65%	-3,68%	-1,80%	-12,20%	-6,57%	-1,51%

Nous remarquons que l'erreur reste globalement sous la barre des 10%, nous pouvons ainsi considérer que ce modèle décrit assez bien le processus d'adsorption.

D'autre part, en analysant les résultats donnés par le tableau 17, nous pouvons remarquer que le coefficient de transfert externe k_L diminue quand la concentration initiale augmente, ce qui peut être expliqué par le fait qu'une grande différence de concentration (du phénol) entre la solution et le charbon est un des facteurs qui favorisent le transfert des molécules de phénol vers l'adsorbant en question. Nous remarquons également que k_L augmente quand le potentiel est plus favorable à l'adsorption, ceci n'est qu'une conséquence logique de l'accroissement de la quantité adsorbée (plus il y a de molécules qui sont transférées de la solution vers la surface de l'adsorbant et plus ce coefficient augmente).

Le second modèle, (modèle linéaire appliqué aux systèmes agités en mode batch) néglige la résistance au transfert externe et suppose que toute la résistance au transfert de masse n'est due qu'à la diffusion interne. Les figures 31 (A-I) montrent que les courbes calculées à partir de ce modèle concordent très peu avec les courbes expérimentales, ceci nous amène à penser que la diffusion interne n'est pas l'étape qui limite la cinétique, ce qui en deuxième lecture, signifierait que la diffusion interne se fait rapidement. D'ailleurs, en observant les courbes en question, nous constatons une très forte baisse de la concentration du phénol pendant les premières minutes. Ainsi, si nous considérons qu'il n'y a pas de résistance externe et que le transfert n'est contrôlé que par cette diffusion rapide, ces courbes deviennent une conséquence logique à ces hypothèses.

Le calcul de l'erreur commise permet d'obtenir le tableau ci-dessous, les valeurs de celle-ci sont substantiellement supérieures à celles du modèle précédent.

Tableau 27 : Calcul de l'erreur (modèle linéaire, 1^{er} cas)

E appliqué	-600 mV			0 mV			300 mV		
Co (mg/l)	100	250	400	100	250	400	100	250	400
Erreur	23,35%	10,89%	5,55%	29,11%	12,24%	7,40%	38,14%	22,10%	14,31%

Quant au coefficient de diffusion, nous constatons qu'il augmente quand le potentiel favorise l'adsorption et diminue quand la concentration initiale s'accroît, chose qui laisse penser que la diffusion devient plus difficile dans ces cas. En effet, si nous prenons les essais où $E=-600\text{mV}$ d'une part et $E=300\text{mV}$ d'autre part, avec $c_0=400\text{mg/l}$, nous remarquons que le coefficient de diffusion D_i est particulièrement bas, ce qui a pour conséquence directe une augmentation de la résistance due à la diffusion interne et l'apparition d'une concurrence entre elle et la résistance externe, le modèle dans ce cas décrit mieux la courbe expérimentale, et l'erreur commise est relativement basse comparée aux reste des essais.

Le troisième modèle, qui a donné les résultats les plus intéressants, ne tient pas compte de la résistance externe au transfert dans ses calculs, mais en supposant dès le départ, que la concentration à la surface de l'adsorbant reste constante durant l'opération d'adsorption, il prend en considération, indirectement, l'existence d'une résistance externe, car conserver une concentration constante en surface ne peut se faire sans une résistance externe significative. Ainsi, ce modèle semble tenir compte des deux résistances, ce qui a pour conséquence un très bon lissage des courbes expérimentales par les courbes théoriques, comme nous pouvons l'observer dans les figures 33 (A-I).

L'erreur commise par ce modèle indiquée dans le tableau ci-dessous, atteint alors des valeurs très basses. Nous pouvons ainsi considérer que ce modèle mathématique décrit très bien le cas réel.

Tableau 28 : Calcul de l'erreur (modèle linéaire, 2^{ème} cas)

E appliqué	-600 mV			0 mV			300 mV		
Co (mg/l)	100	250	400	100	250	400	100	250	400
Erreur	-3,86%	-2,20%	0,05%	-2,54%	0,43%	1,88%	-5,92%	-2,60%	0,78%

L'évolution des coefficients de diffusion dans ce modèle est semblable en tous points à celle du modèle précédent. En outre, si nous comparons les valeurs de D_i entre les deux modèles, nous constatons qu'elles sont très proches.

Nous pouvons ainsi conclure que la cinétique d'adsorption effectuée dans les conditions opératoires que nous avons choisies est limitée par la résistance externe au transfert de masse et ceci tout au long de la cinétique et que la résistance due à la diffusion interne peut être négligée devant l'autre résistance.

