

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Génie de l'environnement

BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

THESE DE MAGISTER

Présentée à l'école Nationale Polytechnique d'Alger en vue de  
l'obtention du diplôme de **Magister en Génie de l'environnement**  
Option : **Génie de l'environnement**

Par : **Abdelkader MEKARZIA**

Ingénieur d'état en chimie industrielle, INHC.

DESS en traitement des eaux, Université de Limoges.

THEME

**Utilisation de charbon actif préparé à  
partir de marc de café dans le traitement  
et l'épuration des eaux.**

Soutenue publiquement le : 19 novembre 2000

Devant le jury :

M<sup>me</sup> N. BELHANECHÉ

M. A. NAMANE

M. K. BENRACHEDI

M<sup>me</sup> S. BOUCHTAOUI

M<sup>me</sup> D. DEMRI

M. T. AHMED ZAID

Maître de conférence ENP

Chargé de cours ENP

Chargé de cours U. Boumerdès

Chargée de cours ENP

Maître de conférence ENP

Maître de conférence ENP

Présidente.

Rapporteur.

Co. Rapporteur.

Examinatrice.

Examinatrice.

Examineur.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

A ma femme

qui a su chaque fois me pousser  
et sans laquelle je n'aurais  
sans doute jamais achevé  
ce travail tant de fois reporté.

A ma mère

A mes enfants

# Avant propos



Ce travail a été réalisé au laboratoire de traitement des eaux de la faculté des sciences de l'ingénieur à l'université de Boumerdès sous la direction de M<sup>r</sup> Khaled BENRACHEDI, Docteur en génie des Procédés de l'université de Toulouse.

Je tiens donc à exprimer tous mes remerciements à M<sup>r</sup> BENRACHEDI pour m'avoir confié la réalisation de ce travail et m'avoir fait bénéficier de son expérience.

Mes remerciements particuliers vont à M<sup>r</sup> Abdelkader NAMANE, chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté d'être le rapporteur de ce travail au sein de l'Ecole Nationale Polytechnique et dont les conseils éclairés m'ont permis de mener à bien la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier M<sup>me</sup> N. BELHANECHÉ, maître de conférence à l'ENP pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et pour les conseils dont j'ai bénéficié de sa part pendant la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier :

M<sup>me</sup> S. BOUCHTAOUI, chargée de cours.

M<sup>me</sup> D. DEMRI, maître de conférence.

M<sup>r</sup> T. AHMED-ZAÏD, maître de conférence.

Enseignants à l'Ecole Nationale Polytechnique, qui m'ont fait l'honneur d'être membres de ce jury.

Mes remerciements vont également à M<sup>lle</sup> ARRAR, et à M<sup>r</sup> KERBACHI pour leur aide et leur compréhension, à M<sup>r</sup> LOUNICI, à MAHFOUD et à tous ceux qui, au sein de l'Ecole Nationale Polytechnique, ont contribué de près ou de loin à la mise en forme de cette thèse.

Ma reconnaissance va également à M<sup>elle</sup> O. BENBELKACEM, M<sup>r</sup> R. ZELMATI, M<sup>r</sup> A.C. MAHAMAT anciens étudiants de l'Institut National des Industries Alimentaires et à tous ceux de mes collègues de l'université de Boumerdès qui ont pu contribuer à la réalisation de ce travail.

En enfin, last but not least, tous mes remerciements à M<sup>r</sup> Abderezak KACED pour la saisie de cette thèse.

## ABREVIATIONS ET SYMBOLES

- X : masse de substance adsorbée (mg).  
m : masse d'adsorbant (g).  
C<sub>0</sub> : concentration initiale (mg/l).  
C<sub>e</sub> : concentration à l'équilibre (mg/l).  
V : volume (l).  
B.E.T. : Brunauer-Emmet-Teller.  
S : surface spécifique.  
V<sub>m</sub> : volume de gaz formant une monocouche.  
σ<sub>m</sub> : surface occupée par une molécule de gaz.  
P : pression.  
p : porosité.  
ρ : masse volumique g/cm<sup>3</sup> ou kg/l.  
d : densité réelle.  
D<sub>a</sub> : densité apparente.  
A° : angstrom  
D.O. : densité optique.  
C.A.P. : charbon actif en poudre.  
C.A.G. : charbon actif en grains.  
C.A.V. : charbon actif de valorisation.  
C.A.C. : charbon actif du commerce.  
N : nombre d'Avogadro.

# SOMMAIRE

	Pages
<i>Résumé</i>	1
<i>Introduction</i>	2
<b><u>Partie théorique</u></b>	3
<b><i>Chapitre I : L'ADSORPTION</i></b>	4
1.1- Définitions	4
1.2- Les types d'adsorption	5
1.2.1- Adsorption physique	5
1.2.2- Adsorption chimique	6
1.2.3- Biosorption	6
1.3- Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	7
1.4- Les isothermes d'adsorption	8
1.4.1- Les isothermes de type I	10
1.4.2- Les isothermes de type II	10
1.4.3- Les isothermes de type III	10
1.4.4- Les isothermes de type IV	10
1.4.5- Les isothermes de type V	11
1.5- Les principales équations des isothermes d'adsorption	11
1.5.1- Isotherme d'adsorption de Langmuir	12
1.5.2- Isotherme d'adsorption de Freundlich (1909)	13
1.5.3- Isotherme de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) (1938)	13
1.6- Cinétique de l'adsorption en phase liquide	15
<b><i>Chapitre II : LE CHARBON ACTIF</i></b>	16
II.1- Introduction	16
II.2- Connaissance du charbon actif	16
II.2.1- Origine et fabrication	16
II.2.2- Structure physique	18
II.2.3- Caractéristiques physiques	21
II.2.4- Caractéristiques chimiques	28
II.3- Mise en œuvre du charbon actif	29
II.3.1- Charbon actif en poudre (C.A.P.)	30
II.3.2- Charbon actif en grains (C.A.G.)	30
II.3.3- Principales applications du charbon actif	31
<b><i>Chapitre III : DONNEES SUCCINCTES SUR LE CAFE</i></b>	32
III-1. Chimie du café	32
III-2. Consommation de café en Algérie	34
<b><u>Partie expérimentale</u></b>	35
<b><i>Chapitre IV : PREPARATION DE CHARBON ACTIF A PARTIR DE DECHET DE CAFE-BOISSON</i></b>	36
IV-1. Schéma global de préparation	36
IV-1-1. Préparation de la matière première	36
IV-1-2. Activation chimique	36
IV-1-3. Carbonisation	37
IV-1-4. Lavage	37
IV-1-5. Séchage	37
IV-2. Essais de préparation du charbon actif :	37

<b>Chapitre V : CARACTERISATION DU C.A.V. METHODES ET RESULTATS</b>	42
V-1. Densité	42
V-1-1. Densité réelle	42
V-1-2. Densité apparente	42
V-2. Taux d'humidité	43
V-3. Porosité	44
V-3-1. Examen au M.E.B.	44
V-3-2. Volume poreux et porosité	44
V-4. Analyse granulométrique	50
V-5. Mesure de la surface spécifique	52
V-6. Analyse spectrographique	58
V-7. Résultats d'analyse par fluorescence X	58
V-8. Analyse structurale par spectroscopie I.R	60
V-9. Etude physico-chimique	64
V-9-1. Etude des propriétés acido-basiques	64
V-9-2. Titration acidimétrique	66
V-9-3. Mesure du potentiel zêta	68
V-10. Tableau récapitulatif des caractéristiques du C.A.V.	71
<b>Chapitre VI : ETUDE DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DU CHARBON ACTIF DE VALORISATION VIS-A-VIS DES PHENOLS ET DES COLORANTS.</b>	72
VI-1. Préparation des essais	74
VI-1-1. Préparation des solutions	74
VI-1-2. Méthode de dosage	74
VI-1-3. Etablissement des courbes d'étalonnage	76
VI-2. Adsorption du phénol	80
VI-2-1. Essais d'adsorption	80
VI-2-2. Cinétique d'adsorption du phénol sur C.A.V. pour différentes concentrations initiales	80
VI-2-3. Isothermes d'adsorption	81
VI-2-4. Influence de la concentration initiale sur le taux d'adsorption du phénol sur CAV et CAC	87
VI-2-5. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du phénol sur CAV et CAC	87
VI-2-6. Influence de la température sur l'adsorption du phénol sur CAV et CAC	87
VI-3. Adsorption des colorants	92
VI-3.1. Cinétique d'adsorption des colorants sur C.A.V. pour différentes concentrations initiales	92
VI-3.2. Cinétique d'adsorption comparée des colorants sur C.A.V. et C.A.C.	92
VI-3.3. Influence de la température sur l'adsorption des colorants sur CAV et CAC	92
VI-3.4. Influence de la vitesse d'agitation	93
VI-3.5. Isothermes d'adsorption	93
<b>Conclusion</b>	99
<b>Bibliographie</b>	101
<b>Annexes</b>	105

**العنوان : إستعمال فحم منشط صُنع من ثقل القهوة في معالجة و تطهير المياه.**

**ملخص:**

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص التطهيرية في وسط مخلول مائي لثفل القهوة حول إلى فحم منشط بعد معالجته كيميائيا وحراريا سمحت لنا بتغيير تركيبه. لقد درسنا إمتزاز الفينول و بعض الملونات. النتائج المحصل عليها تبين أن ثقل القهوة المنشط يتمتع بخصائص تطهيرية معتبرة متماثلة مع تلك التي تتمتع بها الفحم المنشطة التجارية.

**الكلمات المفتاحية : ثقل القهوة، فحم منشط، إمتزاز، ملونات عضوية.**

**Title : Utilization of activated carbon made from coffee grounds in water and wastewater treatment.**

**ABSTRACT**

The aim of the present work consists on the study of the depolluting properties in aqueous media of activated carbon made from coffee grounds by means of thermal and chemical treatments.

In order to explore its practical applications, the adsorption of phenols in dyes from synthetic solutions onto activated carbon have been studied .

Results show that activated carbon prepared from coffee grounds presents adsorption characteristics similar to those of commercial activated carbons.

**Key words :** coffee grounds, activated carbon, adsorption, organic pollutants.

**Titre : Utilisation d'un charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux.**

**RESUME**

Le but du présent travail consiste à étudier les propriétés dépolluantes en milieu aqueux d'un charbon actif préparé à partir d'un déchet de marc de café, grâce à un traitement chimique et thermique.

Nous avons étudié les taux d'adsorption de différents phénols et de deux colorants, sur ce nouveau matériau activé, à partir de solutions synthétiques, en les comparant avec les taux d'adsorption sur du charbon commercial.

Les résultats expérimentaux montrent que les propriétés dépolluantes du charbon actif de café sont comparables à celles d'un charbon commercial.

**Mots clés :** déchet, café, charbon actif, adsorption, polluants organiques.

## INTRODUCTION :

La civilisation moderne a permis d'améliorer considérablement le niveau de vie de la majeure partie de la population mondiale. Elle s'est malheureusement accompagnée d'une course à la production et à la consommation de gadgets finalement inutiles, d'un gaspillage effréné des ressources et d'un déversement quotidien de quantités énormes de déchets qui encombrant les décharges publiques ou sauvages et qui, paradoxalement, pourraient devenir une source de richesse.

Il suffirait pour cela que les chercheurs étudient les possibilités de leur valorisation et surtout que les autorités publiques aient la volonté de mettre en application les découvertes les plus intéressantes.

En Algérie, comme dans de nombreux autres pays, d'importantes quantités d'un déchet riche en matière carbonée sont quotidiennement jetées à la décharge. C'est ce déchet, le marc de café, le résidu de la préparation de café-boisson, que nous avons entrepris de valoriser pour le transformer en un produit industriel susceptible d'être utilisé dans le traitement et l'épuration des eaux.

Ce travail débute par un ensemble d'essais de traitements physico-chimiques qui aboutissent à la transformation du déchet en un matériau doté de propriétés adsorptives.

Dans une seconde étape nous avons entrepris de déterminer les caractéristiques physiques et chimiques de notre produit.

Dans une troisième étape, nous avons effectué des essais d'adsorption pour vérifier les performances de notre charbon par comparaison avec un charbon actif commercial.

# ***PARTIE THEORIQUE***

# Chapitre I : L'ADSORPTION

## I.1- Définitions :

L'adsorption est la propriété qu'ont certains matériaux de fixer sur leur surface des substances moléculaires (sous forme gazeuse, liquide ou dissoute) ou des ions métalliques de manière plus ou moins réversible. Il y a un phénomène de diffusion de la phase mobile (mélange gazeux ou liquide contenant la substance destinée à s'adsorber) vers la phase stationnaire, c'est-à-dire le solide adsorbant (Chitour 1981, Voyutsky 1978).

Le solide qui est le siège de l'adsorption est appelé adsorbant, le composé liquide ou gazeux qui subit l'adsorption est appelé adsorbât.

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier, l'énergie de liaison est matérialisée par une chaleur d'adsorption propre au système considéré. (Chitour 1981).

Les procédés d'adsorption sont utilisés depuis deux siècles déjà pour la séparation des substances en phase liquide ou gazeuse. Récemment introduite dans le domaine de la purification des eaux, l'adsorption a pour rôle l'enlèvement des matières organiques et de certains métaux et la réduction de la turbidité en phase liquide (Edeline, 1992).

Outre les applications liées au traitement des eaux, les opérations d'adsorption sont aussi utilisées dans différents domaines, nous citerons comme exemple :

- La déshumidification de l'air et d'autres gaz.
- Le fractionnement des hydrocarbures gazeux.
- La décoloration des produits pétroliers..., etc.

## **1.2- Les types d'adsorption :**

La force d'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varie dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer ces adsorptions en trois types :

- L'adsorption physique ou physisorption.
- L'adsorption chimique ou chimisorption.
- La biosorption.

### **1.2.1- Adsorption physique :**

Appelée également physisorption, ce type d'adsorption est due aux liaisons de VAN DER WAALS, qui 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.

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus ou moins grandes, ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant. En règle générale, cette adsorption donne lieu à un équilibre rapide sauf dans le cas où le phénomène est limité par des étapes de diffusion dans les pores. (Edeline, 1992).

L'adsorption physique est complètement réversible, l'équilibre est établi très rapidement. La chaleur libérée (phénomène exothermique) est de l'ordre de 1 à 10 kcal/mole (Montgomery, 1985).

La chaleur libérée diffuse au travers de la particule poreuse puis dans la couche limite par conduction thermique (Kast et Otten, 1987). Cette phase exothermique est habituellement négligée, les concentrations de polluants adsorbables en phase gazeuse ou liquide étant généralement assez faibles mais on a signalé des phénomènes d'inflammation de matériaux adsorbants inflammables lorsque l'exothermicité est importante (Ladousse, 1989).

### **1.2.2- Adsorption chimique :**

C'est le résultat des liaisons chimiques entre le solide et la substance adsorbée, d'où son nom de chimisorption.

Les forces d'adhésion dans ce cas sont plus grandes que les 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 (Edeline, 1993).

Comme les réactions chimiques, la chimisorption nécessite une énergie d'activation, elle peut avoir lieu à une vitesse appréciable au-dessus d'une certaine température. C'est un phénomène spécifique qui dépend de l'affinité particulière entre un adsorbât et un adsorbant. La chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mole. (Edeline, 1993).

### **1.2.3- Biosorption :**

Dès 1970, différents auteurs ont montré que le charbon sert habituellement de support à une biomasse active (Bernhardt 1970, Weber 1970, Sontheimer 1978), laquelle biomasse permet à un filtre à charbon actif d'éliminer plus de matières organiques que le charbon actif seul. Topallian (1982) donne 50% de matières organiques éliminées par biosorption, Mac Carthy et al. (1979) a obtenu 70% de matières organiques adsorbées.

Différents auteurs pensent que la biosorption se passe en deux étapes : Stockage de substrat dans les pores de charbon actif et utilisation de ce substrat avec du substrat non adsorbé par les bactéries fixées sur le support. (Sontheimer 1976, Rice 1977).

Gaid (1981) et Marin (1982) ont même proposé un modèle mathématique prenant en compte toutes les interactions entre l'adsorbant, le substrat et les bactéries.

Bien entendu, le charbon actif n'est pas le seul adsorbant susceptible d'être utilisé en biosorption mais il semble être le plus intéressant à l'heure actuelle.

### **I.3- Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :**

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- *SURFACE SPECIFIQUE* : l'adsorption lui est proportionnelle.
- *pH* : une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre (Edeline, 1992).
- *POLARITE* : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon que l'un ou l'autre est le plus polaire. (Edeline, 1992).
- *TEMPERATURE* : l'adsorption est exothermique, les résultats sont meilleurs à froid. (Edeline, 1992).

La capacité d'adsorption augmente lorsque :

- La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- La concentration du soluté adsorbable augmente.
- Le poids moléculaire du soluté augmente.
- La solubilité du soluté diminue. (Edeline, 1992).

D'autre part,

Les particules ionisées sont plus difficilement adsorbées que les particules non ionisées.

La présence du groupement OH réduit l'adsorption des particules qui les portent.

Les substances volatiles sont plus difficilement adsorbées que les moins volatiles.

Les molécules présentes dans une phase mobile, gaz ou liquide, viennent se fixer sur la surface de tout corps solide. Au bout d'un certain temps, un équilibre finit par s'établir entre celles qui se fixent, et celles qui partent. Le taux de fixation de ces molécules dépend surtout de la température. (Edeline, 1992).

#### **I.4- Les isothermes d'adsorption :**

Une méthode relativement simple pour mettre en évidence ou comparer le pouvoir adsorbant d'un matériau vis-à-vis d'une substance consiste à établir l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire à obtenir la quantité adsorbée en fonction de la concentration (ou de la pression partielle) du polluant dans le fluide à traiter, la capacité d'adsorption étant fonction, comme on l'a vu, non seulement de la concentration mais également de la nature du polluant.

Dès 1940, Brunauer, Emmet & Teller ont proposé cinq types d'isothermes (fig. n°I-1) (Chitour, 1981).

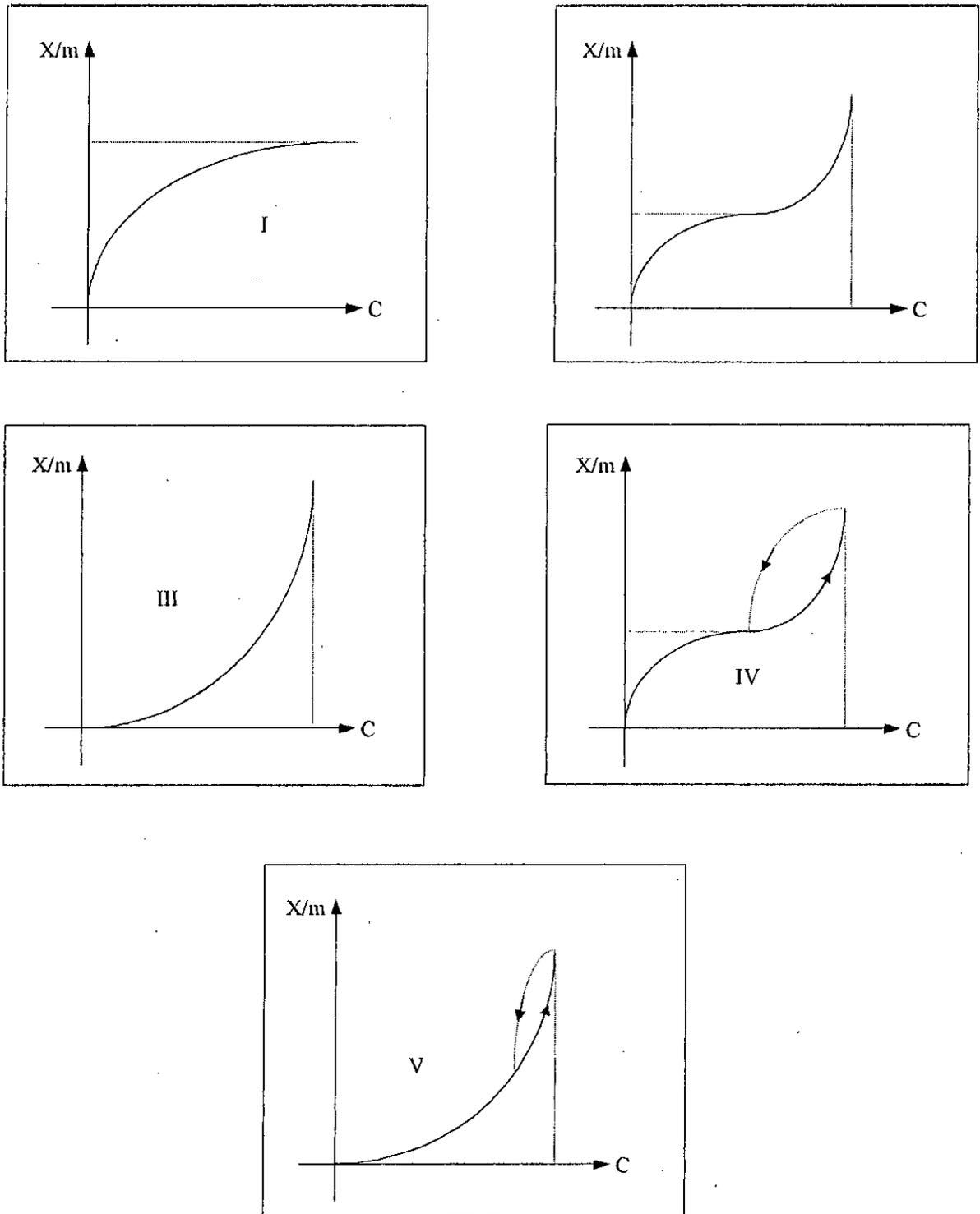


Fig. n°I-1 : Les isothermes d'adsorption de I à V.

### **I.4.1- Isotherme de type I :**

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à la formation d'une couche monomoléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètre inférieur à  $25 \text{ \AA}$ , puisque les diamètres des pores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule d'adsorbât (Chitour 1981).

### **I.4.2- Isotherme de type II :**

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, elle s'obtient dans le cas où les polycouches n'apparaissent que lorsque la surface est entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la polycouche peut alors se produire et le nombre de polycouches peut être important. Cette isotherme est obtenue pour les solides peu poreux ou ayant des pores de diamètre supérieur à  $200 \text{ \AA}$ .

### **I.4.3- Isotherme de type III :**

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche monomoléculaire, un tel comportement suggère que la surface n'est pas homogène et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

Les isothermes de type I, II et III sont réversibles, la désorption suit le même chemin que l'adsorption.

### **I.4.4- Isotherme de type IV :**

Elle est assez fréquente et s'obtient pour les solides poreux dont le diamètre de pores varie entre  $15$  et  $1000 \text{ \AA}$ .

Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée, quand la pression augmente il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur de couche à l'intérieur du pore pour former un ménisque. Lorsque les pores sont complètement remplis de liquide, l'adsorption se localise à la surface des grains, faible par rapport à la surface totale des pores, la quantité adsorbée ne varie alors plus beaucoup, d'où la présence d'un palier.

Lors de la désorption, on observe un phénomène appelé "hystérésis", la courbe de désorption ne coïncidant pas avec la courbe d'adsorption.

#### **I.4.5- Isotherme de type V :**

Cette isotherme donne aussi, comme l'isotherme de type IV, lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée.

C'est une isotherme très rare caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV.

### **I. 5- Les principales équations des isothermes d'adsorption :**

Une isotherme est obtenue à partir de résultats d'expérience effectuée à température constante.

On introduit des quantités connues d'adsorbant dans les volumes de fluide à traiter et au bout d'un temps de contact suffisant, on mesure la concentration résiduelle de polluant en solution.

La masse de polluant adsorbée sera égale à :

$$X = (C_0 - C_e) V \quad (1)$$

X : masse d'impureté adsorbée.

C<sub>0</sub> : concentration initiale en polluant dans la solution (mg/l).

C<sub>e</sub> : concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/l).

V : volume de solution (litres).

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de X/m en fonction de C<sub>e</sub>, m étant la masse d'adsorbant utilisé.

Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T).

### I. 5.1- Isotherme d'adsorption de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir (1916) repose sur les quatre hypothèses suivantes :

1. Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
2. Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule. Par conséquent, les différentes molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant formeront une seule couche.
3. Les différents sites ont la même affinité pour un type de soluté.
4. L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents, il n'y a donc pas d'interaction entre molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est la suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{a b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Où (a) et (b) sont des constantes :

- $a = q_m$  = capacité ultime.
- $b$  = indique l'affinité de l'adsorbât pour l'adsorbant.
- $1/b = kd$  = constante de dissociation de l'adsorbât.

En inversant cette équation on trouve :

$$\frac{m}{X} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a b C_e} \quad (3)$$

C'est à dire l'équation d'une droite d'ordonnée  $\frac{m}{X}$  et d'abscisse  $\frac{1}{C_e}$ .

L'équation de Langmuir n'est pas applicable dans une large gamme de concentrations. Baudu et al (1990) ont proposé une équation dérivée de la précédente, permettant de décrire l'adsorption dans un grand domaine de concentrations (de 1 à 1000 mg/l).

$$\frac{X}{m} = \frac{b q_m \times C_e^\alpha}{1 + b C_e^\beta} \text{ avec } \alpha \text{ et } \beta < 1. \quad (4)$$

avec  $q_m$  = capacité ultime.

$\alpha$  et  $\beta$  : coefficients dépendant de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbât.

### I. 5.2- Isotherme d'adsorption de Freundlich (1909) :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'hypothèse empirique suivante :

$$\frac{X}{m} = K C_e^{1/n} \quad (5)$$

Où K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et chaque température.

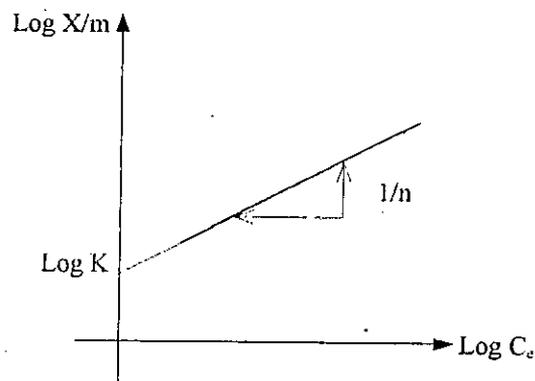
Sous sa forme logarithmique elle devient :

$$\log \frac{X}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

C'est à dire  $y = a + b x$ , équation d'une droite ayant pour ordonnée  $\log \frac{X}{m}$  et pour abscisse  $\log C_e$ .

L'ordonnée à l'origine est donc  $\log K$  et la pente

$$y' = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{1}{n}$$



$1/n$  est habituellement compris entre 0,3 et 0,5.

L'équation de Freundlich représente assez bien la physisorption et la chimisorption sur de nombreux solides, mais elle est considérée comme un cas particulier de l'équation de Langmuir.

### I. 5.3- Isotherme de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) (1938) :

Ce modèle admet la formation de plusieurs couches successives de molécules adsorbées et tient compte également du phénomène de saturation. Il fait intervenir la solubilité du soluté dans le solvant sous la forme de  $C_s$ , concentration de saturation.

Comme dans les modèles précédents, on admet que les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant et que chaque site est indépendant de ses voisins.

D'autre part, l'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules alors que l'énergie de condensation retient les suivantes.

Ce modèle a peu d'applications en phase aqueuse. Il est utilisé surtout pour l'adsorption des gaz sur un solide.

L'équation de l'isotherme de B.E.T. est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{A C X_0}{(C_s - C_v) \left[ 1 + (A - 1) \frac{C_v}{C_s} \right]} \quad (7)$$

$\left\{ \begin{array}{l} X_0 : \text{masse d'adsorbât sur la première couche.} \\ A : \text{constante.} \end{array} \right.$

Ou en termes de tension de vapeur :

$$V = \frac{V_m A P}{(P_0 - P) \left[ 1 + (A - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (8)$$

$\left\{ \begin{array}{l} V : \text{volume de gaz adsorbé sur le solide.} \\ P : \text{pression ambiante (pression d'équilibre).} \\ P_0 : \text{pression de vapeur saturante.} \\ A : \text{constante.} \end{array} \right.$

La théorie de B.E.T. a été critiquée par de nombreux chercheurs (Chitour, 1981), d'autant plus qu'elle n'est utilisée que dans un domaine étroit de pressions ( $0,05 < P/P_0 < 0,35$ ). Cependant, elle n'a pu être remplacée par de meilleures théories jusqu'à présent.

## **I. 6- Cinétique de l'adsorption en phase liquide :**

Le temps que met une substance pour se fixer sur un adsorbant présente une importance certaine, mais son étude (la cinétique d'adsorption) ne repose pas sur les lois classiques. Il y a globalement trois étapes.

- Diffusion de la substance à partir de la solution vers la surface de la particule d'adsorbant.
- Diffusion dans la couche limite.
- Adsorption proprement dite.

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs (surface spécifique, pH, température, polarité etc.).

L'adsorption en phase liquide se produit beaucoup plus lentement que celle des gaz ou des vapeurs sur un solide, on peut cependant remarquer que :

- Les facteurs qui permettent d'augmenter la vitesse de diffusion augmentent la vitesse d'adsorption. Par exemple si la viscosité de la solution diminue, la vitesse d'adsorption augmente. Cela peut être obtenu par une légère augmentation de température.
- Une élévation notable de la température entraîne habituellement une diminution du taux d'adsorption même si l'équilibre est atteint plus rapidement.

Nous étudierons l'influence de certains de ces facteurs sur la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis de substances témoins.

## **Chapitre II : LE CHARBON ACTIF**

### **II.1- Introduction :**

Parmi les procédés les plus utilisés en traitement des eaux, l'adsorption a pris ces dernières années une place de choix, à cause notamment de la détérioration de la qualité des eaux de surface et donc à la nécessité de recourir à des méthodes de traitement de plus en plus poussées.

L'adsorption est utilisée en traitement des eaux pour éliminer les substances humiques (principaux responsables de la coloration des eaux de surface), les goûts et les odeurs ainsi que bon nombre de substances toxiques non biodégradables.

En traitement des eaux on utilise surtout le charbon actif et son pouvoir adsorbant a été très étudié au cours de la période 1964-1982, ce qui a conduit à une meilleure connaissance du matériau et des conditions de son utilisation, bien que des zones d'ombre demeurent sur certains points, notamment pour ce qui est du phénomène de biosorption.

### **II.2- Connaissance du charbon actif :**

#### **II.2.1- Origine et fabrication :**

Les charbons actifs peuvent être préparés à partir d'un grand nombre de matières d'origine animale, végétale ou minérale, riches en matières carbonées, c'est le cas de la houille (combustible minéral contenant 90 à 95% de C) du coke, résidu de la distillation de la houille, du lignite (roche d'origine organique contenant environ 70% de C), de la lignine (constituant principal du bois et qui lui donne rigidité et solidité), de la tourbe (matière combustible issue de la décomposition partielle de végétaux et contenant environ 60% de C), du bois lui-même, des coques de fruits, des résidus de pétrole, etc...

La fabrication du charbon actif comprend en général 3 étapes :

- La déshydratation.
- La carbonisation.
- L'activation.

### **II.2.1.1- La déshydratation :**

Elle a pour but de diminuer l'humidité de la matière carbonée afin de faciliter les traitements ultérieurs. Elle se fait en général par chauffage entre 100 et 170°C.

### **II.2.1.2- La carbonisation :**

Elle consiste à décomposer thermiquement les matières volatiles, à des températures comprises entre 300 et 600°C : il y a expulsion de CO, de CO<sub>2</sub>, d'acides organiques, d'alcools et autres produits volatils, ce qui permet d'obtenir un carbone presque pur, contenant cependant des goudrons et des cendres (Desjardins 1992) et ayant une surface spécifique de l'ordre de 5m<sup>2</sup>/g.

### **II.2.1.3- L'activation :**

C'est l'étape-clé de la fabrication du charbon actif car c'est elle qui permet de développer le système poreux et donc d'augmenter la surface spécifique. Il y a deux méthodes principales : l'activation physique et l'activation chimique.

L'activation physique consiste à oxyder le charbon vers 900-1000°C, en présence de vapeur d'eau ou en mélange avec du CO<sub>2</sub> ou du O<sub>2</sub>. Cela permet d'obtenir une multiplication et un élargissement des pores grâce à la combustion des résidus goudronneux. La surface spécifique peut alors atteindre des valeurs comprises entre 600 et 2000 m<sup>2</sup>/g. Mais en pratique, on se limite à 800-1200 m<sup>2</sup>/g (Martin et Laffort 1991).

L'activation chimique se pratique directement sur la matière brute, c'est-à-dire que l'on procède au mélange de la matière première avec les agents déshydratants et/ou oxydants avant de carboniser à 500-600°C (Le Cloirec et Martin 1984), les réactifs les plus utilisés étant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> et KOH.

On constate que par cette méthode, la formation de goudrons est réduite au maximum.

On procède ensuite au lavage du produit pour éliminer l'excès d'agent activant et de cendres.

On peut schématiser les deux procédés de préparation du charbon actif dans le tableau suivant :

Tableau n°II-1 : Préparation de charbon actif (d'après Martin et Laffort 1991).

Procédé physique		Procédé chimique	
Opérations	Quantité (kg)	Opérations	Quantité (kg)
Matière première	1000	Matière première	1000
↓ Carbonisation 500-600°C (5-6 heures)		↓ Agents chimiques ZnCl <sub>2</sub> KOH H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
Matière carbonisée	250	↓ Carbonisation activation 400-600°C (1-3 heures)	
vapeur d'eau → +CO <sub>2</sub>		↓	
↓ Activation 800-1000°C (24-72 h)		Charbon actif	400
Charbon actif	100		

Il faut ensuite généralement procéder à des opérations de broyage, tamisage et conditionnement qui abaissent le rendement jusqu'à 5% pour le procédé physique et 25% pour le procédé chimique.

Il faut noter que chaque fabricant modifie à son gré les conditions opératoires pour obtenir des charbons à caractéristiques différentes.

### II.2.2- Structure physique :

D'après les études de Dubinin (1955,1966) et de Papirer (1981), l'unité de base du charbon actif se rapproche de celle du graphite et comporte des plans hexagonaux parallèles liés par des forces de Van der Waals (Walker 1982, Abram 1969). Dans cette structure et surtout aux arêtes des cristaux, on trouve habituellement des hétéroatomes principalement de l'oxygène (de l'ordre de 99%) mais aussi du calcium, du silicium, du magnésium, du soufre etc... (Gaïd 1981, 1982). La plupart des auteurs s'accordent à dire que la surface du charbon actif comporte différentes combinaisons C, H, O et principalement des radicaux carboxylique -COOH, hydroxyle -OH, lactone et

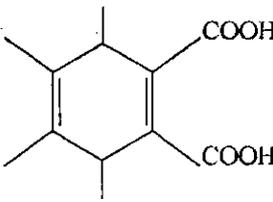
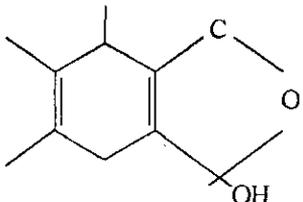
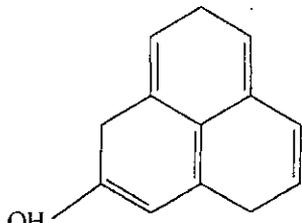
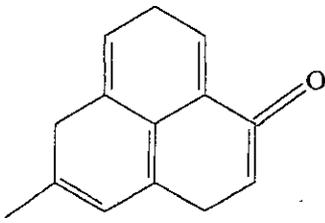
carbonyle (Boehm 1964,1966) c'est-à-dire des fonctions libérant du CO ou du CO<sub>2</sub> (Puri 1965, 1973, 1975).

BOEHM (1964, 1966) définit quatre groupes :

- Groupe I, fonctions acides relativement faibles (acides carboxyliques), le groupe a été identifié par la possibilité de former des esters hydrolysables ou un chlorure d'acide.
- Groupe II, serait constitué par les lactones (structures condensées entre un groupe hydroxyde et un groupe carboxylique).
- Groupe III, comprend les fonctions du type phénol (ou enol) qui donnent des éthers non hydrolysables ou des dérivés du trinitrofluorobenzène.
- Groupe IV, est le groupe carbonyle. Il est mis en évidence par des réactions de condensation avec l'aniline, le butyronitrile.

Le tableau n° II-2 regroupe les formules développées des quatres groupes de fonctions de surface proposés par BOEHM, (1966).

Tableau n°II-2 : Les fonctions de surface (d'après BOEHM 1966).

 <p>Fonction Carboxyle Forte G.I</p>	 <p>Fonction Lactone G.II</p>
 <p>Fonction Hydroxyle G.III</p>	 <p>Fonction Carbonyle G.IV</p>

Différentes méthodes d'identification ou de dosage des fonctions de surface d'un charbon actif ont été proposées et il est évident que le développement de nouvelles techniques d'analyse permettra rapidement d'en savoir plus sur la structure du matériau mais l'utilisateur du charbon actif peut sans grand problème se contenter de connaître des caractéristiques physiques comme la densité apparente, la surface spécifique, la porosité et la granulométrie en plus des indices reflétant les performances du produit vis à vis de certains polluants.

## II.2.3- Caractéristiques physiques :

### II.2.3.1- Granulométrie :

C'est la mesure de la dimension des grains de charbon. Il est évident que dans un même échantillon de charbon actif, les grains n'auront pas tous la même dimension.

Pour mesurer la granulométrie, on pèse une partie représentative (par exemple 50g) d'un échantillon préalablement séché pendant 4 heures à 120°C. On tamise ensuite sur un empilement de tamis normalisés en notant le poids de matériau qui traverse chaque tamis et qui est arrêté sur le tamis suivant. Ce poids est exprimé en pourcentage par rapport au poids de matériau utilisé pour l'analyse. On trace ensuite la courbe représentant ces pourcentages en fonction des ouvertures de maille de chaque tamis, on appellera taille effective la taille correspondant au pourcentage de 10 sur la courbe, (fig. n°II-1), c'est à dire la taille de particules pour laquelle 10% de l'échantillon se trouvent au dessous de cette dimension.

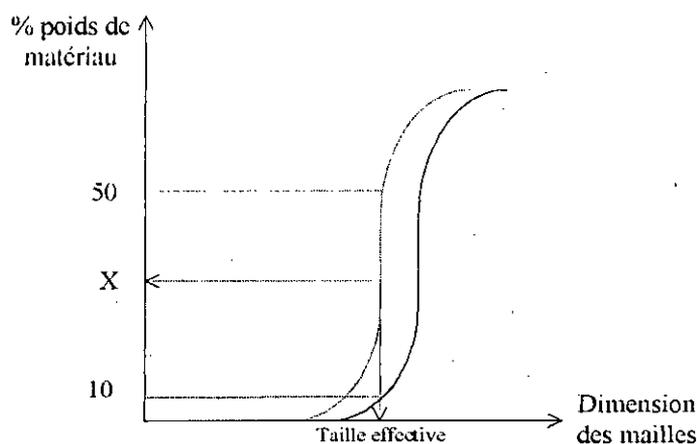


Fig. n° II-1 : Courbe de granulométrie (Fiessinger et Richard 1975).

### **II.2.3.2- Friabilité :**

$$\text{Friabilité} = \frac{10}{9}(x - 10) = \text{perte en \%}$$

Où x : pourcentage en poids du matériau.

Elle représente la perte de matériau après broyage. Elle est déterminée d'après la courbe granulométrique avant et après broyage (fig. II-1 ci-dessus).

Elle est généralement mesurée après 750 coups et 1500 coups de broyage et on considère que le charbon actif est de qualité médiocre quand sa friabilité dépasse les 15 % après 750 coups de broyage et 25% après 1500 coups, (Degremont 1989).

### **II.2.3.3- Coefficient d'uniformité :**

C'est le rapport entre la taille correspondant au pourcentage de 60 et celle correspondant au pourcentage de 10 (déterminés à partir de la courbe granulométrique). C'est un paramètre utilisé surtout pour les charbons en grains, (Fiessinger et Richard 1975).

$$\text{C.U.} = \frac{\text{taille de 60\%}}{\text{taille de 10\%}}$$

Lorsqu'on travaille avec du charbon actif en grains, il est préférable d'utiliser un charbon ayant un coefficient d'uniformité élevé, c'est à dire une granulométrie hétérogène. Plus le coefficient d'uniformité est élevé et plus les fronts d'adsorption se rapprocheront de leur allure théorique. On utilise habituellement des charbons ayant des coefficients d'uniformité de l'ordre de 1,6, (Degremont 1989).

### II.2.3.4- Surface spécifique :

La surface spécifique (ou encore aire massique) peut être définie comme étant la surface développée par l'unité de masse de solide. Plus un solide est poreux, plus sa surface spécifique est élevée. Elle est exprimée habituellement en  $m^2/g$ .

Les méthodes de mesure de la surface spécifique font appel à la notion de capacité de monocouche, c'est à dire le volume de gaz, nécessaire pour former une monocouche complète de molécules adsorbées, serrées les unes contre les autres en saturant la surface du solide. Ce volume est exprimé par  $V_m$  ( $cm^3/g$  de solide).

Si  $\sigma_m$  est la surface occupée par une molécule de gaz (exprimée en  $\text{Å}^2$  ou  $10^{-20} m^2$ ) alors  $S = \frac{6.022 \times 10^{23}}{22414} \times V_m \times \sigma_m$ ; surface spécifique en  $m^2/g$  (Chitour, 1981).

N.B:  $\frac{V_m (cm^3)}{22414 (cm^3)} =$  nombre de moles de gaz qui saturent 1 g d'adsorbant.

$\frac{V_m}{22414} \times 6.022 \times 10^{23} =$  Nombre de molécules réelles.

Les méthodes utilisées pour déterminer la surface spécifique font pour la plupart appel à l'équation de BET pour déterminer le volume  $V_m$ .

#### 1. La méthode BET :

L'équation de BET peut se mettre sous la forme :

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

En traçant  $\frac{P}{V (P_0 - P)}$  en fonction de  $P/P_0$ , on obtient une droite de pente  $\frac{K - 1}{V_m \cdot K}$  et d'ordonnée  $\frac{1}{V_m \cdot K}$ .

Cette méthode donne des résultats satisfaisant dans l'intervalle  $0.05 < P/P_0 < 0.35$ .

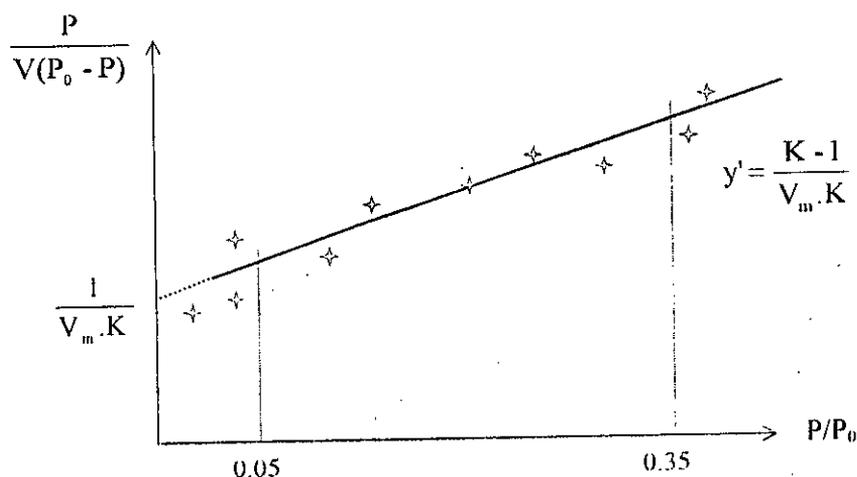


Fig. n° II-2 : Transformée linéaire BET.

## 2. La méthode du point unique :

Lorsqu'on fait des mesures expérimentales, il est important de choisir un gaz pour lequel  $K$  est très grand, cela permet d'obtenir des valeurs de  $P/P_0$  très faibles.

C'est le cas pour l'azote à basse température ; dans ce cas  $K \gg 1$  donc  $\frac{K-1}{K}$  et  $\frac{1}{V_m \cdot K}$  l'équation de B.E.T. devient.

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

C'est à dire l'équation d'une droite passant par l'origine : dans ce cas, un seul point devient suffisant pour obtenir  $V_m$ .

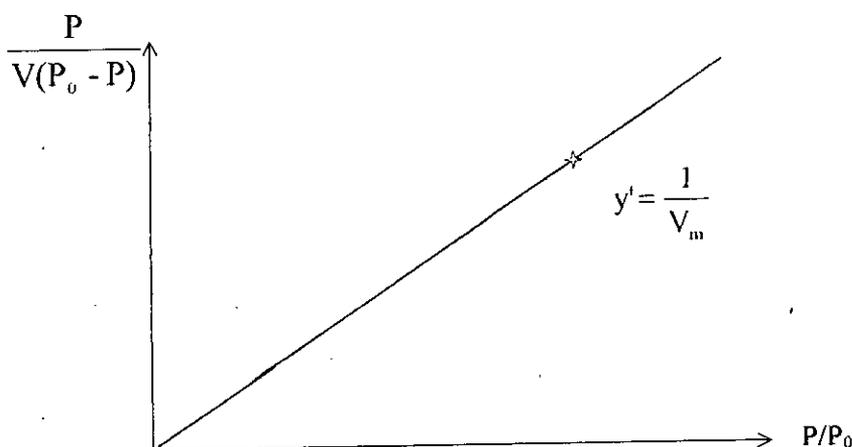


Fig. n° II-3 : Transformée BET à point unique.

Brunauer a montré que dans le cas de l'azote, il suffisait de mesurer un seul point ( $P/P_0=0.3$ ) pour obtenir une valeur de  $V_m$  très proche de celle obtenue par la méthode de B.E.T. complète (moins de 5% de différence).

N.B.: il existe également une méthode du point B valable pour les isothermes de type II et donnant moins de 12% d'écart par rapport aux valeurs réelles.

### **II.2.3.5- Porosité :**

Elle représente la fraction de volume vide d'un adsorbant. Elle est liée à la densité réelle et à la densité apparente par la relation :

$$p = 1 - \frac{d_a}{d} \quad (\text{Fiessinger et Richard 1975})$$

Où :

$p$  = porosité.

$d_a$  = densité apparente.

$d$  = densité réelle.

La densité apparente étant le poids d'adsorbant nécessaire pour remplir un filtre de volume déterminé tandis que la densité réelle est le rapport du poids d'adsorbant (matière solide) au volume occupé par la matière solide, en tenant donc compte du volume vide entre les particules et dans les pores.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la porosité d'un solide.

De plus, certaines d'entre elles permettent de déterminer la répartition des pores, chose relativement importante compte tenu du fait que souvent la surface "interne" (des pores) est supérieure à la surface "externe" des particules.

#### **II.2.3.5.1- Classification des pores :**

On distingue trois grandes classes de pores :

- Les macropores dont l'ouverture dépasse  $1000 \text{ \AA}$  et qui peuvent être considérés comme des crevasses ; la mesure de leur volume peut être faite par injection de mercure à pression croissante.
- Les micropores dont l'ouverture est beaucoup plus petite (entre  $15$  et  $100 \text{ \AA}$ ).
- Les mésopores, appelés également pores de transition (entre  $100$  et  $1000 \text{ \AA}$  d'ouverture).

Ce sont évidemment les micropores qui développent la plus grande surface active comme le montre Dubinin dans le tableau ci-après.

Tableau n°II-3 : répartition des pores (Dubinin 1966).

Type de pores	Diamètre (Å°)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Aire massique (m <sup>2</sup> /g)
Micropores	15-100	0,2-0,6	400-900
Mésopores	100-1000	0,02-0,1	20-70
Macropores	>1000	0,2-0,8	0,5-2

### II.2.3.5.2- Détermination de la porosité :

On utilise pour cela le porosimètre au mercure qui consiste en un récipient de volume V soigneusement étalonné dans lequel un système analogue à la presse hydraulique permet d'exercer des pressions élevées.

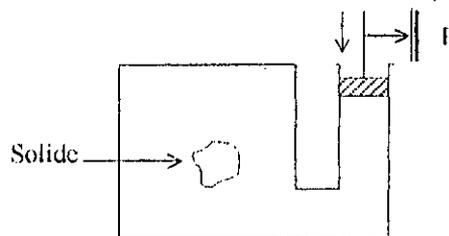


Fig. n° II-4 : Schémas de principe du porosimètre à mesure.

On place dans le récipient une quantité "m" de solide, on aspire l'air qui y est contenu et on y introduit de l'hélium, gaz considéré comme non adsorbable, (Chitour 1981).

On mesure le volume libre  $V_1$  égal à l'espace mort autour du solide augmenté de l'espace dans les pores eux-mêmes dans lesquels l'hélium pénètre. On pompe ensuite l'hélium et on le remplace par du mercure qui lui ne peut pénétrer dans les pores : soit  $V_2$  le volume de mercure nécessaire. La différence  $V_1 - V_2$  constitue le volume des pores dans le solide.

$$V_{\text{pores}} = V_1 - V_2$$

D'autre part si  $V$  = volume total du récipient, da la densité apparente du solide et d sa densité réelle.

$$da = \frac{m}{V - V_2}$$

$$\text{et } d = \frac{m}{V - V_1}$$

La porosité du solide p sera égale à :

$$p = 1 - \frac{da}{d} = \frac{V1 - V2}{V - V2} = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{apparent du solide}}}$$

La forme des pores est une caractéristique importante. Des pores coniques comme ceux du charbon minéral peuvent emprisonner des particules de différentes dimensions. Par contre, des pores tubulaires comme ceux du charbon de noix de coco ont tendance à se boucher à leur sommet, ce qui fait qu'ils demeurent inactifs sans être saturés.

Des pores trop petits ne peuvent donc jamais adsorber des molécules plus volumineuses qu'eux.

#### **II.2.3.6- Densité apparente :**

C'est un paramètre utilisé surtout pour les C.A. en grains. C'est le poids de charbon nécessaire pour remplir un filtre de volume donné (c'est donc le poids de charbon par unité de volume) exprimé en  $\text{kg/m}^3$  ou dans certains cas en  $\text{g/cm}^3$  l'AWWA (American Water Works Association) recommande l'utilisation de charbons ayant une densité apparente supérieure à  $350 \text{ kg/m}^3$ , (Fiessinger et Richard 1975).

Cette densité apparente détermine avant tout le montant de l'achat du charbon, généralement vendu au poids alors que le traiteur d'eau pense en termes de volumes à remplir. La densité détermine également l'expansion du lit de charbon pendant le lavage à l'eau. Il est préférable de choisir des charbons peu denses.

#### **II.2.3.7- Origine du charbon :**

La nature de la matière première influe sur les caractéristiques du produit. On remarque que les charbons d'origine minérale sont souvent lourds alors que les charbons à base de noix de coco sont toujours durs (Fiessinger et Richard 1975).

#### **II.2.3.8- Humidité et teneur en cendres :**

Ces deux paramètres sont également importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un charbon actif. A la livraison l'humidité doit être inférieure à 5% tandis que la teneur en cendres ne doit pas dépasser 10% sinon le pH risque d'atteindre des valeurs élevées et de causer la précipitation des

carbonates de l'eau sur le charbon, ce qui entraîne évidemment une baisse de capacité d'adsorption.

## **II.2.4- Caractéristiques chimiques :**

Elles reposent essentiellement sur la capacité d'adsorption d'un charbon actif vis à vis de substances données. Dans certains pays européens et notamment en France, on utilise l'indice FINAD, c'est-à-dire la somme des notes attribuées pour l'adsorption de cinq substances polluantes qui sont le Phénol (F), l'Iode (I), l'Indol (N), le phenazone (A) et les détergents (D). On se limite souvent aux indices FND.

### **II.2.4.1- Indice de Phénol :**

Il représente la quantité de phénol  $C_6H_5OH$  exprimée en mg, adsorbée sur 100g de charbon actif préalablement séché à  $105^\circ C$  et broyé à moins de 80 microns, (Fiessinger et Richard 1975).

On ajoute du phénol en excès à une masse donnée de charbon actif et après un temps suffisant pour atteindre l'équilibre, on filtre et on dose indirectement la quantité de phénol excédentaire (dans le filtrat) après l'avoir transformé en tribromophénol par addition de Brome moléculaire (voir annexe 2).

### **II.2.4.2- Indice d'iode :**

Pour les charbons actifs destinés à des applications en traitement des eaux, l'indice d'iode représente la quantité d'iode, exprimée en mg, adsorbée sur 100g de charbon préalablement séché à  $105^\circ C$  et passant entièrement au tamis de 0,08 mm, (Fiessinger et Richard 1975).

### **II.2.4.3- Capacité d'adsorption vis à vis du bleu de méthylène :**

On prend une masse déterminée de charbon actif broyé (généralement 1g). On la place dans un erlenmeyer et on y ajoute 100ml de bleu de méthylène. On agite ensuite pendant 30mn avant de procéder à la filtration sur papier-filtre, (Fiessinger et Richard 1975).

On détermine la densité optique du filtrat à la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Connaissant la D.O. initiale du bleu de méthylène on détermine la capacité d'adsorption en %.

$$C.A. = \frac{(D.O._{\text{initiale}} - D.O._{\text{finale}}) \times 100}{D.O._{\text{initiale}}}$$

### **II.3- Classification des charbons actifs :**

Compte tenu de l'usage qui en est fait, on peut dire qu'il y a 3 types de charbons actifs (Voyutsky 1978).

- |                        |  |
|------------------------|--|
| - Charbon décolorant : | - Décoloration et raffinage des sucres.          |
|                        | - Décoloration des huiles et graisses végétales. |
| - Charbon adsorbant :  | - Purification de l'eau.                         |
|                        | - Désodorisation, récupération de solvant.       |
|                        | - Protection contre les gaz et vapeurs toxiques. |
| - Charbon médicinal :  | - Elimination des bactéries.                     |

Le charbon actif est utilisé sous deux formes principales : charbon actif en poudre et charbon actif en grains.

#### **II.3.1- Charbon actif en poudre (C.A.P.) :**

Il se présente sous la forme de particules de quelques dizaines de microns de diamètre et peut être utilisé ainsi aussi bien en traitement des eaux qu'en épuration des eaux résiduaires, en combinaison avec les traitements de clarification. La poudre de charbon est en général utilisée comme un réactif pulvérulent ordinaire pour donner des suspensions aqueuses peu concentrées.

On l'utilise habituellement en continu avec un réactif de coagulation-floculation, ce qui permet son insération dans les floes et son élimination avec eux (Degremont 1989) le charbon actif en poudre est particulièrement efficace pour éliminer les substances organiques responsables des goûts et des odeurs.

Les principaux inconvénients de l'utilisation du CAP sont l'impossibilité de le régénérer et la nécessité d'employer un excès de charbon pour éliminer les traces de micropolluants. Les avantages sont de taille : flexibilité du procédé qui peut faire face aux pollutions accidentelles, possibilité de couplage avec la décantation qui en est ainsi favorisée, investissement faible etc...

### **II.3.2- Charbon actif en grains (C.A.G.) :**

Le charbon actif en grains de 0,5 à 6mm de diamètre est utilisé sous forme de lit filtrant ; l'eau à traiter le traverse en continu et est progressivement débarrassée des matières polluantes au fur et à mesure qu'elle rencontre des fractions de CAG de moins en moins saturées, donc de plus en plus actives (Degrémont 1989).

Le charbon actif en grains est préparé de la même manière que le CAP c'est à dire par déshydratation, carbonisation et activation mais il faut quelquefois y ajouter des opérations complémentaires (agglomération et/ou imprégnation).

L'agglomération est nécessaire lorsque la matière première n'est pas suffisamment résistante pour donner directement des granulés ayant les caractéristiques désirées ; elle consiste à mélanger la matière première avec un liant puis à mettre en forme le mélange obtenu avant de le soumettre à la carbonisation puis à l'activation. Cette opération est en particulier nécessaire pour la tourbe et le charbon minéral (Martin et Laffort 1991).

L'imprégnation intervient après l'activation et consiste à déposer sur le charbon des composés organiques et/ou minéraux de façon à pouvoir combiner physisorption et chimisorption et rendre le charbon actif plus sélectif ou plus efficace vis à vis d'une famille de polluants particulière (Martin et Laffort 1991).

Par rapport au CAP, le charbon actif en grains est plus coûteux mais il a l'avantage de pouvoir être régénéré après saturation.

La régénération est nécessaire quand les pores du charbon actif sont saturés. Elle peut se faire selon trois procédés : thermique, chimique ou biologique.

La régénération thermique consiste à porter le matériau à une température de l'ordre de 1000°C sous atmosphère inerte pour volatiliser les polluants adsorbés.

La régénération chimique consiste à laver le charbon saturé avec des réactifs chimiques appropriés, en fonction de la nature des polluants adsorbés. Elle peut consister en un simple lavage avec de l'eau, un acide, une base, un solvant organique ou un réactif d'oxydoréduction.

La régénération biologique n'est possible que pour des charbons saturés par des molécules biodégradables et nécessite habituellement un ensemencement des colonnes (Fiessinger, 1979).

### **II.3.3- Principales applications du charbon actif :**

Le charbon actif est principalement utilisé pour éliminer les matières organiques qui peuvent être présentes dans l'eau et qui peuvent donner lieu à des goûts ou des odeurs désagréables, ou une coloration gênante. Il est également utilisé pour éliminer le chlore libre résiduel (déchloration) lorsque la présence de ce dernier est incompatible avec une utilisation donnée de l'eau.

Il peut être également utilisé pour retenir certains ions métalliques à l'état de traces (Montiel, 1976).

En traitement des eaux résiduaires, le charbon actif peut être utilisé lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des substances organiques toxiques pour les micro-organismes intervenant dans le traitement biologique. L'utilisation du charbon actif en amont du décanteur primaire permet généralement de débarrasser l'effluent des éléments toxiques (Degrémont, 1989).

## **Chapitre III : DONNEES** **SUCCINCTES SUR LE CAFE**

### **III-1. Chimie du café :**

Le café est une plante tropicale produite essentiellement en Amérique du sud (Brésil, Colombie) aux Antilles et en Afrique (Cote d'Ivoire, Angola, etc...) et dont la consommation est devenue pratiquement universelle.

Le café n'est consommé que torréfié, c'est-à-dire grillé. Au cours de la torréfaction, les caractères organoleptiques varient notablement mais la teneur en protéines et en matières grasses reste pratiquement constante alors que la teneur en sucre et en acide chlorogénique diminue fortement.

Tableau n° III-1 : composition moyenne du café en % massique  
(d'après Winnacker et Kuchler 1979)

<i>Constituant</i>	<i>%</i>
Eau	9 à 12
Extrait à l'éther	10 à 14
Protides	10 à 15
Caféine	0,9 à 2
Saccharose	6 à 12
Dextrines	0,8
Acide chlorogénique	5 à 7
Fibres brutes	20 à 30
Pentosanes	4 à 6
Cendres	2 à 5

Quand on soumet du café à l'action de la chaleur, il se produit différentes transformations au fur et à mesure que la température augmente :

- Evaporation des produits les plus volatils : eau et petite quantité de composés présentant une tension de vapeur notable.
- Décomposition pyrogénée : le café brunit en émettant des fumées d'odeur caractéristique. C'est le phénomène de "grillage" ou de "torréfaction".
- Si l'opération a lieu en présence d'air, on arrive facilement à l'inflammation des gaz combustibles.
- Le charbon brûle en rougeoyant, c'est l'ignition. Les gaz dégagés sont invisibles. Ce sont surtout (CO et CO<sub>2</sub>).

Le chauffage se poursuivant en présence d'air, des réactions d'oxydation se déroulent : les sulfures sont transformés en sulfates, les cations qui appartenaient aux acides organiques passent à l'état de carbonates, etc...

Si la température s'élève suffisamment, les phénomènes de calcination continuent : les carbonates alcalino-terreux se scindent en oxydes et anhydride carbonique, et les phosphates se transforment en pyrophosphates.

D'après Spencer (Winston et al. 1945), les cendres de quelques variétés de café contiennent les composés suivants :

Tableau n° III-2 : Composition des cendres de café (en g. pour 100g de cendres).

Variété	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
Moka	39,84	0,48	7,18	10,68	0,89	12,93	4,43	0,88	1,25
Java	62,68	-	4,48	11,35	1,16	14,09	4,10	0,91	0,73
Rio	63,60	0,17	4,49	10,60	1,77	11,53	4,88	0,69	0,48

De plus, Winston mentionne les teneurs suivantes en oligo-éléments, d'après divers auteurs. (Winston et al., 1945).

Tableau n° III-3 : Teneurs du café en oligo-éléments (en %).

Eléments	Fer	Aluminium	Cuivre	Bore
Teneur %	0,007	0,005	0,001	Traces

D'autres auteurs (notamment L. Thiellement et D. Florentin 1937) ont dosé divers éléments dans le café-boisson préparé à partir d'une concentration définie de café torréfié. Ces résultats figurent dans le tableau suivant :

Tableau n° III-4 : Matières minérales contenues dans les solutions de café d'après Thiellement et al. (1937) en %.

Composé	Café de Sao-Paulo (Brésil)	Café Robusta (Madagascar)
Phosphates, en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,237	0,293
Sulfates en SO <sub>3</sub>	0,109	0,078
Calcium en CaO	0,176	0,066
Magnésium en MgO	0,205	0,228
Potassium en K <sub>2</sub> O	2,000	2,200
Sodium en Na <sub>2</sub> O	0,276	0,921

### III-2. Consommation de café en Algérie :

L'Algérie n'étant pas producteur, la consommation est considérée comme étant égale à l'importation d'autant plus que l'on ne signale pas d'excédents (quantité importées non consommées).

Tableau n° III-5 : Importation de café de 1992 à 1998 (source ONS Algérie décembre 1999).

Année	Quantité (tonnes)	Valeur (millions de DA)
1992	51 533,8	1 222,1
1993	88 203,2	2 468,5
1994	104 309,8	10 876,1
1995	142 993,3	8 412,2
1996	73 462,4	7 468,4
1997	87 649,3	6 805,1
1998	84 370,2	9 436,9

D'autre part, selon une enquête effectuée par l'ONS en 1988 la consommation moyenne est de l'ordre de 2.75 Kg/habitant/an.

# *PARTIE EXPERIMENTALE*

## **Chapitre IV : PREPARATION DE CHARBON ACTIF A PARTIR DE DECHET DE CAFE-BOISSON**

### **IV-1. Schéma global de préparation :**

Le procédé de préparation du charbon actif retenu dans la présente étude, sur la base des données bibliographiques (Le Cloirec et Martin, 1984 ; Martin et Laffort, 1991) consiste en un traitement physico-chimique qui aboutit à la transformation du marc de café (d'origine domestique) en un charbon actif comparable aux charbons commerciaux.

Il va sans dire que le choix du procédé a été largement guidé par des contraintes techniques.

Le schéma global du procédé est le suivant :

### **IV-1-1. Préparation de la matière première :**

Lavage : le marc de café est lavé à l'eau de robinet chaude afin d'éliminer les poussières et impuretés diverses ainsi que les substances hydrosolubles, lorsque l'eau de lavage devient claire, on procède au rinçage à l'eau distillée.

Séchage : le marc de café propre est séché à 40-50°C pendant environ 1h.

### **IV-1-2. Activation chimique :**

La matière première est ensuite mélangée avec des agents activants appropriés selon différentes proportions.

Nous avons choisi l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  et le Chlorure de Zinc  $ZnCl_2$  en raison de leur disponibilité et de leur caractère déshydratant prononcé.

Le mélange déchet de café-agent activant est introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant, dans lequel on laisse bouillir jusqu'à obtention d'un état pâteux.

### **IV-1-3. Carbonisation :**

Le mélange précédent est ensuite carbonisé à température élevée (entre 500 et 700°C) dans un four à moufle pendant une durée déterminée. A ce stade, il se produit une modification de la structure du matériau, grâce à des réactions chimiques multiples et complexes que nous avons déjà évoquées dans le chapitre II et qui aboutissent à la formation d'un charbon presque pur, mélangé cependant avec les résidus d'agents activants.

### **IV-1-4. Lavage :**

Après refroidissement le charbon obtenu est lavé avec de l'eau distillée (ou de préférence avec de l'acide chlorhydrique dilué) afin d'éliminer l'excès d'agent activant et la fraction soluble des cendres.

### **IV-1-5. Séchage :**

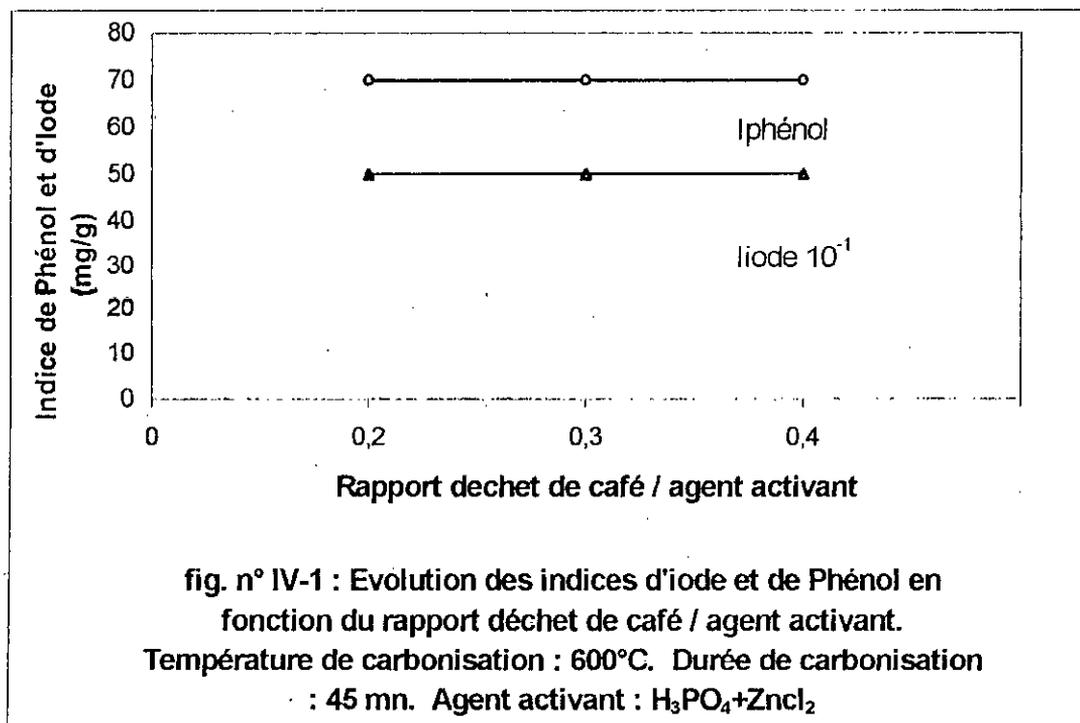
Le charbon actif est ensuite séché à 40°- 50°C pendant 2h puis broyé à environ 50 µm avant d'être utilisé pour les différents tests.

## **IV-2. Essais de préparation du charbon actif :**

Nous avons effectué un certain nombre d'essais de fabrication de charbon actif en faisant varier la durée de carbonisation, la température de carbonisation et le rapport déchet de café / agents activants. Pour chaque échantillon nous avons déterminé l'indice de phénol, l'indice d'iode et le taux de cendres et ce afin de déterminer les conditions optimales de fabrication.