Ces résultats, nous pouvons les expliquer par le fait que nous avons choisi de travailler avec une grande vitesse d'agitation (600 tours/mn). Sachant que la diffusion interne est favorisée par une augmentation de ce paramètre, nous pouvons ainsi

comprendre le pourquoi de la faible résistance que cette diffusion génère. La résistance externe au transfert, est certes, influencée par la vitesse d'agitation, mais dépend également d'autres paramètres qui n'influent pas sur la diffusion interne, parmi lesquels nous pouvons citer, la dimension de l'agitateur, le diamètre du réservoir (Becher), la hauteur de la phase liquide, ..., autant de facteurs, qui, dans notre cas n'ont pas été optimisés. Ceci pourrait ainsi expliquer la prépondérance de la résistance externe sur la résistance due à la diffusion interne.

CONCLUSION

L'objectif principal du travail que nous avons effectué a consisté à identifier et mesurer quelques effets de l'électroactivation d'un charbon actif sur la capacité de ce dernier d'adsorber du phénol en solution. Les résultats auxquels nous sommes parvenu tout au long de ce travail nous autorisent à tirer certains enseignements, à considérer comme éléments premiers de conclusion. Il y a lieu de noter, d'abord, que l'électroactivation a confirmé que ce procédé pouvait dans certaines conditions améliorer sensiblement la capacité d'adsorption initialement acquise par le charbon actif.

L'électroactivation est un procédé totalement différent des procédés classiques d'activation (physique et chimique) du fait, notamment, qu'il n'affecte aucunement la structure poreuse du charbon actif utilisé. Son principe se limite à appliquer, sur le charbon actif, un potentiel électrique dont l'effet attendu consiste à modifier les propriétés électrostatiques de sa surface et ainsi de favoriser ou défavoriser (selon la valeur du potentiel) le phénomène d'adsorption qui, dans le cadre de ce mémoire, a concerné du phénol présent dans une solution aqueuse.

Le charbon actif en question, a été fabriqué à partir de grignons d'olive, un sous-produit agricole abondant en Algérie et dont l'exploitation à l'échelle industrielle peut se révéler particulièrement rentable. Un traitement de ces grignons, dans des conditions optimisées, comprenant principalement, une carbonisation à 800°C pendant 2h et une activation thermique à la vapeur d'eau à 850°C pendant 1h, leur a été réservé. Les propriétés du charbon actif obtenu et qui ont pu être évaluées, ont confirmé le développement substantiel de sa microporosité, principal paramètre propre à l'adsorbant et influant sur l'adsorption.

Les expériences effectuées ont consisté ensuite à adsorber le phénol sur du charbon électroactivé avec différents potentiels électriques. La courbe traduisant l'évolution de la capacité d'adsorption dans ce cas, a montré qu'à certaines valeurs du potentiel, la capacité d'adsorption devenait particulièrement élevée. Son interprétation a permis également d'envisager deux manières différentes par lesquelles la molécule de phénol pourrait s'adsorber sur la surface du charbon.

La variation du temps d'activation a fait l'objet d'un certain nombre d'essais dont les résultats ont laissé apparaître qu'un temps d'activation de 30 mn était nécessaire et suffisant.

Pour rapprocher les caractéristiques de la solution d'adsorption de celles des eaux généralement traitées, les paramètres physico-chimiques tels le pH, l'alcalinité et la salinité de cette solution ont été étudiées.

Enfin, une modélisation du transfert de matière qui se réalise au cours de la cinétique d'adsorption a été élaborée. Elle a concerné trois types d'essais, au cours desquels différents potentiels ont été appliqués. Elle a permis d'une part, de déterminer et de comparer les coefficients de transfert externe et de diffusion interne, et d'autre part, de comprendre comment s'opère le transfert de masse. Les résultats obtenus ont ainsi indiqué que, dans les conditions opératoires étudiées, à savoir celles où une forte vitesse d'agitation est utilisée, la résistance externe au transfert était la plus significative et que, par conséquent, c'est le transfert externe qui limite la cinétique d'adsorption.