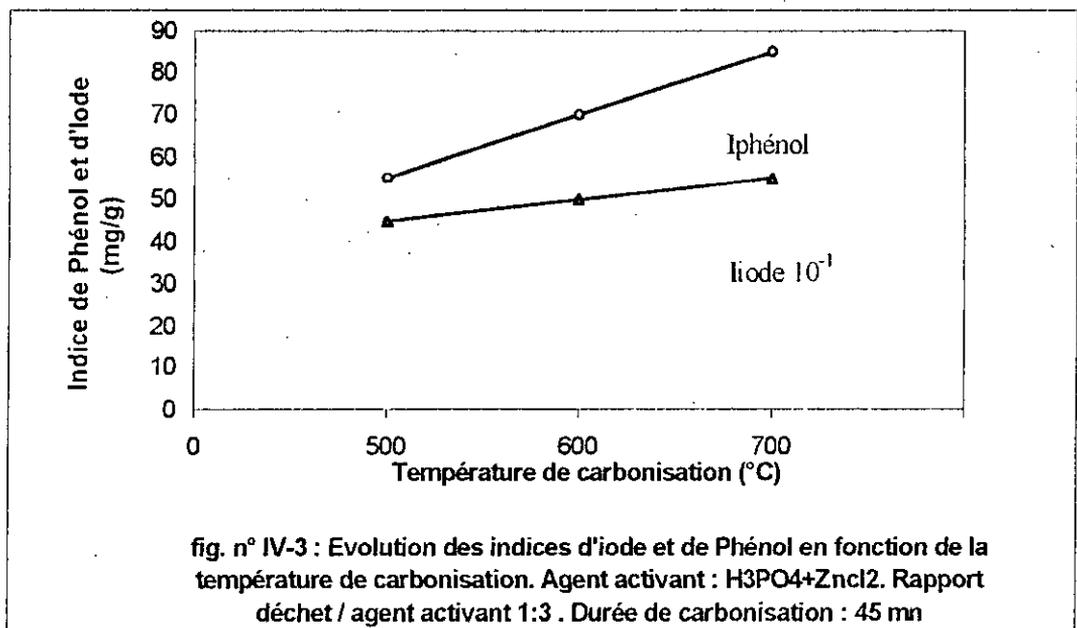
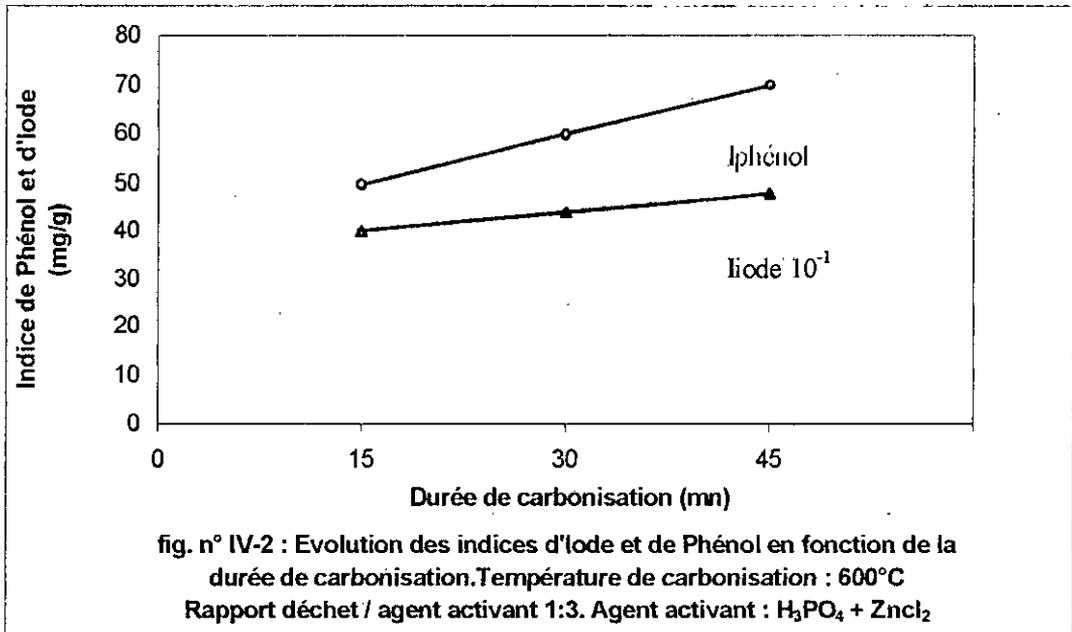
N.B. : nous avons également effectué des essais de décoloration d'une solution de bleu de méthylène à 10 mg/l en utilisant les différents échantillons de charbon actif. Dans tous les cas, nous avons obtenu une décoloration supérieure 90%.

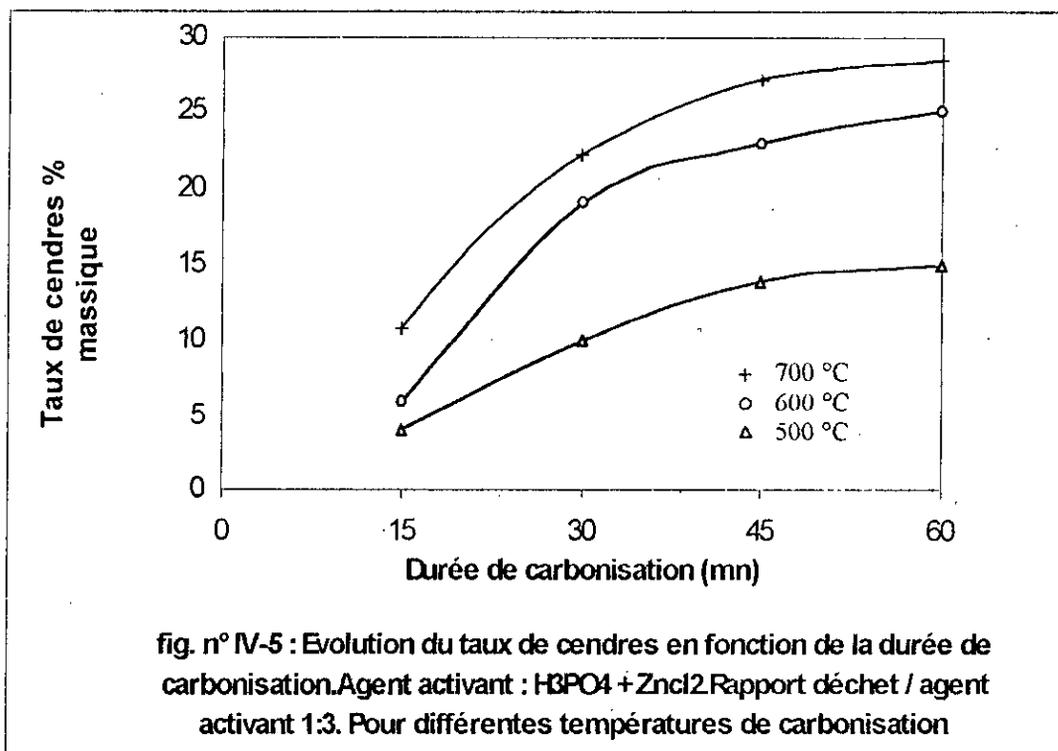
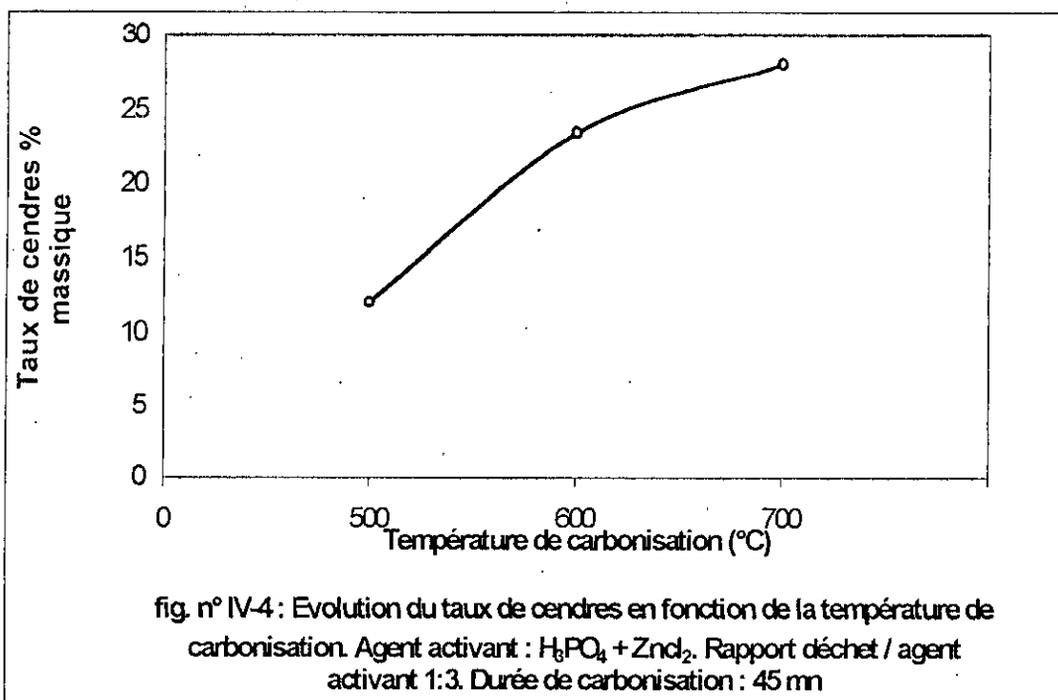
Les résultats expérimentaux montrent que la variation du rapport quantité de déchet de café / quantité d'agent activant dans les limites choisies influe très peu sur les indices d'iode et de phénol (fig. IV.1). Toutefois, pour les faibles rapports ( $\leq 0.2$ ) le mélange reste hétérogène après ébullition ce qui constitue une raison supplémentaire de choisir un rapport élevé, outre les raisons économiques et techniques (traitement ultérieur du charbon) cela nous a amené à choisir un rapport déchet / agent activant proche de 0,33.



L'augmentation de la durée de carbonisation entraîne une augmentation des indices de Phénol et d'iode (fig. IV.2) mais comme nous le verrons, le taux de cendres va également augmenter (fig. IV.5).

L'augmentation de la température de carbonisation entraîne également une augmentation des indices d'iode et de phénol (fig. IV.3) et du taux de cendres (fig. IV.4).





Compte tenu des résultats des essais de fabrication nous avons choisi : les conditions de préparation suivantes , que nous adopterons pour la suite de notre étude :

Température de carbonisation : 600 °C.

Durée de carbonisation : 45 mn.

Rapport déchet de café / agents activants 1:3.

Le mélange d'agents activants étant un mélange équimolaire  $H_3PO_4$  3N et  $ZnCl_2$  3N.

Le charbon préparé selon la méthode d'activation chimique dans les conditions précitées a les caractéristiques suivantes :

Indice d'iode (mg/g)----- 440.

Indice de phénol (mg/g) ----- 65.

Adsorption du bleu de méthylène (%) ----- 99.

Taux de cendres (%) ----- 22.

N.B. : le taux de cendres peut être considérablement diminué lorsqu'on procède à un lavage à l'acide chlorhydrique dilué (jusqu'à une valeur inférieure à 7%) mais il va sans dire que les coûts de fabrication seront plus élevés.

Nous avons ensuite entrepris de déterminer les principales caractéristiques de notre produit (que nous appellerons CAV charbon actif de valorisation ) en le comparant chaque fois que possible avec du charbon actif de commerce (CAC).

# **Chapitre V : CARACTERISATION** **DU CHARBON ACTIF DE** **VALORISATION.** **METHODE ET RESULTATS.**

## **V-1. Densité :**

### **V-1-1. Densité réelle :**

On la définit comme étant le rapport de la masse de l'échantillon au volume réel de la matière solide (sans le volume du vide poreux).

Elle est déterminée par pycnométrie, en utilisant un liquide qui permet de bien mouiller toute la surface de charbon actif, (Degremont 1989).

Nous avons utilisé, le méthanol, composé organique de faible poids moléculaire, et en principe capable de pénétrer dans tous les pores, y compris les plus petits.

Nous remplissons notre flacon la première fois avec du méthanol seul (masse  $m_1$ ), la deuxième fois avec de charbon actif ( $m_{ca}$ ) et du méthanol ( $m_2$ ) jusqu'au même volume ; la différence ( $m_1 - m_2$ ) divisée par la masse volumique du méthanol nous donnera le volume réel occupé par la matière solide. La densité sera donc égale à :

$$dr = \frac{m_{ca}}{m_1 - m_2} \times \rho_{\text{méthanol}}$$

$$\rho_{\text{méthanol}} = 0,792 \text{ g/cm}^3.$$

$m_{ca}$ ,  $m_1$  et  $m_2$  : exprimée en grammes.

N.B.: l'échantillon est préalablement séché à 105°C pendant une heure.

### **V-1-2. Densité apparente :**

On définit la densité apparente comme étant le rapport  $m/V_t$ ,  $m$  étant la masse du matériau,  $V_t$  le volume total ( $V_t =$  volume total de la matière + volume des pores), (Fiessinger et Richard).

### **Mode opératoire :**

On met dans une éprouvette préalablement lavée et séchée, une quantité de charbon actif correspondant à un volume  $V_t$  (soit  $V_t = 2\text{ml}$ ). On tasse bien les grains.

La tare et la masse totale permettant de déterminer la masse de l'échantillon correspondant au volume qu'il occupe :  $d_a = \frac{m}{V_t}$

$d_a$  : densité apparente du charbon actif [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].

$m$  : masse de l'échantillon correspondant au volume [g].

$V_t$  : volume qu'occupe le charbon (2 ml).

### **Résultats :**

Les analyses effectuées donnent les résultats suivants :

#### **Densité réelle :**

$d_R = 1,558$  pour le CAV et 1,475 pour le CAC.

#### **Densité apparente :**

$d_a = 0,715$  pour le CAV et 0,732 pour le CAC, les valeurs sont très proches.

## **V-2. Taux d'humidité :**

### **Mode opératoire :**

On pèse 5g de charbon actif, on l'introduit dans un creuset, soit ( $m_1$ ) la masse de charbon actif mis dans le creuset, on place l'échantillon dans une étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. On pèse de nouveau l'échantillon, soit ( $m_2$ ) la masse du charbon actif sans le creuset. ( Ce dernier ayant été préalablement pesé).

Le taux d'humidité est donné par la relation :

$$H = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad [\%]$$

Les résultats obtenus sont les suivants :

CAV ----- 6,54%.

CAC ----- 6,24 %.

### **V-3. Porosité :**

Pour étudier la porosité du charbon actif de valorisation, nous utilisons dans une première étape le microscope électronique à balayage pour voir la forme des pores et leur diamètre.

Dans la deuxième étape nous déterminerons le volume poreux (volume global des pores) par immersion dans différents liquides à pouvoir mouillant élevé (tétrachlorure de carbone, méthanol et benzène). Nous n'avons pu réaliser d'expérience avec un porosimètre au mercure.

#### **V-3-1. Microscope électronique à balayage (M.E.B.) :**

L'examen de la forme des pores des échantillons est réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (M.E.B.). Les analyses ont été effectuées au centre de recherche - développement (C.R.D.) de Boumerdès.

Les résultats sont reportés sur les figures n° V1, V2, V3 et V4.

#### **V-3-2. Volume poreux et porosité :**

La porosité est définie comme étant le rapport du volume de vide sur le volume total de l'adsorbant.

Dans une éprouvette de 5ml, on met 2ml de charbon actif (masse  $m_1$ ). On ajoute le liquide (méthanol,  $CCl_4$  ou Benzène) jusqu'à un volume total de 4ml (masse totale  $m_2$ ). La différence  $m_2 - m_1$  (en grammes) donne la masse réelle du liquide ajouté à l'éprouvette ; le volume réel de liquide sera donc :

$$\left[ \frac{(m_2 - m_1)}{\rho_{\text{liquide}}} \right]$$

Si  $V_2 = 2\text{ml}$  est le volume apparent du liquide, la différence  $\left[ \frac{(m_2 - m_1)}{\rho_{\text{liquide}}} - V_2 \right]$  donne le volume du liquide qui remplit les pores de l'adsorbant (volume des pores de l'adsorbant), c'est à dire le volume poreux.

Et la porosité sera donc :

$$\varepsilon = \frac{\left[ \frac{(m_2 - m_1)}{\rho_{\text{liquide}}} - V_2 \right]}{V_1}$$

avec  $V_1 =$  volume du charbon actif = 2ml.

Les résultats sont portés sur les tableaux suivants :

Tableau n° V-1 : Volume poreux et porosité du charbon (C.A.V.)

<b>Liquide d'immersion</b>	<b>Volume global des pores (volume poreux cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Porosité</b>
Méthanol	1,017	0,508
Benzène	0,921	0,460
Tétrachlorure de carbone	0,899	0,449

Tableau n° V-2 : Volume poreux et porosité du charbon (C.A.C.) accessibles aux différents liquides.

<b>Liquide d'immersion</b>	<b>Volume global des pores (volume poreux cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Porosité</b>
Méthanol	1,334	0,667
Benzène	1,276	0,638
Tétrachlorure de carbone	1,250	0,625

Ces résultats nous montrent que le volume poreux total du (C.A.C.) est légèrement plus grand que celui du (C.A.V.). La porosité est également plus importante.

Nous verrons plus loin (Chapitre VI) que les isothermes obtenues pour les deux types de charbon sont du type I de la classification de Brunauer, ce qui permet de conclure que le CAC et le CAV comportent essentiellement des micropores et éventuellement des macropores, l'absence de branches du type II et d'hystérésis étant une preuve de l'absence de mesopores (Zarrouki 1994).



Photo 3 (x 334)



Photo 4 (x 1337)



Photo 1 (x 1253)



Photo 2 (x 3838)

Figure V-1 : Photographie au M.E.B du charbon (C.A.V.)

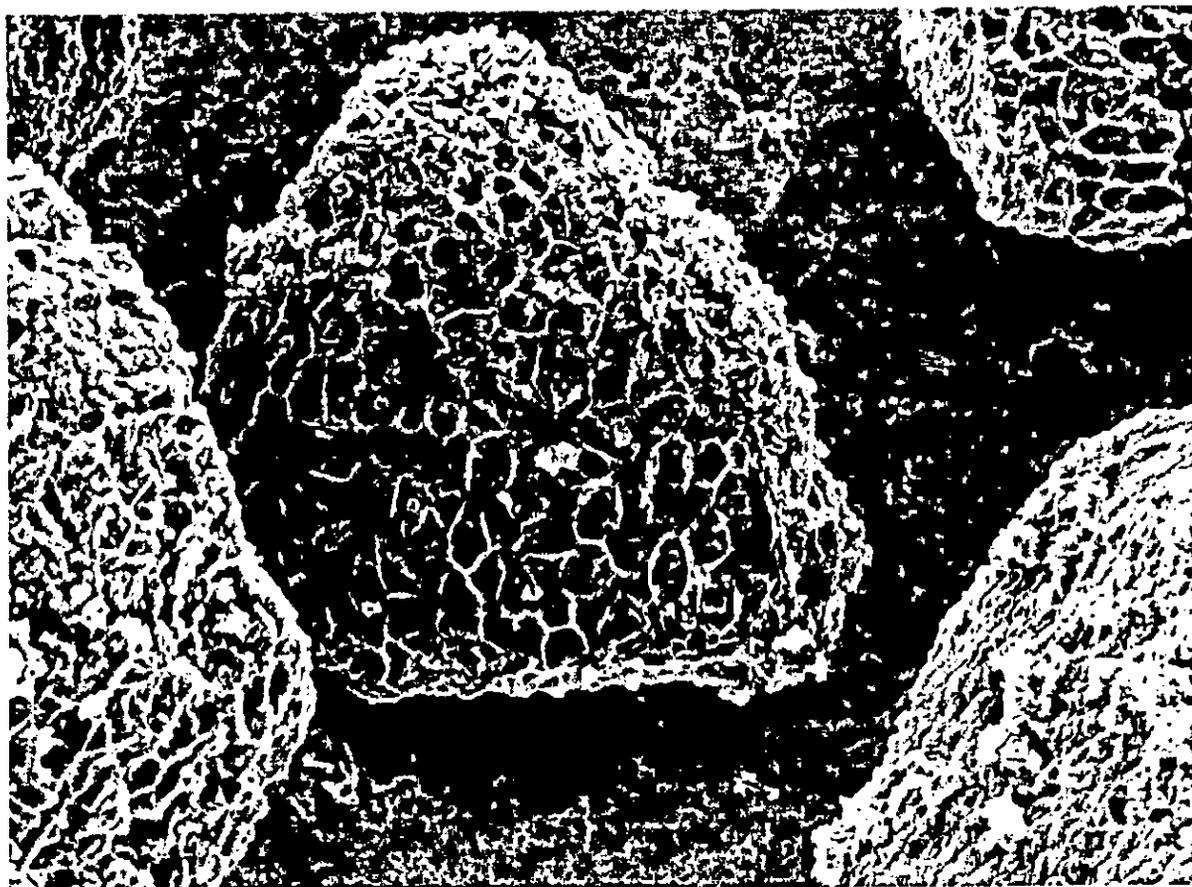


Figure V 2 : Photographie M.E.B d'un grain de CAV avant broyage.

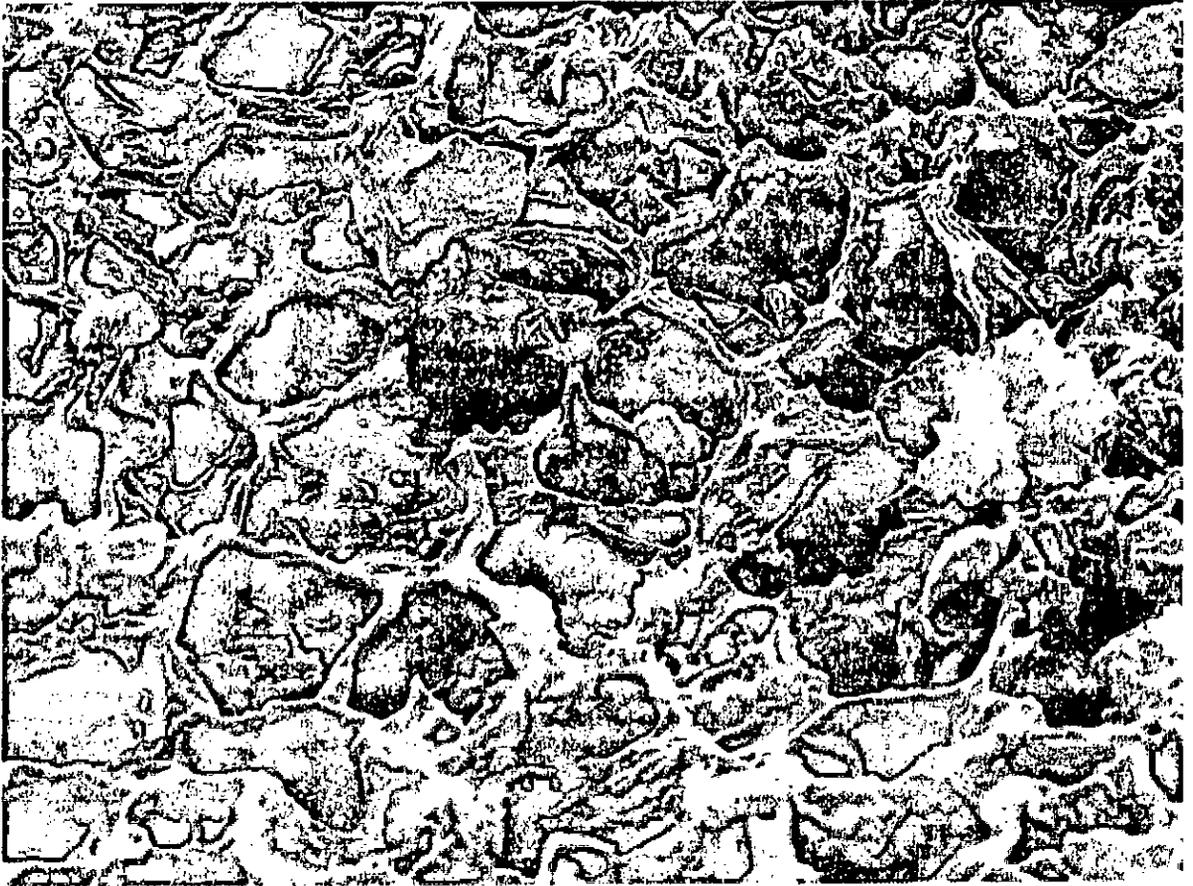


Figure V 3 : Photographie des macropores d'un grain de CAV avant broyage.