Liste des figures

Figure 1 : Composition physique de l'olive	2
Figure 2 : Structure du graphite	9
Figure 3 : Représentation schématique de la structure d'un charbon actif.....	10
Figure 4 : Isotherme d'adsorption de l'éthanol en solution benzénique sur du Charbon actif	16
Figure 5 : Représentation schématique de l'adsorption sur un charbon actif.....	18
Figure 6 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption	20
Figure 7 : Schéma du four à moufle utilisé pour la carbonisation des grignons d'olive	30
Figure 8 : Schéma de l'installation ayant servi à l'activation du charbon à la vapeur d'eau.....	31
Figure 9 : Schéma de principe du montage ayant servi à l'activation électrique du C.A.G ...	38
Figure 10-A : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le carbonat obtenu / $c_0=100$ mg/l	39
Figure 10-B : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le carbonat obtenu / $c_0=250$ mg/l	40
Figure 10-C : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le carbonat obtenu / $c_0=400$ mg/l	41
Figure 11-A : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif / $c_0=100$ mg/l	42
Figure 11-B : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif / $c_0=250$ mg/l	42
Figure 11-C : Courbe de cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif / $c_0=400$ mg/l	42
Figure 12 : Influence du potentiel d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif pour une concentration initiale $c_0 = 400$ mg/l	44
Figure 13 : Influence du temps d'activation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif pour une concentration initiale $c_0 = 400$ mg/l	46
Figure 14 : Influence du potentiel d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon actif	47
Figure 15 : Influence du temps d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon actif	47
Figure 16 : Influence du potentiel d'électroactivation sur l'amélioration de la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon actif	48
Figure 17 : Influence du temps d'électroactivation sur l'amélioration de la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon actif	48
Figure 18-A : Influence du pH initial sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	49

Figure 18-B : Influence du pH initial sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	49
Figure 18-C : Influence du pH initial sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	49
Figure 19-A : Influence du pH initial d'électroactivation sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	50
Figure 19-B : Influence du pH initial d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	50
Figure 19-C : Influence du pH initial d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	50
Figure 20-A : Influence du TAC sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	52
Figure 20-B : Influence du TAC sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	52
Figure 20-C : Influence du TAC sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	52
Figure 21-A : Influence de la salinité sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	53
Figure 21-B : Influence de la salinité sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	53
Figure 21-C : Influence de la salinité sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon électroactivé à 300 mV	53
Figure 22 : Structure atomique de la molécule de phénol	54
Figure 23 : Les différentes positions dans lesquelles est adsorbée la molécule de phénol	55
Figure 24 : Isotherme d'adsorption du phénol sur le C.A. non activé électriquement	57
Figure 25 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les C.A. activés électriquement pendant 30mn	58
Figure 26 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les C.A. activés électriquement à 300 mV	59
Figures 27 (A, B et C) : Comparaison entre les isothermes obtenues expérimentalement et celles données par les équations de Freundlich et Langmuir	62
Figures 28 (A-I) : Evolution de $-\ln[C/C_0(1+B)-B]$ en fonction de t	66
Figures 29 (A-I) : Comparaison entre les courbes de cinétique expérimentales et celles obtenues par le modèle de la résistance externe	67-68
Figures 30 (A-I) : Tracés de Dt/R^2 en fonction de t	73
Figures 31 (A-I) : Comparaison entre les courbes de cinétique expérimentales et celles données par le modèle linéaire (1er cas)	74-75
Figures 32 (A-I) : Tracés de $\ln[1-Z(t)^2]$ en fonction du temps	77
Figures 33 (A-I) : Comparaison entre les courbes de cinétique expérimentales et celles données par le modèle linéaire (2ème cas)	78-79

Liste des tableaux

Tableau 1 : Situation du patrimoine oléicole dans les principaux pays producteurs	1
Tableau 2 : Composition chimique de l'olive mûre	2
Tableau 3 : Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif	6
Tableau 4 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique	13
Tableau 5 : Evaluation du diamètre des grains de charbon actif	33
Tableau 6 : caractéristiques physico-chimiques du substrat carbonisé à 800°C pendant 2 heures	36
Tableau 7 : caractéristiques physico-chimiques du charbon activé à 800°C pendant 2 heures	36
Tableau 8 : Valeurs de c et de n à l'équilibre (cinétiques d'adsorption sur le carbonat)	41
Tableau 9 : Valeurs de c et de n à l'équilibre (cinétique d'adsorption sur le charbon actif)	43
Tableau 10 : Amélioration de n à l'équilibre (entre la cinétique adsorption du carbonat et du charbon actif)	51
Tableau 11 : Cinétique d'adsorption du phénol sur le C.A. activé à -600 mV	60
Tableau 12 : Cinétique d'adsorption du phénol sur le C.A. non activé électriquement ...	60
Tableau 13 : Cinétique d'adsorption du phénol sur le C.A. activé à 300 mV	61
Tableau 14 : Paramètres de Freundlich	61
Tableau 15 : Paramètres de Langmuir	61
Tableau 16 : Valeurs des constantes K et B	65
Tableau 17 : Valeurs des pentes des droites tracées (fig. 28), A et k_L	65
Tableau 18 : Valeurs de K et de Ω	69
Tableau 19 : Valeurs de U_n , racines de l'équation n°21	70
Tableau 20 : Valeurs de U_n correspondant aux Ω calculés	70
Tableau 21 : Valeurs de $Z(t)$ calculés pour des " τ " donnés	71
Tableau 22 : Valeurs de $Z(t)$ expérimentaux	71
Tableau 23 : Valeurs des " τ " expérimentaux correspondants aux $Z(t)$ expérimentaux	72
Tableau 24 : Valeurs des pentes des droites tracées (fig. 30), D , K_{ad} et D_i	72
Tableau 25 : Valeurs des pentes des droites tracées (fig. 32), D , K_{ad} et D_i	76
Tableau 26 : Calcul de l'erreur (modèle de résistance externe)	80
Tableau 27 : Calcul de l'erreur (modèle linéaire, 1 ^{er} cas)	81
Tableau 28 : Calcul de l'erreur (modèle linéaire, 2 ^{ème} cas)	81

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. DAOUDI, "Etude des caractères végétatif et fructifère de quelques variétés d'oliviers locales et étrangères cultivées dans la station expérimentale d'arboriculture fruitière de Sidi Aïch", Thèse de magister, INA, 1994.
- [2] Petit Larousse illustré, 1991.
- [3] A. NEZFAOUI, "Valorisation des résidus ligno-cellulosiques dans l'alimentation des ruminants par les traitements aux alcalis. Application aux grignons d'olive", Projet de fin d'étude, Dépt. de génie chimique, ENP, 1985.
- [4] U. PALLOTA & P. CAPENA, "Les sous-produits de l'industrie oléicole et leur utilisation", séminaire oléicole international, FAO, Rome, 1967.
- [5] L. BELKACEM, "Valorisation et traitement des rejets des huileries en Algérie", séminaire, Alger, 1992
- [6] M. BOUCENNA, "Préparation et caractérisation d'un charbon actif", Projet de fin d'études, Dépt. de génie chimique, ENP, 1982.
- [7] N. LAOUFI, "Contribution à l'étude de l'adsorption de Cu^{2+} sur charbon actif", Projet de fin d'études, Dépt. de génie chimique, ENP, 1986.
- [8] T. OTAWA, R. TANIBATA & M. ITOH, "Production and adsorption characteristics of Maxsorb : high-surface-area active carbon", Gas Separation & Purification, 7, 4, pp. 241-245, 1993.
- [9] F. RODRIGUEZ-REINOSO, "Controlled gasification of carbon and pore structure development", document anonyme, Dépt. de chimie inorganique et de génie chimique, Université d'Alicante, (année non disponible).
- [10] M. G. LUSSIER, J. C. SHULL & D.J. MILLER, "Activated carbon from cherry stones", Carbon, 32, 8, pp. 1493-1497, 1994.
- [11] T. WIGMANS, "Industrial aspects of production and use of activated carbons", Carbon, 27, 1, pp. 13-21, 1989.
- [12] J. D. LOPEZ-GONZALES, F. MARTINEZ-VILCHEZ & F. RODRIGUEZ-REINOSO, "Preparation and characterization of active carbons from olive stones", Carbon, 18, pp. 413-418, 1980.
- [13] THEODORET, "Cinétique d'adsorption de solution par un charbon actif", Projet de fin d'études, Dépt. de génie chimique, ENP, 1982.
- [14] N. MECHEKAK, M. LOUAFI, "Valorisation des dérivés ligno-cellulosiques (grignons d'olive) en charbon actif", Projet de fin d'étude, ENP, 1997.
- [15] M. T. GONZALES, M. MOLINA-SABIO & F. RODRIGUEZ-REINOSO "Steam activation of olive stone chars, development of porosity", Carbon, 32, 8, pp. 1407-1413, 1994.