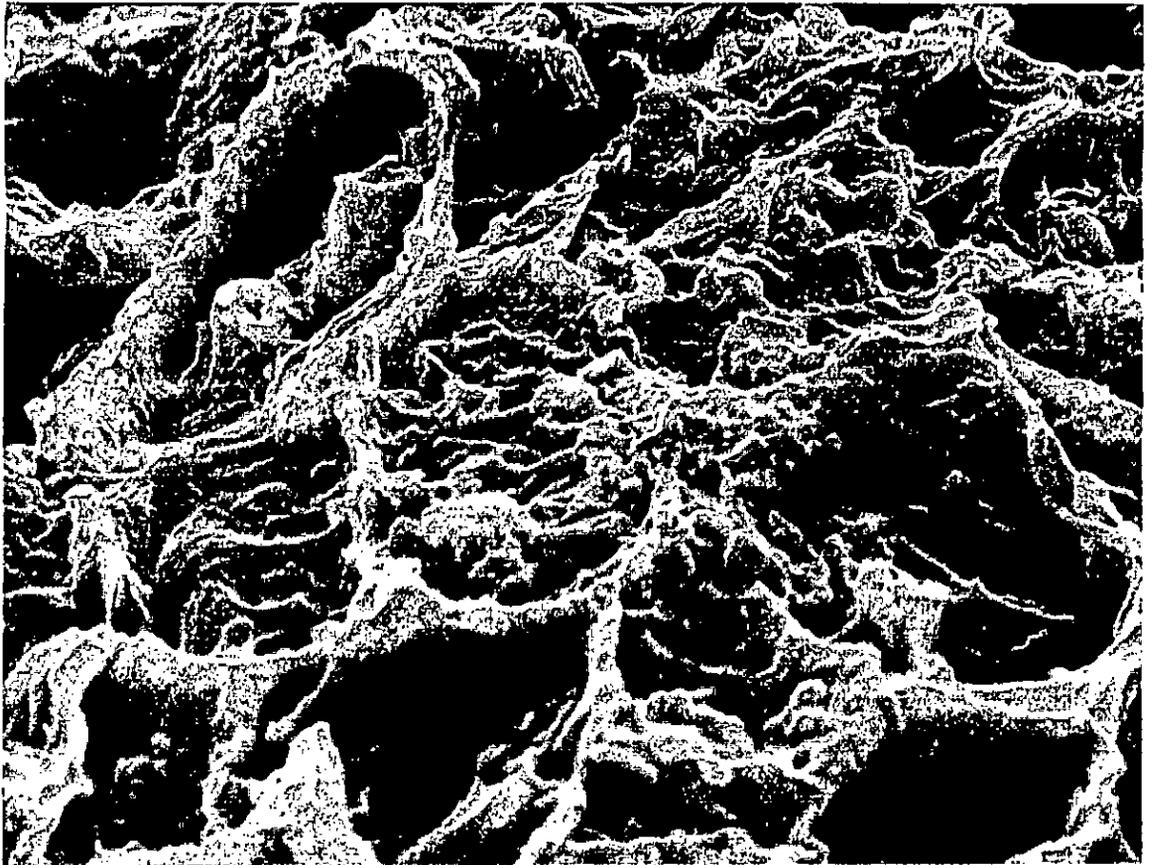


Figure V 4 : Photographie M.E.B des micropores d'un grain de CAV avant broyage.

### V-4. Analyse granulométrique :

L'analyse granulométrique effectuée sur l'échantillon de charbon (C.A.V.) sur un granulomètre à laser de type MASTERSIZER, au laboratoire de géologie du CRD – Boumerdès, nous a donné les résultats suivants :

Tableau V 3 : Granulométrie du C.A.V.

Taille inférieure (µm).	Pourcentage logarithmique	Taille supérieure (µm).	Pourcentage cumulé	Taille inférieure (µm).	Pourcentage logarithmique	Taille supérieure (µm).	Pourcentage cumulé
0,05	0,00	0,06	0,00	6,63	2,39	7,72	10,66
0,06	0,00	0,07	0,00	7,72	2,96	9,00	13,62
0,07	0,00	0,08	0,00	9,00	3,57	10,48	17,19
0,08	0,00	0,09	0,00	10,48	4,21	12,21	21,40
0,09	0,00	0,11	0,00	12,21	4,82	14,22	26,22
0,11	0,00	0,13	0,00	14,22	5,38	16,57	31,60
0,13	0,00	0,15	0,00	16,57	5,87	19,31	37,47
0,15	0,00	0,17	0,00	19,31	6,25	22,49	43,72
0,17	0,00	0,20	0,00	22,49	6,53	26,20	50,25
0,20	0,00	0,23	0,00	26,20	6,72	30,53	56,98
0,23	0,00	0,27	0,00	30,53	6,84	35,56	63,81
0,27	0,00	0,31	0,00	35,56	6,90	41,43	70,72
0,31	0,00	0,36	0,00	41,43	6,61	48,27	77,32
0,36	0,00	0,42	0,00	48,27	6,05	56,23	83,37
0,42	0,00	0,49	0,00	56,23	5,23	65,51	88,60
0,49	0,00	0,58	0,00	65,51	4,22	76,32	92,82
0,58	0,00	0,67	0,00	76,32	3,15	88,91	95,97
0,67	0,00	0,78	0,00	88,91	2,13	103,58	98,10
0,78	0,09	0,91	0,09	103,58	1,27	120,67	99,38
0,91	0,11	1,06	0,20	120,67	0,62	140,58	100,00
1,06	0,13	1,24	0,34	140,58	0,00	163,77	100,00
1,24	0,17	1,44	0,50	163,77	0,00	190,80	100,00
1,44	0,21	1,68	0,71	190,80	0,00	222,28	100,00
1,68	0,26	1,95	0,97	222,28	0,00	258,95	100,00
1,95	0,33	2,28	1,29	258,95	0,00	301,68	100,00
2,28	0,41	2,65	1,70	301,68	0,00	351,46	100,00
2,65	0,52	3,09	2,23	351,46	0,00	409,45	100,00
3,09	0,67	3,60	2,90	409,45	0,00	477,01	100,00
3,60	0,87	4,19	3,77	477,01	0,00	555,71	100,00
4,19	1,13	4,88	4,91	555,71	0,00	647,41	100,00
4,88	1,47	5,69	6,38	647,41	0,00	754,23	100,00
5,69	1,89	6,63	8,27	754,23	0,00	878,67	100,00

Diamètre moyen des grains = 32,93µm.

10% de l'échantillon a une taille inférieure à 7,43µm.

90% de l'échantillon a une taille inférieure à 68,63µm.

80% des particules ont une granulométrie entre 8 et 70µm. La largeur de la distribution est :  $(68,63-7,43) / 26,05 = 2,35 \mu\text{m}$ .

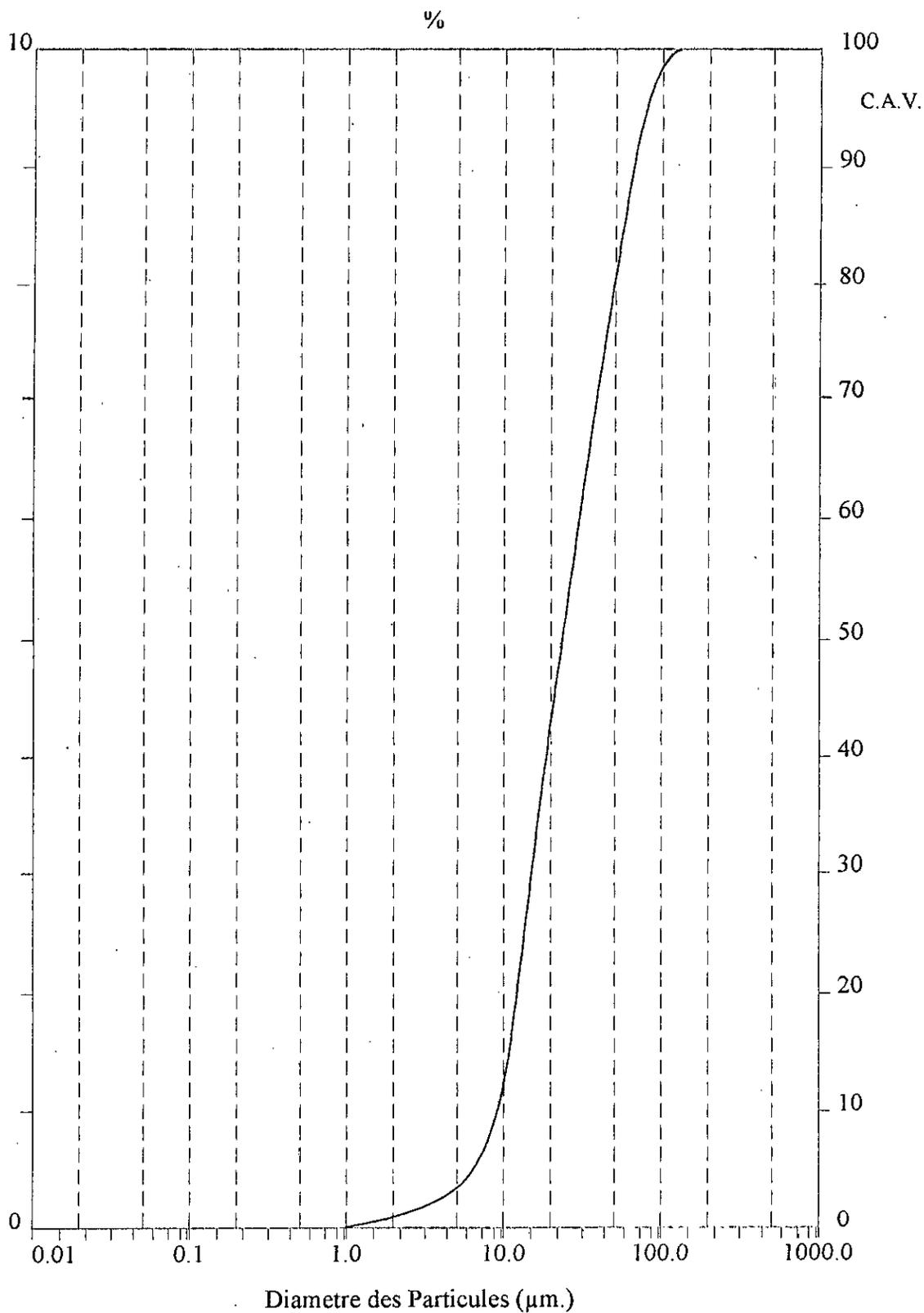


Figure n° V 5 : répartition des grains de C.A.V en fonction de leur diamètre.

### **V-5. Mesure de la surface spécifique :**

La mesure de la surface du charbon actif est effectuée à l'aide d'un appareil volumétrique discontinu "MICROMETRICS Modèle 2100 E". (Figure n° V 6).

La procédé, basé sur le phénomène de l'adsorption physique de l'azote par des échantillons solides, consiste à déterminer le volume de N<sub>2</sub> physisorbé nécessaire pour former une couche monomoléculaire. La connaissance de ce volume permet de calculer la surface de charbon ramené à 1 gramme d'échantillon. L'appareil utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz à basse température suivant la théorie de BRUNAUER, EMMETT et TELLER représentée par l'équation linéarisée suivante :

$$\frac{(P/P_0)}{V \times (1 - P/P_0)} = \left( \frac{1}{V_m \times k} \right) + \left( \frac{(k-1) \times P}{V_m \times k \times P_0} \right)$$

P : pression de N<sub>2</sub> à l'équilibre.

P<sub>0</sub> : pression de vapeur saturée du gaz.

k : constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

V : volume de gaz adsorbé à la pression "P" exprimée en Ncm<sup>3</sup> par gramme.

V<sub>m</sub> : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche monomoléculaire complète.

Cette équation représente l'isotherme d'adsorption qui présente le plus souvent une partie linéaire pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35. Elle permet de calculer le volume "V<sub>m</sub>" (ou le nombre de molécules nécessaires pour former une monocouche).

Connaissant l'aire  $\sigma_m$  occupée par une molécule adsorbée à la surface de solide, il est possible de calculer la surface spécifique notée "SBET" (en  $m^2/g$ ) à l'aide de :

$$S_{BET} = \left( \frac{N}{22414} \right) \times V_m \times \sigma_m$$

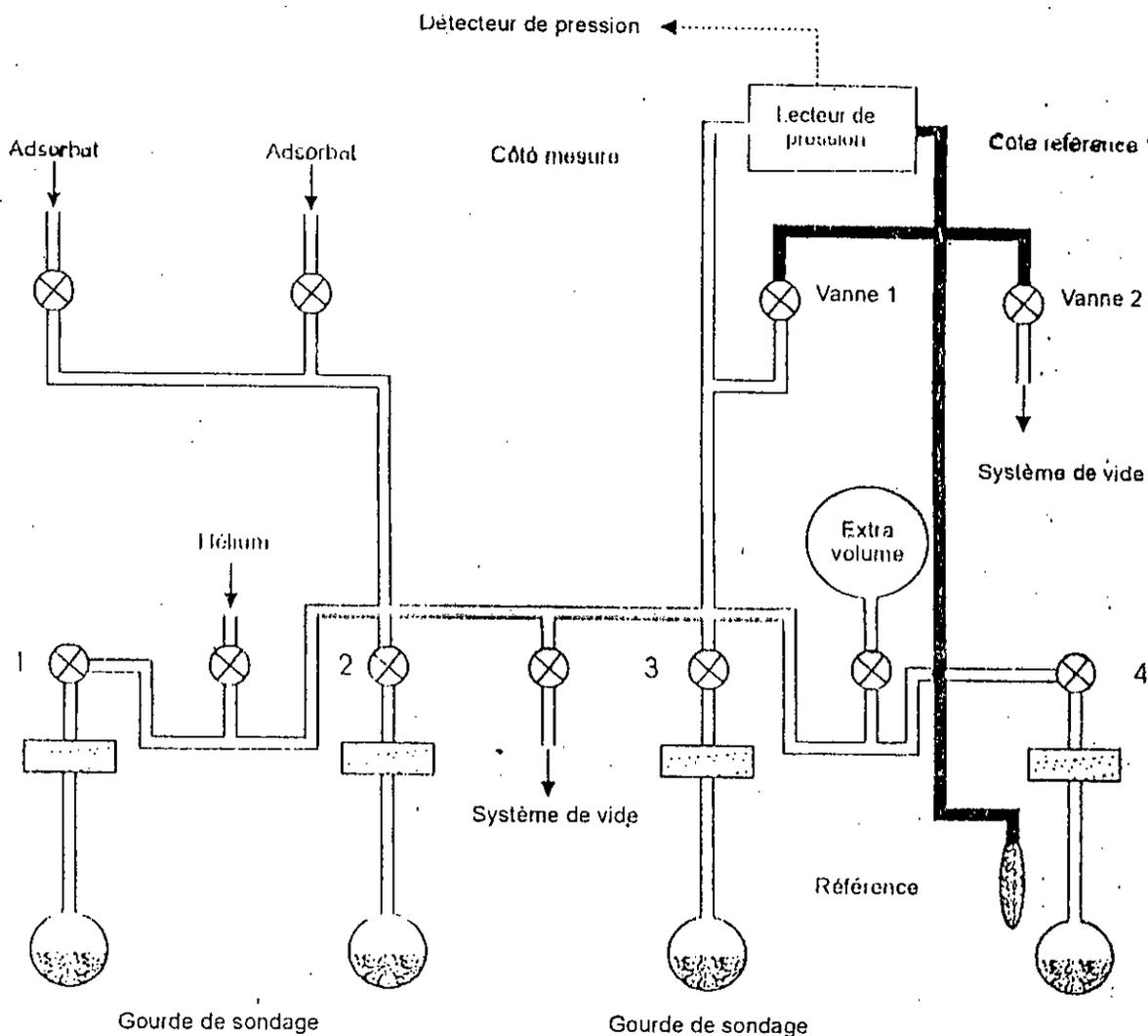
(cm<sup>3</sup>) (m<sup>2</sup>/g)

$$\sigma_m = 16,2 \text{ \AA}^2 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2.$$

N : nombre d'Avogadro (N= 6,022 x 10<sup>23</sup>)

22414 cm<sup>3</sup> est le volume molaire d'un gaz dans les conditions normales de température et de pression.

L'appareil B.E.T. pour les mesures des surfaces spécifiques est représenté dans la figure n°V 6.



1,2,3,4 : vannes

Figure V 6 : Appareil B.E.T. "MICROMETRICS modèle 2100-E".

Le dégazage de l'échantillon est effectué sous vide à la température de 150°C pendant 12 heures. L'étalonnage des volumes morts se fait par introduction d'hélium et les mesures de surface par adsorption d'azote liquide (77 K).

On envoie un flux d'azote et on mesure ensuite le volume V de gaz adsorbé à différentes pressions d'équilibre P de l'adsorption. La méthode B.E.T. a été appliquée avec un nombre de points expérimentaux de l'ordre de 4. Les quantités adsorbées sont ramenées à la masse du solide mesurée avant dégazage.

La droite obtenue en portant  $(P/P_0) / V \cdot (1-P/P_0)$  en fonction de  $(P/P_0)$  (dont la linéarité est respectée pour  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ ) donne accès à  $V_m$  et donc à la surface spécifique.

Ex : tableau n° V 4 : résultats d'un essai au B.E.T sur C.A.V.

$P_0 - P$	0,05	0,11	0,13	0,17
$10^3 \times P / (P_0 - P) \times V$	0,22	0,40	0,53	0,73
$V \text{ (cm}^3/\text{g)}$	240	270	280	280,5

On trace le graphe  $P/(P-P_0) \cdot V$  en fonction de  $P/P_0$  (annexe figure ), on obtient une droite de pente (P). (figure V 7).

$$P = \frac{(0,73 - 0,22) \cdot 10^{-3}}{0,17 - 0,05} = 4,25 \cdot 10^{-3}$$

et d'ordonnée à l'origine =  $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$

$$V_m = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{(0,05 + 4,25)} = 232,55 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$S_{BET} = 0,269 \times 232,55 \cdot 162 = 1013,44 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\boxed{S_{BET} = 1013,44 \text{ m}^2/\text{g}}$$

Les différents essais effectués sur d'autres échantillons ont donné des valeurs allant de 973 à 1024 m<sup>2</sup>/g.

$$S_{\text{moy}} \approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$$

Les mêmes expériences effectuées sur du charbon actif Merck donnent des valeurs allant de 800 à 950 m<sup>2</sup>/g. Il faut cependant remarquer que le charbon merck était à l'origine du charbon en grains et que nous lui avons fait subir un broyage afin d'obtenir la même granulométrie que le CAV pour pouvoir l'utiliser dans les mêmes conditions.

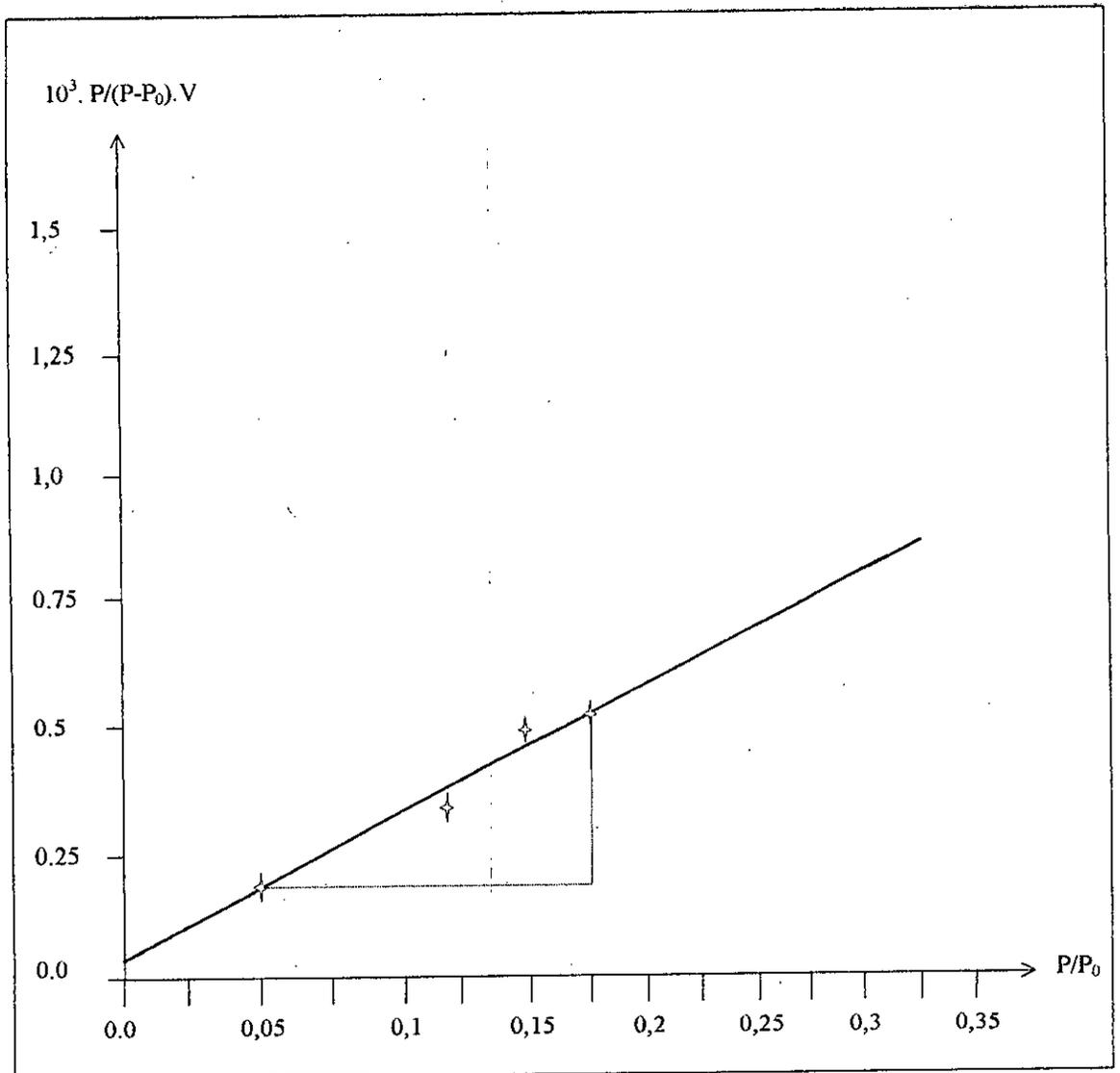


Figure V 7 : transformée linéaire B.E.T pour le C.A.V.