- [16] K. GERGOVA, A. GALUSHKO, N. PETROV & V. MINKOVA, "Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolyses of agricultural by-products in a stream of water vapor", *Carbon*, 30, 5, pp. 721-727, 1992.
- [17] C.E. CHITOUR, "Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse", OPU, Alger, 1981.
- [18] C.E. CHITOUR, "Physico-chimie des surfaces", Vol.2, OPU, Alger, 1992.
- [19] P. WUITHIER, "Raffinage et Génie chimique", Tome I, 1965.
- [20] P.E. PILET, "Les parois cellulaires", Editions Massons, Paris, 1967. (cité par [14])
- [21] Encyclopédie Universalis, version électronique, 1998.
- [22] S.J. GREGG & K.S.W. SING, "Adsorption, surface area and porosity", Academic press, London, 1967.
- [23] G. EMSCHWILLER, "Chimie physique", Tome I et II, Presses Universitaires de France, 2^{ème} édition, 1961. (Cité par [7]).
- [24] S. HARZOULI, G. BONNECAZE, M. ASTRUC, "Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains", *Environmental Technology*, 17, pp. 1275-1283, 1996.
- [25] H. PLAISANCE, P. MOCHO, G. BONNECAZE, "Adsorption et électrosorption de benzène sur charbon actif en grains", *Environmental Technology*, 17, pp. 1313-1325, 1996.
- [26] G. CALLEJA, J. SERNA, J. RODRIGUEZ, "Kinetics of adsorption of phenolic compounds from wastewater onto activated carbon", *Carbon*, 31, pp. 691-697, 1993.
- [27] R. DERRICHE, "Extraction des essences de bois de cèdre de l'Atlas Algérien par différentes techniques. Modélisation du transfert de matière", Thèse de Doctorat, Dépt. de génie chimique, ENP, 1997.
- [28] M.R. SPIEGEL, "Analyse vectorielle", Série Schaum, Editions Mc Graw & Hill, 1985.
- [29] J. CRANK, "The mathematics of diffusion", Oxford University Press, Londres, 1970.
- [30] Encyclopédie Encarta, version électronique de Microsoft Corporation, 1998.
- [31] C. OUAHES, "Chimie organique", OPU, Alger, 1996.

ANNEXE

Résultats obtenus lors des cinétiques d'adsorption du phénol sur le charbon actif électroactivé à différents potentiels durant 30 mn
(Valeurs de "c", la concentration résiduelle du phénol en solution)

E appliqué	-600	-400	-200	-100	0	100	200	400	600	800
Temps	c (mg/l) et c ₀ =100 mg/l									
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
1 mn	94,76	93,28	92,79	94,52	96,82	93,60	95,74	91,90	94,51	94,92
10 mn	77,73	73,72	72,90	74,03	75,80	74,08	75,48	71,96	74,22	78,84
30 mn	69,12	71,85	69,35	69,69	71,58	73,69	66,49	70,87	67,35	67,91
1h	64,55	63,01	64,72	67,33	62,87	66,36	64,29	69,97	64,27	61,06
1h30	62,39	61,78	64,52	61,68	61,13	65,00	63,69	64,58	59,04	56,19
2h	59,06	55,45	56,60	57,34	57,25	58,51	53,50	61,18	56,81	56,38
3h	55,21	53,77	53,32	57,08	58,59	55,53	51,10	52,14	58,38	49,60
4h	53,84	52,42	55,32	48,87	50,75	47,68	43,17	54,00	49,61	47,75
5h30	48,88	48,93	38,96	36,46	47,00	46,83	40,57	43,22	43,07	40,51
7h	46,66	45,32	36,90	35,14	41,85	41,00	36,11	36,36	38,09	42,95
24h	42,75	40,67	31,75	30,22	38,10	37,10	30,31	29,12	33,38	37,35

E appliqué	-600	-400	-200	-100	0	100	200	400	600	800
Temps	c (mg/l) et c ₀ =250 mg/l									
0	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00
1 mn	240,24	237,24	238,00	240,61	245,67	238,39	243,64	235,69	241,71	242,26
10 mn	217,14	214,77	207,29	203,96	215,74	213,48	208,26	200,09	211,87	205,51
30 mn	215,57	213,23	201,69	196,27	209,91	212,90	192,87	198,17	209,32	198,39
1h	206,76	206,83	194,34	192,13	197,66	202,58	189,07	196,63	205,00	187,53
1h30	206,76	200,25	183,72	182,08	195,25	200,64	188,07	187,01	189,29	179,62
2h	200,30	196,57	181,59	174,40	189,82	191,49	170,69	181,04	185,95	180,02
3h	195,80	191,53	176,38	174,00	191,83	187,21	166,69	164,88	188,31	168,95
4h	193,05	187,47	156,29	159,42	180,78	176,31	153,10	168,15	175,35	165,99
5h30	190,51	185,14	154,74	145,43	171,54	174,95	148,70	149,11	165,72	160,45
7h	184,44	177,20	150,49	137,94	170,34	166,78	141,11	136,79	160,42	158,28
24h	174,45	171,20	142,38	126,32	163,11	161,33	131,51	124,48	151,39	149,39

E appliqué	-600	-400	-200	-100	0	100	200	400	600	800
Temps	c (mg/l) et c ₀ =400 mg/l									
0	400,00	400,00	400,00	400,00	400,00	400,00	400,00	400,00	400,00	400,00
1 mn	391,92	390,88	390,56	395,44	393,37	390,51	393,74	388,32	388,46	389,94
10 mn	374,29	359,58	365,76	369,82	369,27	373,64	374,08	363,95	370,46	366,23
30 mn	369,07	358,93	354,82	359,31	356,88	357,10	364,76	355,29	360,64	360,43
1h	362,55	353,76	341,94	351,10	355,88	338,94	347,77	341,50	358,35	362,60
1h30	355,04	351,50	337,43	347,48	351,52	337,96	343,10	340,54	346,24	345,28
2h	350,80	337,30	324,87	331,06	343,15	328,88	336,77	321,62	329,55	327,69
3h	334,16	325,68	316,18	330,08	341,48	326,61	329,45	307,51	318,75	327,36
4h	329,26	324,39	305,23	313,66	329,76	319,80	306,79	291,48	319,08	314,59
5h30	326,00	319,55	298,15	306,76	320,39	307,80	296,80	291,16	312,21	310,24
7h	324,69	318,26	290,74	283,77	316,04	309,42	287,81	275,45	305,66	304,64
24h	319,47	312,45	280,76	269,32	307,33	303,91	270,49	261,02	294,21	293,77

Résultats obtenus lors des cinétiques d'adsorption du phénol sur le charbon actif électroactivé à différents potentiels durant 30 mn
(Valeurs de "n", la concentration du phénol adsorbé sur le charbon)

E appliqué	-600	-400	-200	-100	0	100	200	400	600	800
Temps	n (mg/g) et c ₀ =100 mg/l									
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 mn	2,62	3,36	3,60	2,74	1,59	3,20	2,13	4,05	2,74	2,54
10 mn	11,10	13,10	13,51	12,94	12,06	12,92	12,22	13,98	12,85	10,55
30 mn	15,35	14,02	15,26	15,08	14,14	13,11	16,66	14,52	16,24	15,94
1h	17,59	18,35	17,53	16,24	18,40	16,70	17,73	14,96	17,74	19,29
1h30	18,63	18,94	17,62	18,98	19,24	17,36	18,02	17,57	20,28	21,65
2h	20,23	21,98	21,42	21,06	21,11	20,47	22,91	19,20	21,35	21,56
3h	22,06	22,78	22,98	21,18	20,47	21,89	24,06	23,50	20,60	24,78
4h	22,70	23,42	22,04	25,05	24,16	25,59	27,79	22,62	24,73	25,65
5h30	25,02	25,04	29,67	30,84	25,91	25,98	29,00	27,65	27,79	29,03
7h	26,04	26,71	30,63	31,45	28,29	28,68	31,06	30,82	30,08	27,91
24h	27,83	28,84	32,98	33,70	30,01	30,46	33,72	34,14	32,24	30,47

E appliqué	-600	-400	-200	-100	0	100	200	400	600	800
Temps	n (mg/g) et c ₀ =250 mg/l									
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 mn	4,88	6,38	6,00	4,69	2,17	5,81	3,18	7,16	4,14	3,87
10 mn	16,39	17,57	21,29	22,95	17,07	18,21	20,80	24,88	19,01	22,17
30 mn	17,16	18,33	24,06	26,74	19,95	18,50	28,39	25,83	20,27	25,68
1h	21,47	21,46	27,65	28,76	25,94	23,54	30,25	26,59	22,38	31,00
1h30	21,47	24,65	32,80	33,63	27,11	24,48	30,73	31,25	29,99	34,83
2h	24,57	26,41	33,82	37,32	29,71	28,87	39,08	34,11	31,59	34,64
3h	26,71	28,81	36,30	37,51	28,75	30,91	40,98	41,79	30,47	39,90
4h	28,00	30,72	45,76	44,38	33,96	36,04	47,38	40,25	36,57	41,30
5h30	29,19	31,81	46,48	50,90	38,27	36,68	49,43	49,14	41,06	43,88
7h	31,99	35,48	48,44	54,36	38,83	40,45	52,94	54,83	43,51	44,88
24h	36,56	38,22	52,16	59,68	42,13	42,95	57,33	60,46	47,64	48,95

E appliqué	-600	-400	-200	-100	0	100	200	400	600	800
Temps	n (mg/g) et c ₀ =400 mg/l									
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1 mn	4,04	4,56	4,72	2,28	3,31	4,75	3,13	5,84	5,77	5,03
10 mn	12,82	15,17	17,07	15,04	15,32	13,15	12,92	17,98	14,73	16,84
30 mn	15,39	20,43	22,47	20,23	21,43	21,31	17,52	22,25	19,58	19,70
1h	18,59	22,95	28,77	24,24	21,92	30,19	25,83	28,99	20,70	18,64
1h30	22,22	24,05	30,95	25,99	24,03	30,66	28,09	29,46	26,57	27,03
2h	24,26	30,86	36,98	33,87	28,05	35,02	31,13	38,54	34,58	35,47
3h	32,17	36,39	41,11	34,34	28,84	36,10	34,61	45,25	39,71	35,63
4h	34,48	37,00	46,27	42,08	34,36	39,31	45,28	52,80	39,56	41,65
5h30	36,00	39,25	49,57	45,30	38,74	44,91	49,94	52,95	42,77	43,68
7h	36,60	39,85	53,00	55,92	40,75	44,16	54,10	60,21	45,79	46,26
24h	38,99	42,51	57,56	62,53	44,73	46,68	62,02	66,81	51,03	51,23