### **V-6. Analyse spectrographique :**

Nous avons déterminé la composition du charbon activé valorisé (C.A.V) par analyse spectrographique qui fait intervenir les spectres d'émission de chaque élément.

Les analyses spectrographiques sur différents échantillons de charbon actif nous ont donné les résultats moyens suivants :

Tableau n° V 5 : Résultats d'analyse spectrographique sur CAV.

Eléments	(%) pondéral
Cu	0,0008
Zn	0,0500
Mn	0,0300
Ni	0,0004
Co	0,0003
Cr	0,0030
Mo	0,0003
Ag	Traces
Sn	0,0004
Ba	0,1000

### **V-7. Résultats d'analyse par fluorescence X :**

Les analyses effectuées au CRD - Boumerdes ont donnés les résultats suivants :

Tableau n° V6 : Résultats de l'analyse par fluorescence X du CAV.

Eléments	(%) pondéral
CaO	0,59
MgO	0,23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,48
ZnO	17,46
CuO	0,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12

Perte au feu : 81%.

L'analyse des éléments volatils (P.A.F.) donne les résultats suivants :

Tableau n° V 7 : Composition du CAV en éléments volatils.

Eléments	(%) pondéral
N	3,68
H	0,93
O	2,50
C	92,89

Compte tenu des valeurs élevées du taux de cendres que nous avons obtenus auparavant, les résultats semblent logiques et montrent d'ailleurs une prépondérance de l'élément Zinc que nous avons utilisé pour l'activation et dont l'oxyde (qui se forme pendant la carbonisation) est peu soluble dans l'eau distillée utilisée pour le lavage. En dehors du calcium et du magnésium qui ont pu être apportés par l'eau de préparation du café (qui est donc restée en contact durable avec le marc de café), les autres éléments proviennent sûrement des agents activants ( $ZnCl_2$  et  $H_3PO_4$ ), en particulier le baryum dont la teneur est assez élevée.

Le seul élément que l'on peut considérer comme un intrus est l'azote N (3.68%) et dont la présence doit résulter d'une mauvaise oxydation des éléments protidiques du déchet de café.

## **V-8. Analyse structurale par spectroscopie I.R :**

La spectroscopie infra rouge est l'une des méthodes spectrales qui permet d'avoir des informations sur la structure superficielle d'un solide par mise en évidence de fonctions de surface : (ions métalliques, groupements fonctionnels de surface,...).

Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction d'une radiation IR avec une substance. Cette interaction conduit à des états vibrationnels excités des molécules.

Une vibration est active en IR lorsqu'elle provoque une variation du moment dipolaire de la molécule, elle se traduit par un signal ou bande d'absorption. Généralement les groupements fonctionnels donnent toujours des bandes d'absorption situées dans la même région spectrale quel que soit leur environnement dans la molécule, c'est ce qu'on appelle les fréquences caractéristiques d'un groupement.

Les spectres infra rouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier type "Nicolet 560 FTIR" couplé à un ordinateur digital permettant le tracé des spectres entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons sont broyés avec du bromure de potassium et le mélange est comprimé en pastilles de 10mg sous une pression de  $8\text{t/cm}^2$  (soit environs  $7,84 \cdot 10^8$  Pascals).

Les analyses de spectroscopie infra rouge ont été effectuées au centre de recherche développement (C.R.D.) de Boumerdes et les résultats sont donnés sur les figures V-8 et V-9.

Les spectres obtenus du charbon (CAC) et du charbon (CAV) (fig. V-8 et V-9) montrent une certaine similitude pour la partie de bandes de vibrations supérieure à 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Les résultats montrent apparemment la formation de groupements hydroxyle liés ( $3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ ). Des bandes qui semblent liées à la décomposition des carbonates sont observées, ces bandes se forment durant la calcination sous air (Zarrouki 1994).

Le nombre de bandes de vibration IR (pour le charbon CAV) est supérieur à celui du charbon (CAC) dans la partie ( $400\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ ). Ce sont les bandes de vibration qui correspondent à des liaisons ions métalliques - oxygène de type M-O-M ou de type O-M-O (Zarrouki 1994). Ces dernières sont apparemment le résultat de la présence des éléments métalliques des cendres.

Dans le tableau ci-dessous nous avons rassemblé le nombre de bandes de vibration IR des charbons activés (CAV) et (CAC) :

Tableau n° V 8 : bandes de vibration IR des charbons CAC et CAV.

Charbons actifs	Bandes de vibrations (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
C.A.V.	3450,00 (large)	O-H (hydroxyle lié)
	1633,15 (large)	C = C (aromatique)
	1394,48 (faible)	OH vibration dans le plan
	1202,21 (faible)	C-O
	1129,28 (faible)	O-P (oxygène-hétéroatome)
	930,39	M-O (métal-oxygène)
	1089,50	O-P (oxygène-hétéroatome)
	751,38	M-O-M
C.A.C.	3450,00 (large)	O-H (hydroxyle lié)
	2919,34 (faible)	C-H (alkyl)
	2846,41 (faible)	C-H (alkyl)
	1619,89 (large)	C = C (aromatique)
	1401,10 (faible)	OH vibration dans le plan
	1122,65	O-P (oxygène-hétérogène)

La présence, dans les spectrogrammes du CAV et du CAC, de bandes de vibration (larges) OH lié et C=C nous suggère l'existence de groupements phénol (ou phénates).

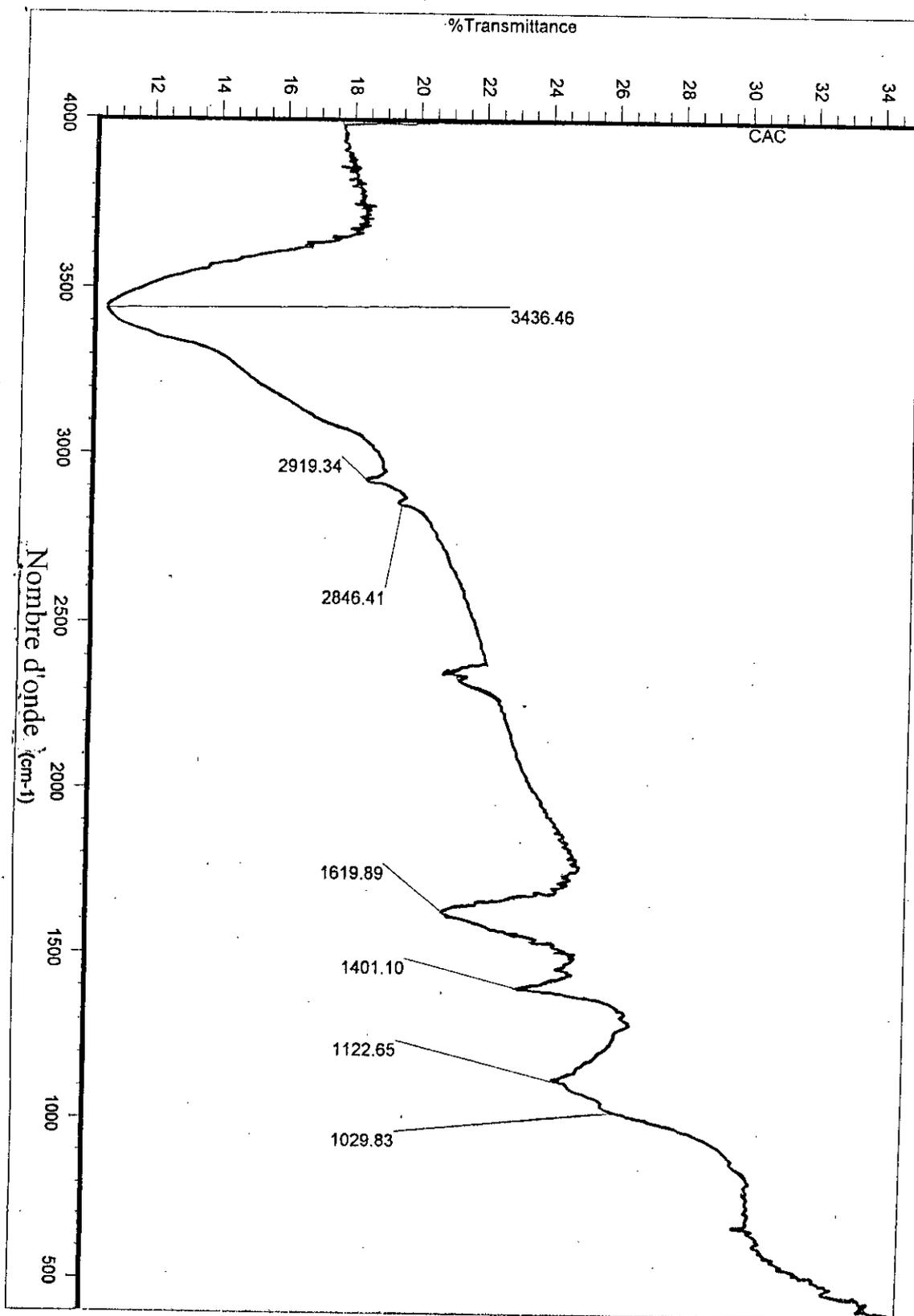


Figure n° V 8 : bandes de vibration du CAC.

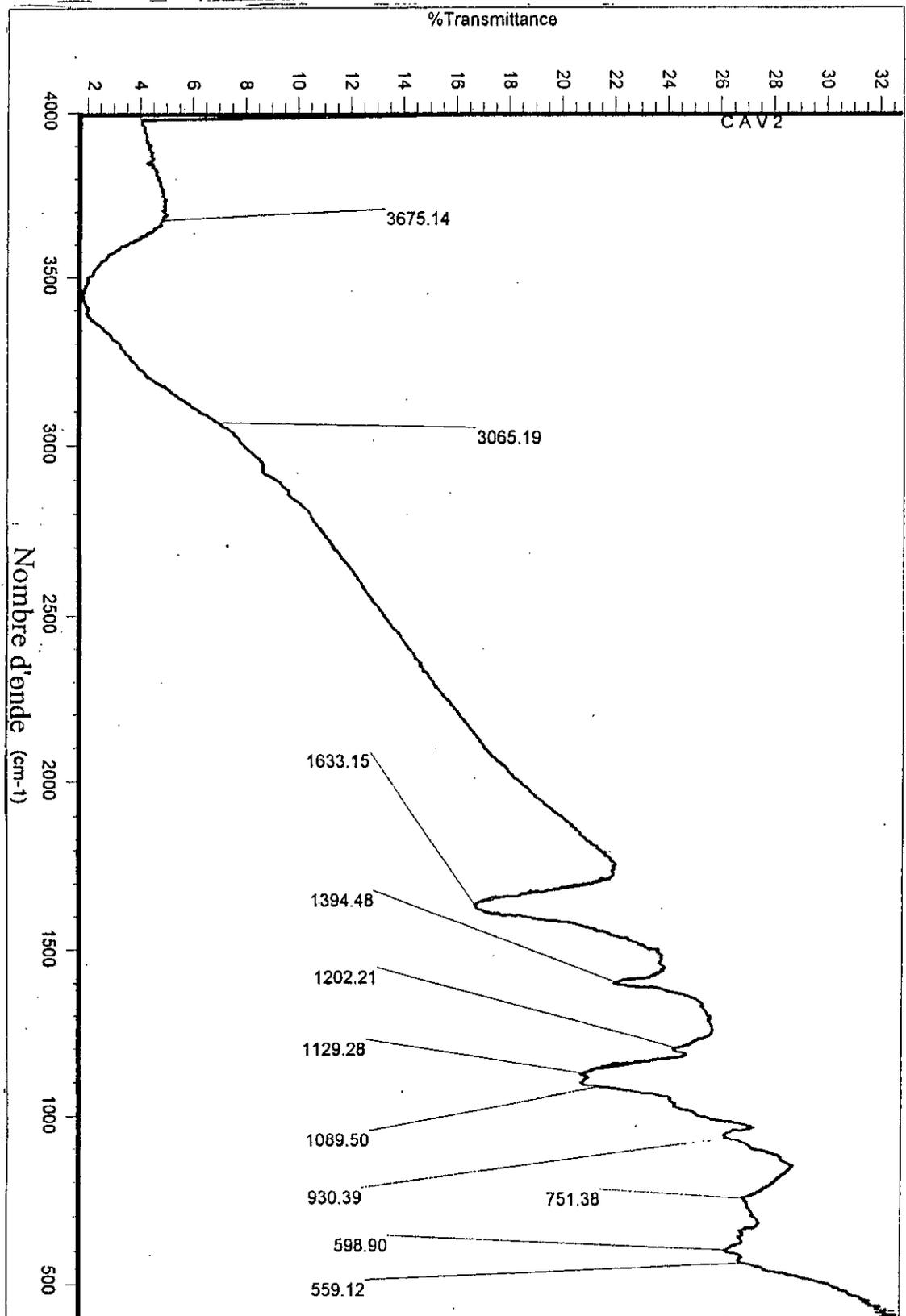


Figure n° V 9 : bandes de vibration du CAV.

## **V-9. Etude physico-chimique :**

### **V-9-1. Etude des propriétés acido-basiques :**

Pour connaître les propriétés acido-basiques, une étude par pH-métrie a été effectuée sur les deux charbons CAV et CAC mis dans l'eau distillée en fonction du temps --figure n° V-10).

Les mesures de pH sont effectuées avec un pH-mètre EUROMATEST type CG825.

### **Mode opératoire :**

Une masse de charbon de 1 g est introduite dans 150ml d'eau distillée placée dans un réacteur à double enveloppe ; la température de 25°C est maintenue fixe à l'aide d'un thermostat. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique réglé à 400 tr/mn. L'électrode de mesure du pH-mètre est plongée dans la suspension et des lectures de pH sont effectuées périodiquement (toutes les 10 mn).

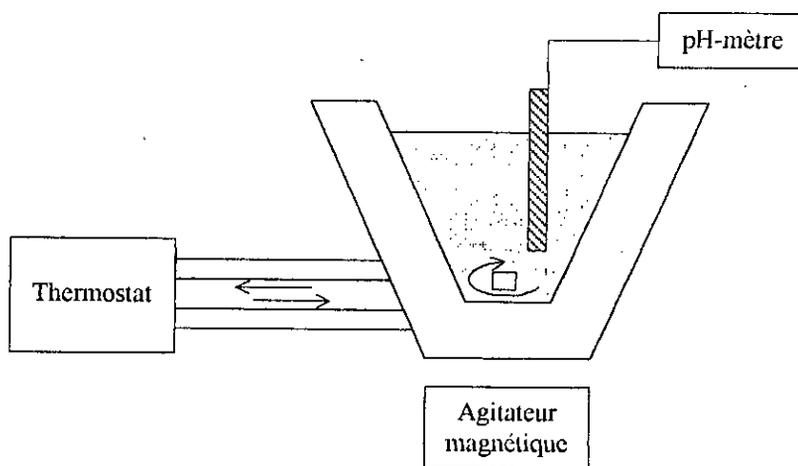


Figure n° V-10 : Montage de pH-métrie

Pour le charbon activé valorisé (CAV), sur la base des résultats de l'analyse IR qui a montré la présence de radicaux OH et sur la base des résultats de l'analyse pH-métrique (pH compris entre 6,10 et 6,35), nous pourrions penser à la présence de groupements phénols (acides faibles), alors que sur le charbon commercial CAC, les propriétés acides sont légèrement plus marquées mais ce sont toujours les groupements phénoliques qui semblent présents. Les résultats obtenus pour le charbon MERCK semblent d'ailleurs conformes à ceux de ZARROUKI (1994).

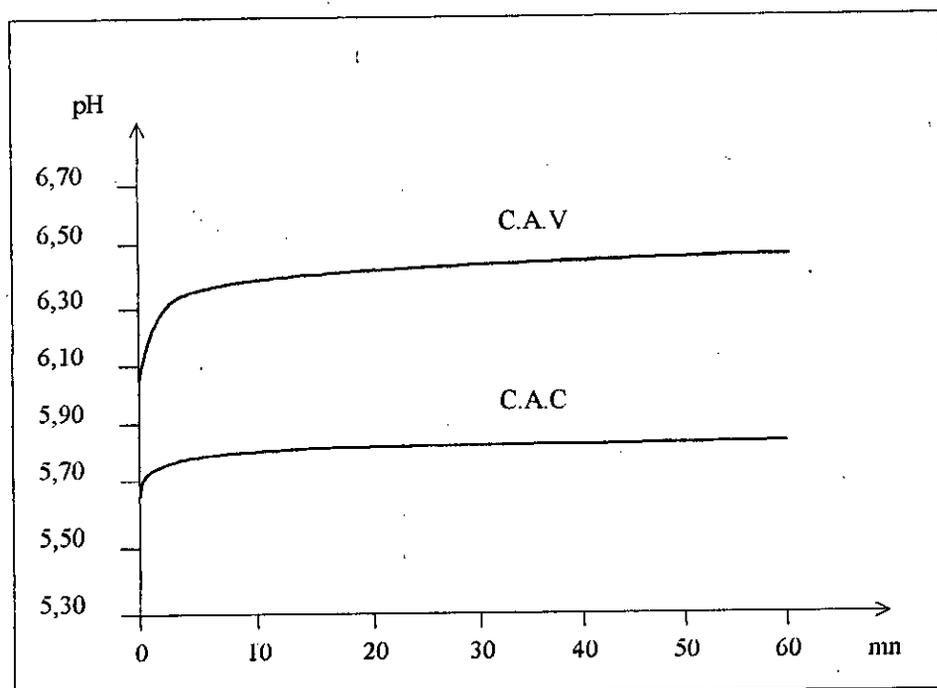


Fig. n° V-11 : Evolution du pH des charbons mis dans l'eau distillée

### **V-9-2. Titrage acidimétrique :**

Le titrage acidimétrique des charbons a été effectué à l'aide d'une burette pour verser l'acide et d'un pH-mètre (le même cité plus haut) pour mesurer l'évolution du pH en fonction du volume d'acide versé. (Figure n° V-12).

### **Mode opératoire :**

Les échantillons sont mis en contact avec 50 ml d'eau distillée (figure V-12 ), l'acide utilisé pendant cette étude est de l'acide chlorhydrique 0.1 N. Les mesures sont effectuées après stabilisation de pH soit une heure après la mise en contact.

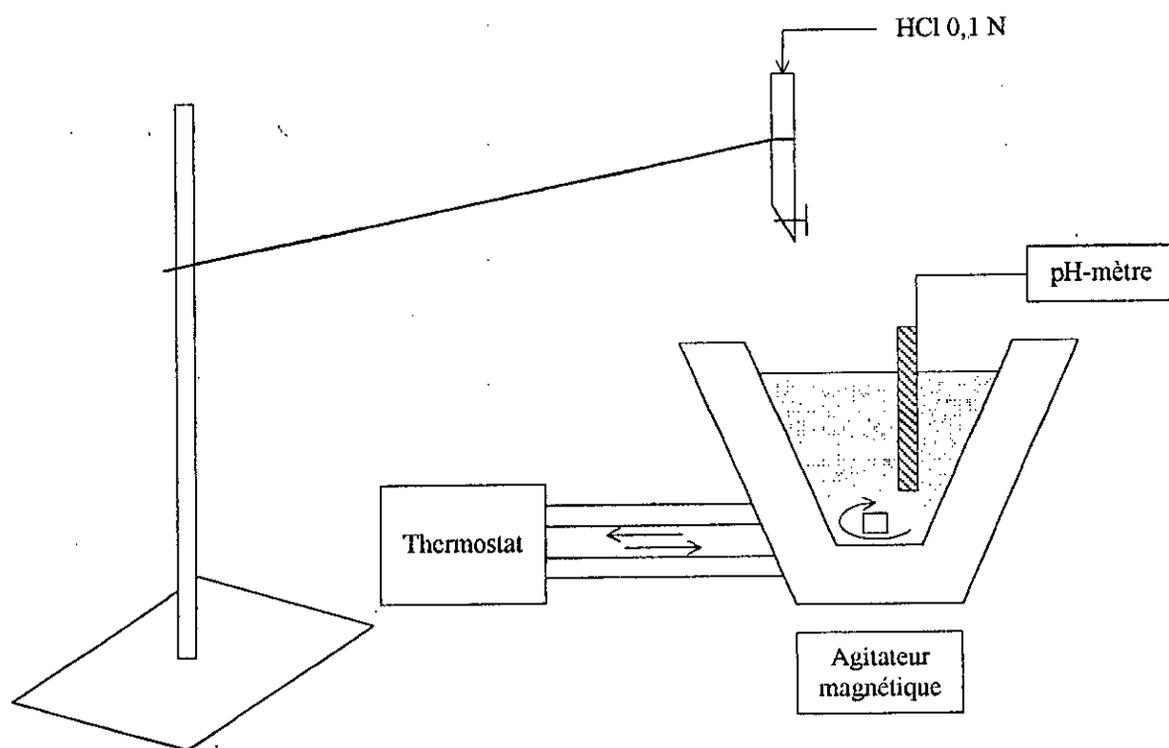


Figure n° V-12 : montage d'acidimétrie.