Résultats obtenus lors des cinétiques d'adsorption du phénol sur le charbon actif électroactivé à 300 mV durant différents temps
(Valeurs de "c", la concentration résiduelle du phénol en solution)

t_{activation}	5 mn	15 mn	30 mn	1h	1h30	2h
Temps	c (mg/l) et c₀=100 mg/l					
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
1 mn	93,80	94,00	94,53	93,75	94,16	94,95
10 mn	72,63	71,92	71,32	71,85	71,75	73,77
30 mn	70,82	67,45	65,50	70,75	68,97	71,57
1h	64,69	64,74	55,35	62,48	62,04	61,95
1h30	61,52	61,69	61,94	62,35	55,63	55,59
2h	58,49	58,07	48,17	54,60	48,83	50,91
3h	56,68	49,33	47,33	46,91	45,14	42,08
4h	52,61	46,29	44,29	42,52	44,49	41,63
5h30	51,52	43,18	38,67	36,70	36,72	38,12
7h	47,90	39,68	36,34	34,37	35,94	33,32
24h	44,55	35,47	28,13	27,91	28,30	26,69

t_{activation}	5 mn	15 mn	30 mn	1h	1h30	2h
Temps	c (mg/l) et c₀=250 mg/l					
0	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00
1 mn	241,11	237,62	238,78	239,39	239,15	240,80
10 mn	211,43	209,49	201,73	200,82	205,54	202,42
30 mn	206,00	196,88	186,80	185,89	186,70	187,03
1h	196,30	190,87	181,75	179,49	181,06	180,80
1h30	193,39	179,43	182,34	181,43	182,23	182,55
2h	191,65	177,49	167,21	169,61	166,30	169,69
3h	186,49	170,50	160,80	159,92	155,81	160,54
4h	173,99	161,97	150,33	152,16	150,56	144,56
5h30	161,58	154,60	148,39	138,01	142,79	140,86
7h	159,64	146,26	138,11	136,07	136,77	135,79
24h	151,69	142,96	125,31	124,44	126,67	122,35

t_{activation}	5 mn	15 mn	30 mn	1h	1h30	2h
Temps	c (mg/l) et c₀=400 mg/l					
0	400,00	400,00	400,00	400,00	400,00	400,00
1 mn	392,19	391,65	391,83	393,49	391,46	391,92
10 mn	379,28	377,08	363,38	366,68	365,88	365,62
30 mn	365,40	364,78	357,24	356,34	357,46	353,61
1h	357,33	357,66	345,60	341,48	344,19	351,01
1h30	341,83	353,45	351,74	326,62	339,98	332,18
2h	340,87	327,88	327,17	318,87	323,79	309,77
3h	338,28	323,35	309,39	298,84	304,69	309,12
4h	324,73	316,55	304,54	294,64	300,15	297,11
5h30	313,75	299,40	282,88	280,10	282,02	276,91
7h	300,84	289,37	277,71	273,31	276,19	268,21
24h	292,45	282,89	261,86	258,78	263,57	257,17

Résultats obtenus lors des cinétiques d'adsorption du phénol sur le charbon actif électroactivé à 300 mV durant différents temps
(Valeurs de "n", la concentration du phénol adsorbé sur le charbon)

t_{activation}	5 mn	15 mn	30 mn	1h	1h30	2h
Temps	n (mg/g) et c₀=100 mg/l					
0	0	0	0	0	0	0
1 mn	3,10	3,00	2,74	3,12	2,92	2,53
10 mn	13,64	14,00	14,29	14,03	14,08	13,07
30 mn	14,54	16,20	17,17	14,57	15,45	14,16
1h	17,53	17,53	22,13	18,62	18,84	18,86
1h30	19,07	19,00	18,94	18,68	21,95	21,94
2h	20,52	20,74	25,55	22,40	25,21	24,19
3h	21,38	24,90	25,95	26,06	26,97	28,39
4h	23,30	26,33	27,38	28,13	27,27	28,60
5h30	23,81	27,78	30,00	30,84	30,90	30,24
7h	25,48	29,40	31,08	31,91	31,26	32,46
24h	27,02	31,32	34,83	34,87	34,75	35,49