Pour le charbon CAV nous constatons que le pH diminue lentement jusqu'à  $\text{pH} \approx 2,1$ . Pour ce qui est du CAC, la diminution du pH est plus prononcée au début de la manipulation mais le pH a tendance ici aussi à se stabiliser vers  $\text{pH} \approx 2$  (figure n° V-13). Ce qui confirme le caractère acide plus prononcé du CAC par rapport au CAV.

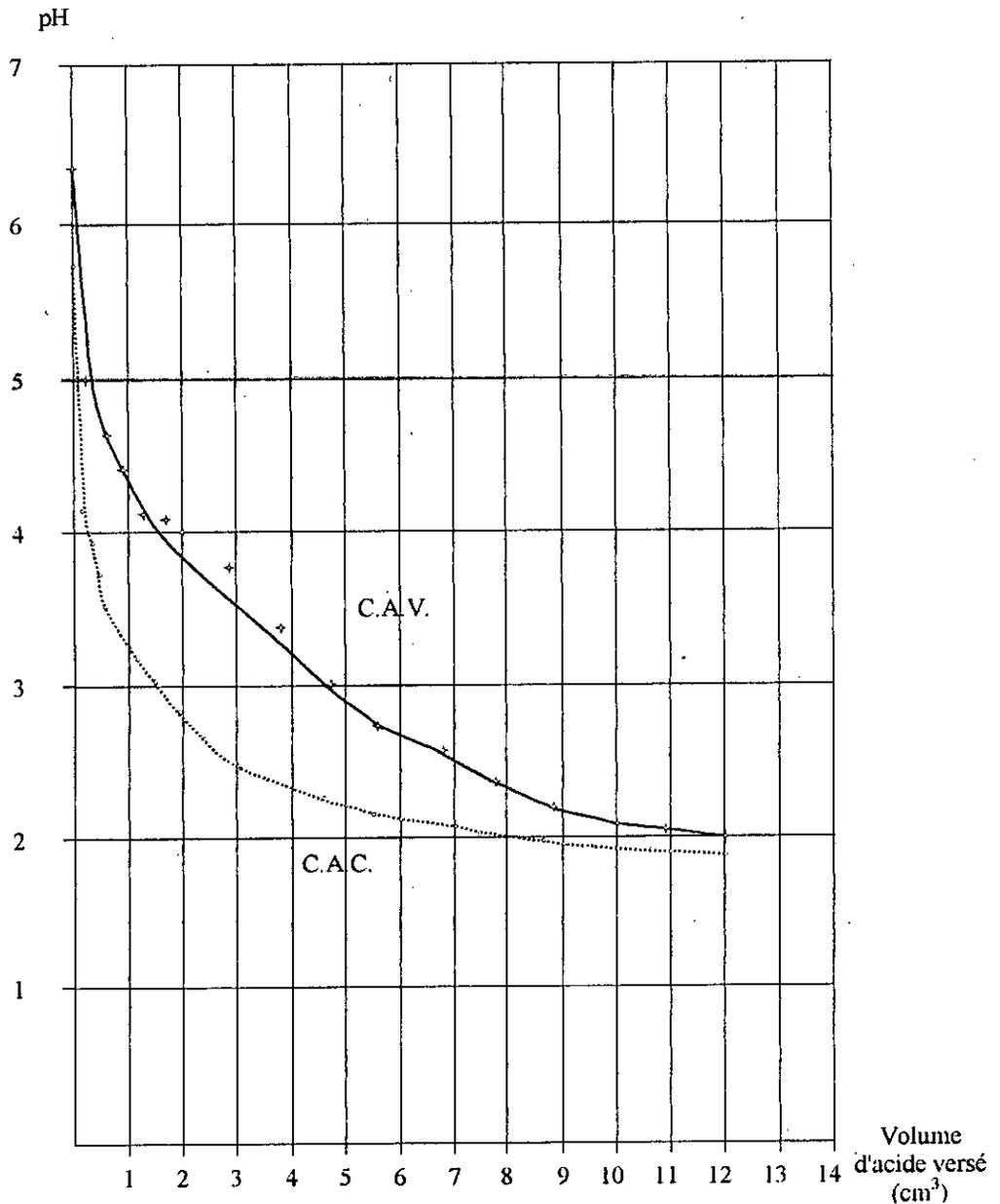


Fig. n° V-13 : évolution du pH des suspensions de CAV et le CAC en fonction du volume d'acide chlorhydrique versé.

### **V-9-3. Mesure du potentiel zêta :**

L'immersion d'un solide dans un liquide conduit à l'existence d'une double couche de charges électriques superficielles à la surface du solide et de charges de signe opposé (contre-ions) du côté de la solution.

La répartition des ions en solution peut être représentée par le modèle de STERN (figure.n°V-14). Elle s'effectue entre :

- Une couche monomoléculaire compacte liée au solide, appelée couche de HELMHOLTZ ou de STERN.
- Une couche diffuse appelée couche de GOUY.

Le potentiel zêta est déduit de l'équation de HELMHOLTZ-SMOLUCKOWSKI, il est donné par la formule suivante :

$$\xi = \frac{(V_e \times \eta)}{D}$$

$V_e$  : mobilité électrophoretique (mV/cm).

$\eta$  : viscosité dans l'eau,  $\eta = 10^{-6} \text{N} \times \text{m}^{-2} \times \text{s}$ .

$D$  : constante diélectrique du milieu.

La méthode de mesure du potentiel zêta est fondée sur le principe de l'électrophorèse.

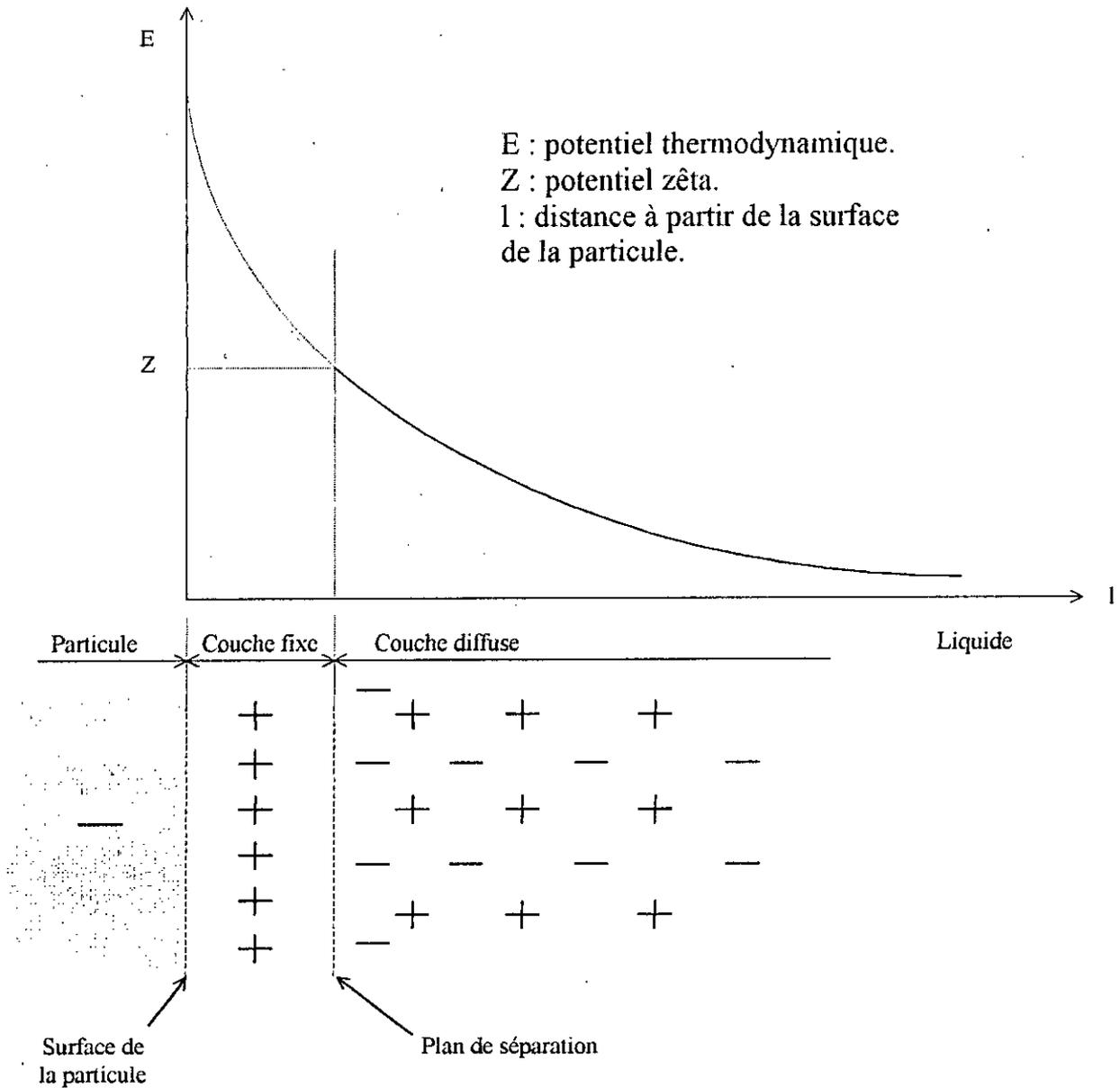


Figure n° V-14 : double couche et potentiel zêta (Desjardins 1990).

L'évolution du potentiel Zêta en fonction de l'éloignement de la particule est linéaire dans la couche compacte et exponentielle dans la couche diffuse.

Le potentiel zêta ( $\xi$ ) ou potentiel électrocinétique est la valeur du potentiel ( $\xi$ ) dans le plan qui sépare la couche fixe de la couche mobile.

Les mesures du potentiel zêta des charbons actifs ont été effectuées à l'aide d'un Micrometrics ZETA POTENTIAL ANALYZER (de l'ENP).

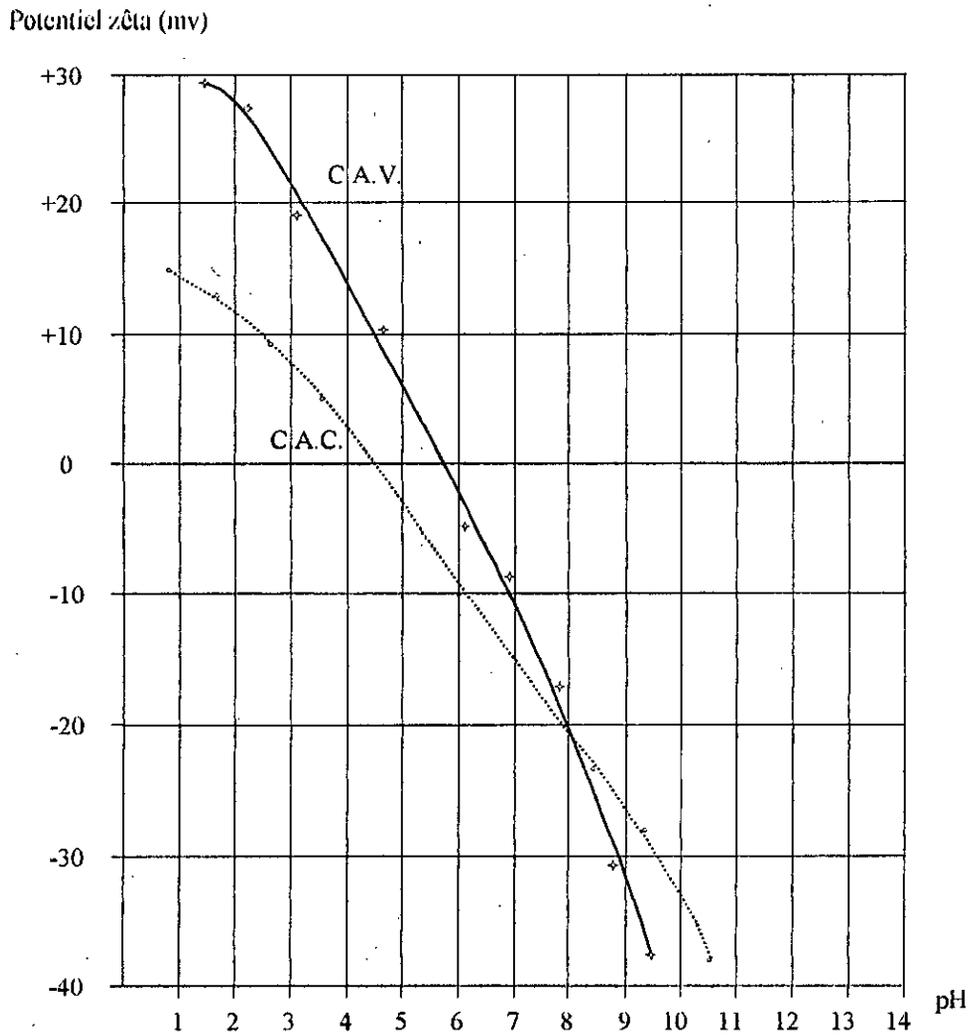


Figure n° V-15 : évolution du potentiel zêta des charbons actifs en fonction de pH.

La valeur du potentiel Zêta est fonction de la nature des charges superficielles à la surface du solide, donc de la nature des groupements fonctionnels et le sens du mouvement des particules dans la cellule de mesure dépend du signe de la charge.

Les courbes de la figure V-15 montrent que les deux charbons CAC et CAV présentent des potentiels Zêta légèrement différents, qui diminuent tous deux quand le pH de la solution augmente. Le point isoélectrique (ou point de charge nulle) qui correspond à l'égalité entre l'activité des sites négatifs et celle des sites positifs (potentiel Zêta = 0) est respectivement de 4,35 pour le charbon Merck et de 5,80 pour le CAV, ce qui veut dire que pour des pH supérieurs au PCN les deux charbons présentent des charges négatives à leur surface et cette charge est probablement due aux groupements fonctionnels oxygénés (phénols et peut être carboxyliques).

N.B. : Zarrouki (1994) trouve pour le charbon Merck en grain broyé à 50  $\mu\text{m}$  un point isoélectrique de 4,25.

### **V-10. Tableau récapitulatif des caractéristiques du charbon actif de valorisation :**

Tableau n° V.9 : Principales caractéristiques physiques et chimiques du CAV et du CAC.

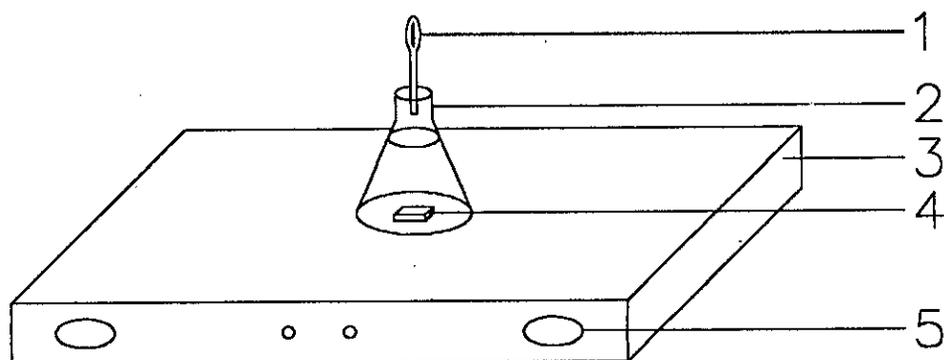
Caractéristiques	Valeurs	
	CAV	CAC
Indice de phénol mg/g	65	-
Indice d'iode mg/g	440	-
Taux de cendres %	22	
Densité réelle	1,558	1,475
Densité apparente	0,715	0,732
Humidité %	6,54	6,24
Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	0,95	1,30
Surface spécifique	~1000	~1000
Granulométrie ( $\mu\text{m}$ ) moyenne	30	30
Point de charge nulle	5,80	4,35
Fonctions de surface	Faiblement acide	Faiblement acide

# **Chapitre VI : ETUDE DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DU CHARBON ACTIF DE VALORISATION VIS-A-VIS DES PHENOLS ET DES COLORANTS.**

## **Introduction :**

Les expériences précédentes ayant montré que notre charbon actif avait une structure et des propriétés physico-chimiques comparables à celle d'un charbon actif du commerce, il est intéressant de tester ses performances vis-à-vis de certains polluants parmi ceux que l'on trouve habituellement dans les eaux résiduaires. Nous avons choisi le phénol et deux types de colorants pour lesquels nous avons réalisé des essais d'adsorption en batch.

Le dispositif expérimental comprend des plaques d'agitation magnétiques sur lesquelles sont placées des béchers contenant les solutions à traiter et une quantité bien déterminée de charbon actif. Ces solutions sont agitées pendant un temps déterminé, le bécher est muni d'un thermomètre pour mesurer la température. Une fois l'équilibre atteint, les solutions sont filtrées puis analysées par spectrophotométrie pour déterminer la quantité de réactifs adsorbés sur le charbon. (En faisant la différence entre la concentration initiale et la concentration finale).



1. Thermomètre.
2. Erlenmeyer.
3. Plaque d'agitation.
4. Baguette aimantée.
5. Bouton à réglage de la vitesse d'agitation.
6. Papier filtre.
7. Entonnoir.
8. Filtrat.

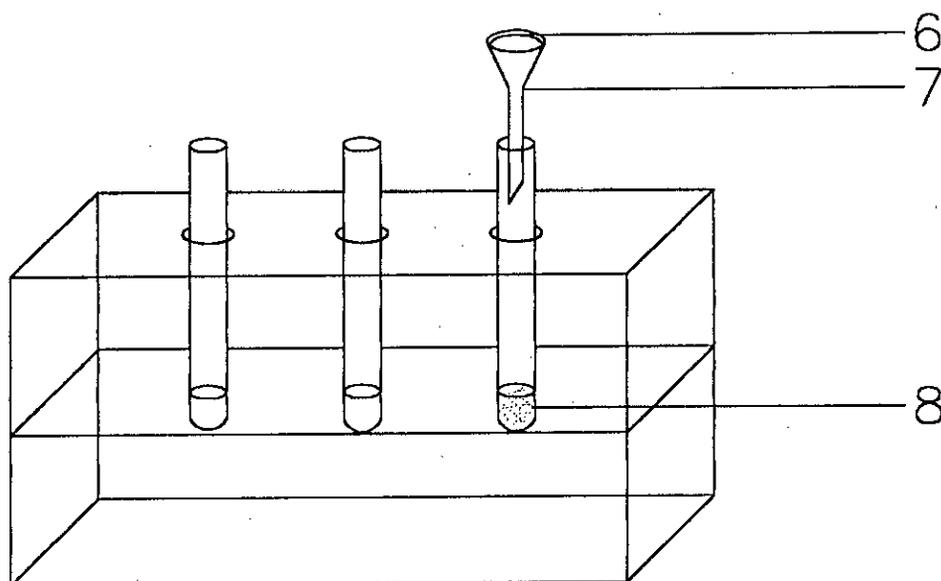


Fig. VI.1 : Dispositif expérimental

## **VI-1. Préparation des essais :**

### **VI-1-1. Préparation des solutions des substances à adsorber :**

Pour les besoins de notre étude nous avons préparé des solutions mères de chacun des réactifs utilisés dans cette étude :

- Solution de phénol à 1g/l.
- Solution de résorcinol à 0,1g/l.
- Solution de pyrogallol à 0,1g/l.
- Solution d'hydroquinone à 0,1g/l.
- Solution de colorant acide bleu à 1g/l.
- Solution de colorant basique jaune à 1g/l.

A partir de ces solutions mères nous avons préparé des solutions filles aux concentrations désirées pour chaque manipulation (de 10 à 70 mg/l selon le cas) notamment pour l'établissement des courbes d'étalonnage et la détermination de l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du polluant considéré.

### **VI-1-2. Méthode de dosage :**

Le dosage s'effectue par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Principe et définition :

La spectrométrie d'absorption moléculaire permet la mesure de la concentration d'un composé dissout dans une solution. Elle s'effectue dans le domaine proche U.V., visible et proche infrarouge (IR), ce qui correspond à l'intervalle des longueurs d'ondes comprises entre 180 et 1000 nm.

Lorsqu'un faisceau de radiation monochromatique (une lumière à longueur d'onde fixe est définie) traverse sous incidence normale, un milieu absorbant homogène et constitué d'une solution de n composés dissous ne réagissant pas les uns sur les autres, l'absorbance de l'ensemble est égale à la somme des absorbances spécifiques.

Soit  $I_0$ , la lumière incidente et  $I$ , la lumière transmise, la loi de Bouguer-Lambert-Beer s'exprime par l'équation :

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon l c}$$

où :

$c$  : concentration de la substance dissoute dans le solvant en moles/l.

$l$  : longueur du trajet optique de la cuve (cm).

$\epsilon$  : coefficient d'absorption moléculaire.

En notation logarithmique.

$$\text{Ln } \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c$$

Le rapport  $I/I_0$  définit le facteur de transmission ou transmittance ( $T$ ).

On désigne par le terme densité optique (D.O.) la valeur  $\ln I_0/I$ .

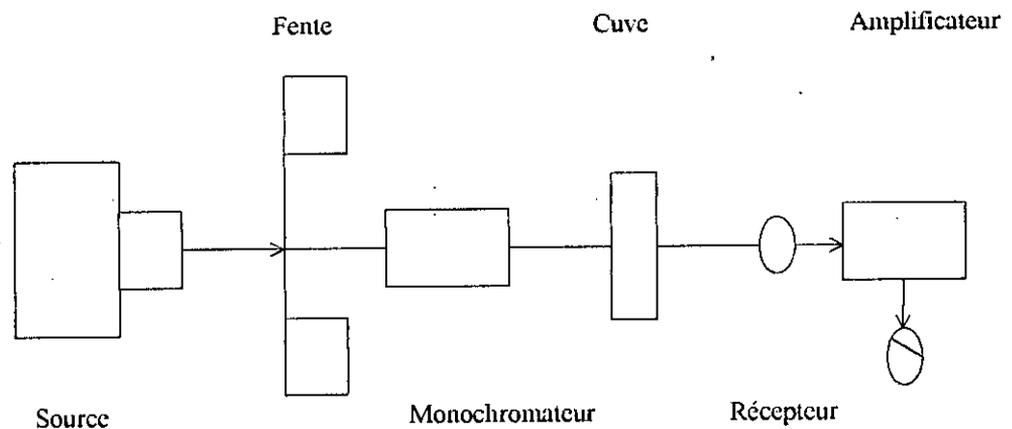


Fig. VI-2 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre d'adsorption moléculaire.

### **VI-1-3. Etablissement des courbes d'étalonnage :**

Après avoir préparé les différentes solutions de réactifs (solutions-mère et solutions-fille), nous avons déterminé par balayage la longueur d'onde optimale correspondant à chaque réactif, c'est à dire la longueur d'onde d'absorption maximale. Pour les phénols nous avons opté pour la détermination directe dans l'UV, ce qui nous a permis d'obtenir les longueurs d'ondes suivantes :

Phénol	269 nm.
Résorcinol	271 nm.
Hydroquinone	289 nm.
Pyrogallol	315 nm.