t_{activation}	5 mn	15 mn	30 mn	1h	1h30	2h
Temps	n (mg/g) et c₀=250 mg/l					
0	0	0	0	0	0	0
1 mn	4,45	6,19	5,61	5,30	5,42	4,60
10 mn	19,22	20,20	24,06	24,51	22,16	23,71
30 mn	21,91	26,42	31,43	31,88	31,46	31,31
1h	26,65	29,36	33,90	35,01	34,22	34,36
1h30	28,06	34,91	33,61	34,07	33,65	33,51
2h	28,90	35,84	40,88	39,74	41,30	39,68
3h	31,35	39,16	43,92	44,35	46,29	44,03
4h	37,23	43,18	48,85	48,00	48,76	51,56
5h30	43,02	46,62	49,76	54,61	52,38	53,28
7h	43,92	50,47	54,51	55,50	55,17	55,62
24h	47,56	51,98	60,37	60,82	59,79	61,77

t_{activation}	5 mn	15 mn	30 mn	1h	1h30	2h
Temps	n (mg/g) et c₀=400 mg/l					
0	0	0	0	0	0	0
1 mn	3,91	4,18	4,09	3,25	4,27	4,04
10 mn	10,34	11,43	18,25	16,61	17,01	17,14
30 mn	17,18	17,50	21,29	21,71	21,16	23,06
1h	21,13	20,98	26,98	28,98	27,65	24,33
1h30	28,64	23,02	24,00	36,18	29,69	33,46
2h	29,10	35,29	35,79	39,90	37,46	44,21
3h	30,33	37,45	44,25	49,42	46,55	44,52
4h	36,72	40,65	46,53	51,40	48,68	50,18
5h30	41,84	48,65	56,64	58,18	57,14	59,60
7h	47,80	53,29	59,03	61,32	59,83	63,62
24h	51,64	56,25	66,27	67,97	65,61	68,67

Détermination de "n" à partir de "c"

("c" : concentration résiduelle en solution, "n" concentration adsorbée)

Nous abordons dans cette partie la démonstration de la formule qui nous a permis de calculer "n" à partir de "c". La détermination de "c" s'est faite en effectuant des prélèvements dans la solution subissant l'adsorption. Ces prélèvements ont été analysés par spectroscopie en U.V. L'appareil en question mesure la densité optique (D.O). Une courbe d'étalonnage pré-établie permet de retrouver à partir de la valeur de la D.O. optique la concentration du phénol dans l'échantillon.

Nous aurions pu calculer "n", la concentration adsorbée, en effectuant un simple calcul qui suppose le volume constant. Or, il est clair qu'après chaque prélèvement, le volume de la solution diminue et des quantités de phénol sont extraites de cette solution, ce qui au bout du compte, pourrait fausser inutilement les résultats. Le résultat de la démonstration qui va suivre nous a justement permis de palier ce problème.

Supposons qu'au temps initial, le volume de la solution soit V_0 , sa concentration C_0 et le nombre de moles qu'elle contient N_0 . Au bout d'un temps t_1 , un prélèvement de volume v_1 est effectué, ce volume contient un nombre de moles de soluté n_1 mais sa concentration est identique à celle de la solution, soit C_1 . Et le volume restant est V_1 contenant N_1 moles de soluté, la concentration dans ce volume est C_1 .

En appelant $N_{ad(0-1)}$ le nombre de moles adsorbé entre $t=0$ et t_1 , nous pouvons écrire que :

$$\begin{aligned} N_{ad(0-1)} &= N_0 - [N_1 + n_1] \\ N_{ad(0-1)} &= C_0 V_0 - [C_1 V_1 + C_1 v_1] \\ N_{ad(0-1)} &= C_0 V_0 - C_1 [V_1 + v_1] \\ N_{ad(0-1)} &= C_0 V_0 - C_1 [V_0] \quad (\text{Car } V_0 = V_1 + v_1) \\ N_{ad(0-1)} &= [C_0 - C_1] V_0 \end{aligned}$$

Cette relation peut être généralisée, et dans le cas du passage de l'étape k à l'étape $(k+1)$ nous pouvons l'écrire comme suit :

$$N_{ad(k-(k+1))} = [C_k - C_{k+1}] V_k$$

Nous pouvons ainsi déduire le nombre de moles adsorbé entre $t=0$ et $t(k)$ en se basant sur la suite mathématique suivante :

$$\begin{cases} N_{ad(0-(k+1))} = N_{ad(0-k)} + [C_k - C_{k+1}] V_k \quad (\text{pour } k > 0) \\ N_{ad(0-1)} = [C_0 - C_1] V_0 \end{cases}$$