Pour ce qui est des colorants, leurs solutions étant naturellement colorées, la détermination s'est effectuée dans le visible, ce qui a permis d'obtenir les longueurs d'ondes suivantes :

Colorant acide bleu	597 nm.
Colorant basique jaune	406 nm.

Nous avons ensuite utilisé les solutions filles de chaque réactif pour obtenir les courbes d'étalonnage suivantes :

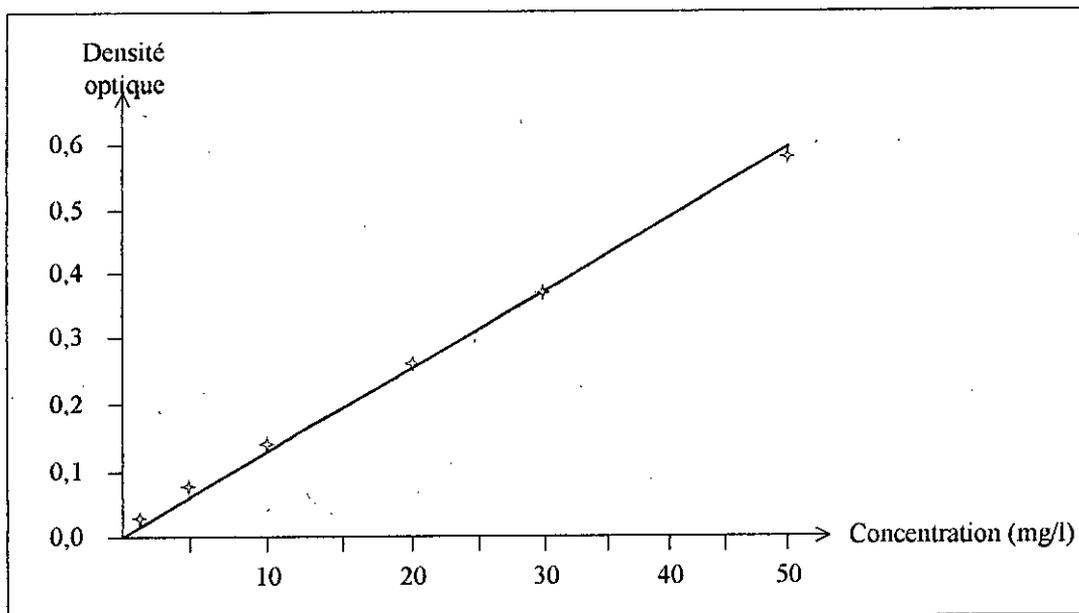


Figure n° VI-3 : Courbe d'étalonnage du phénol ( $\lambda=269$  nm)

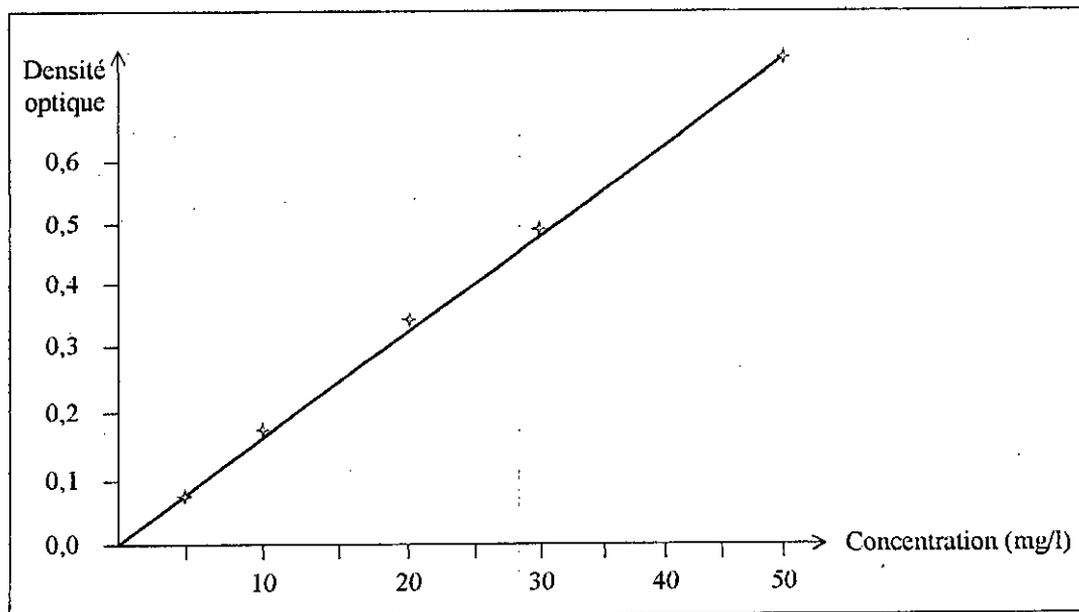


Figure n° VI-4 : Courbe d'étalonnage du résorcinol ( $\lambda=271$  nm)

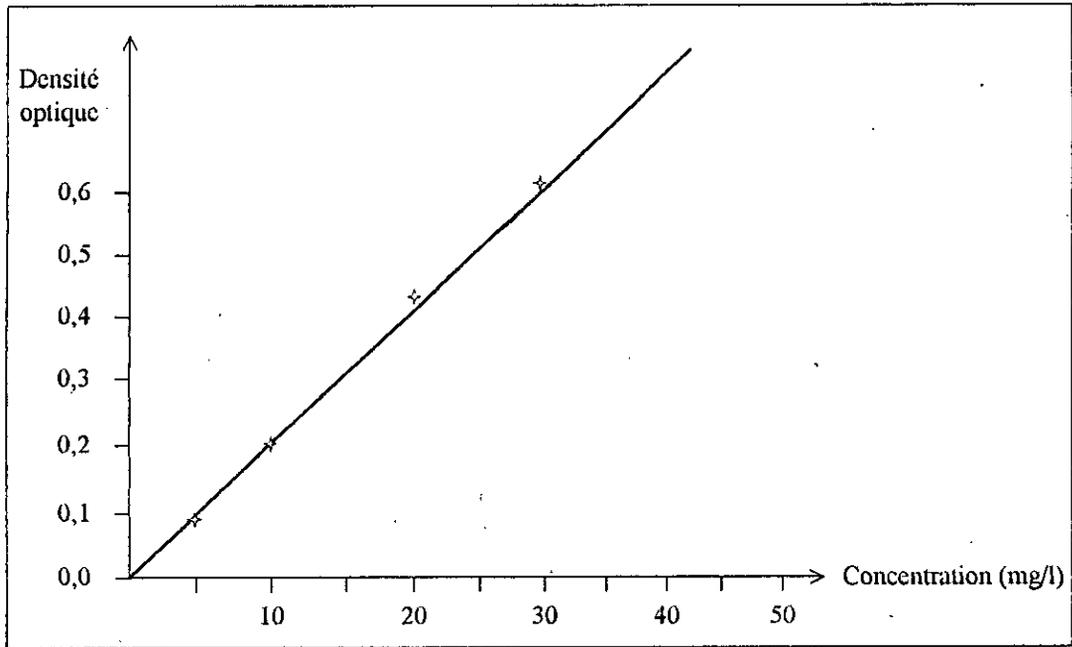


Figure n° VI-4 : Courbe d'étalonnage de l'Hydroquinol ( $\lambda=289$  nm)

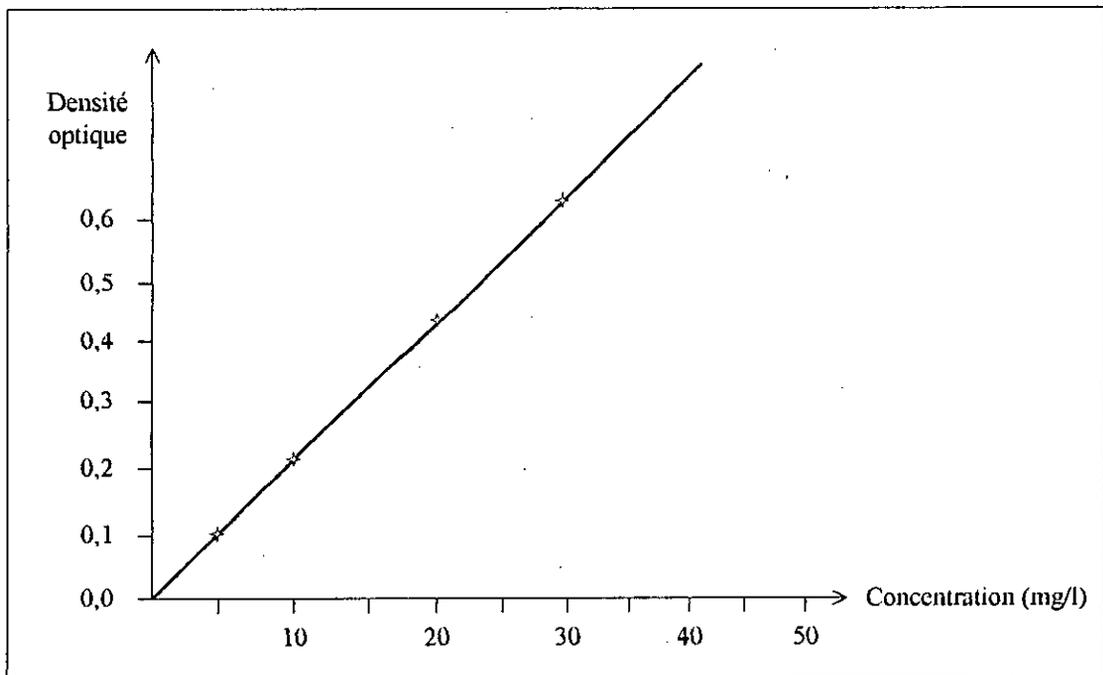


Figure n° VI-6 : Courbe d'étalonnage du Pyrogallol ( $\lambda=315$  nm)

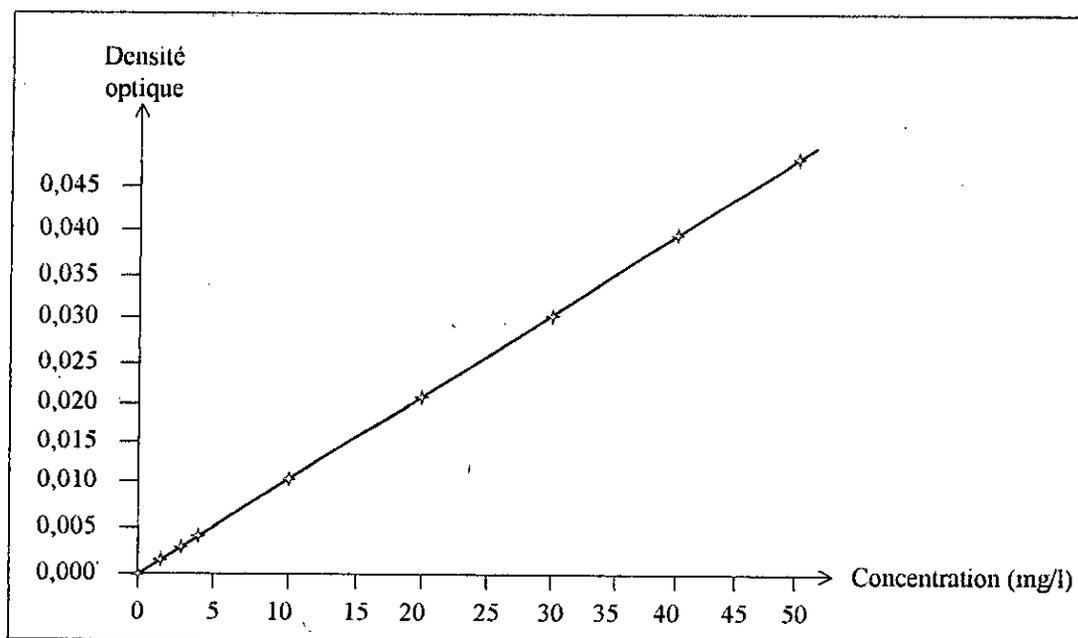


Figure n° VI-7 : Courbe d'étalonnage du colorant acide-bleu ( $\lambda=597$  nm)

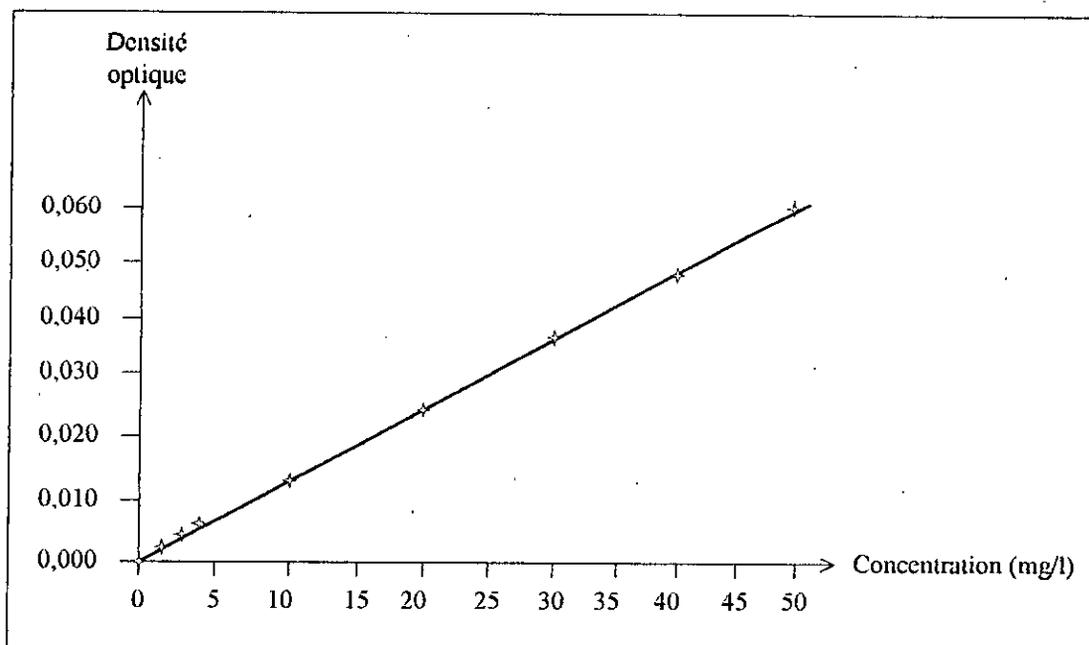


Figure n° VI-8 : Courbe d'étalonnage du colorant basique-jaune ( $\lambda=406$  nm).

## **VI-2. Adsorption du phénol :**

### **VI-2-1. Essais d'adsorption :**

Les solutions synthétiques à étudier sont placées dans des erlenmeyers de 250ml disposés sur une plaque d'agitation magnétique à vitesse réglable. Dans chaque becher nous plaçons 100ml de solution à la concentration désirée puis 1g de charbon actif de valorisation ou du commerce. Le système d'agitation est ensuite mis en marche pendant la durée prévue pour chaque essai.

Au bout de cette durée, nous arrêtons l'agitation, nous procédons à une filtration et nous mesurons la densité optique du filtrat, ce qui nous permet de déterminer la concentration finale (égale éventuellement à la concentration à l'équilibre) en phénol, par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire dans le domaine de l'ultraviolet.

La quantité de phénol adsorbée  $X$  est donnée par la relation :

$$X = (C_0 - C_e) V$$

Avec :

$C_0$  : concentration initiale en phénol (mg/l).

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/l).

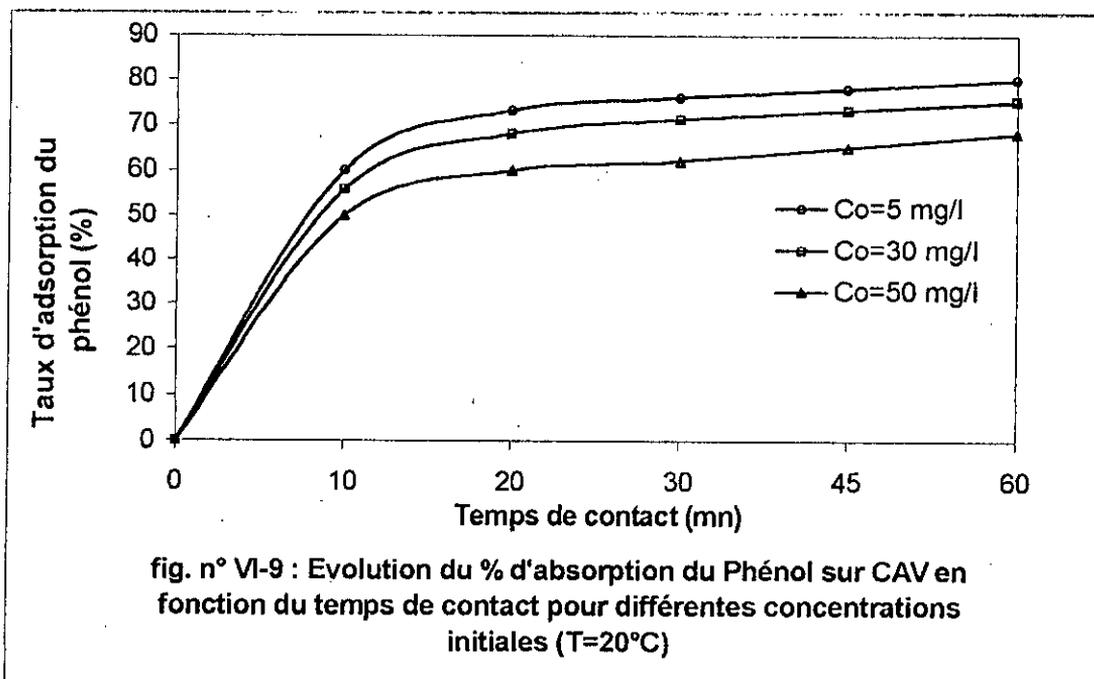
$V$  : volume de solution à traiter (l).

### **VI-2-2. Etude de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif de valorisation pour différentes concentrations initiales :**

Dans cette manipulation et pour chaque concentration nous avons utilisé 5 bechers identiques dans chacun desquels nous avons placé 100ml de solution et 1g de charbon actif et que nous avons placé sur des plaques d'agitation magnétiques identiques.

L'agitation du premier bécher est arrêtée au bout de 10mn, celle du second au bout de 20mn (etc.) et les mesures de la concentration résiduelle ont été faites pour suivre l'évolution du taux d'adsorption du phénol sur C.A.V. afin de juger du temps nécessaire à l'établissement d'un équilibre. Cet équilibre semble s'établir en moins d'une heure et ce pour les trois solutions étudiées (concentration initiale de 5, 30, et 50mg/l) (fig. n° VI-9).

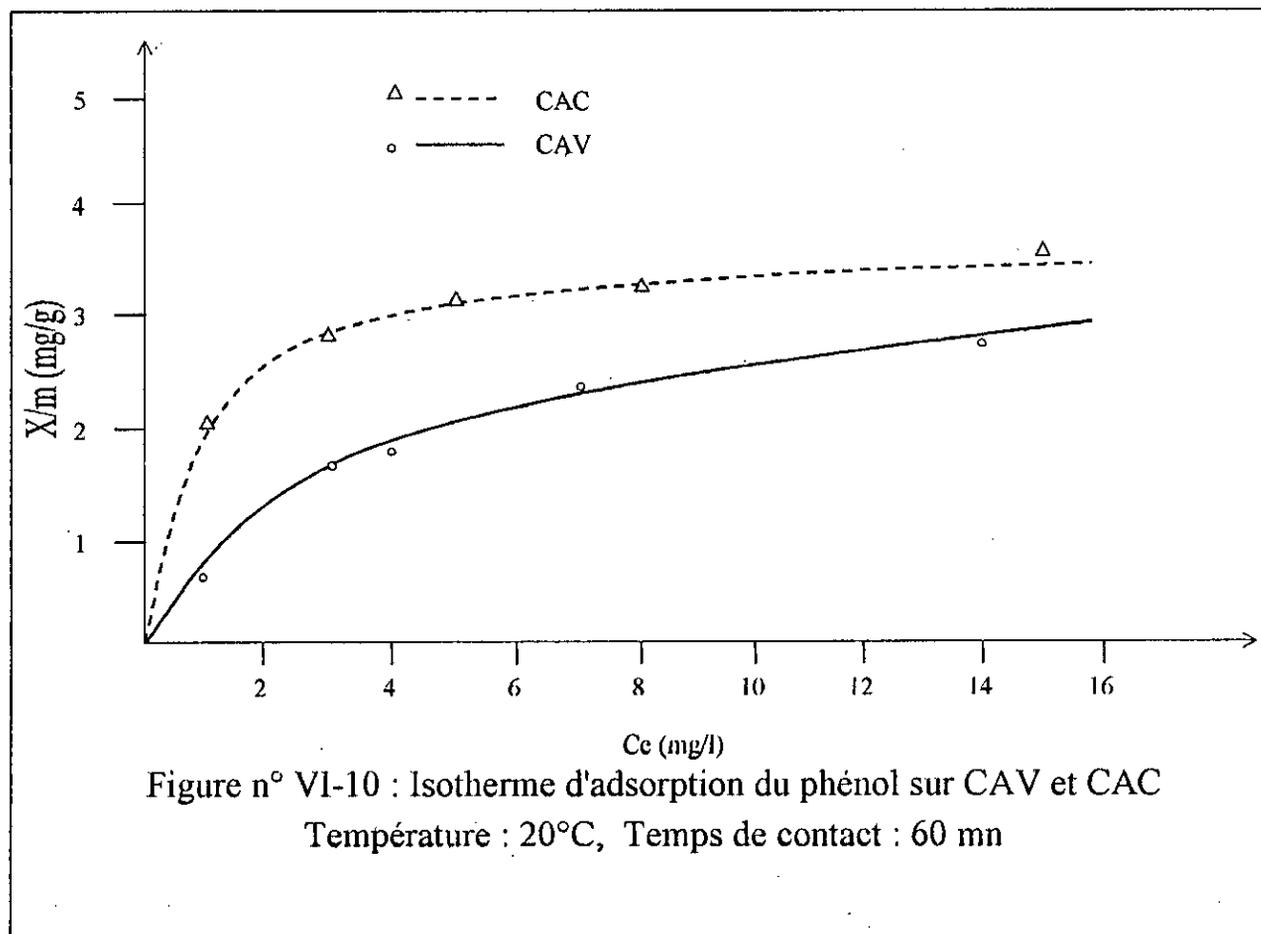
Ces résultats sont d'ailleurs conformes à ceux publiés par Zogorski et Faust (1974).

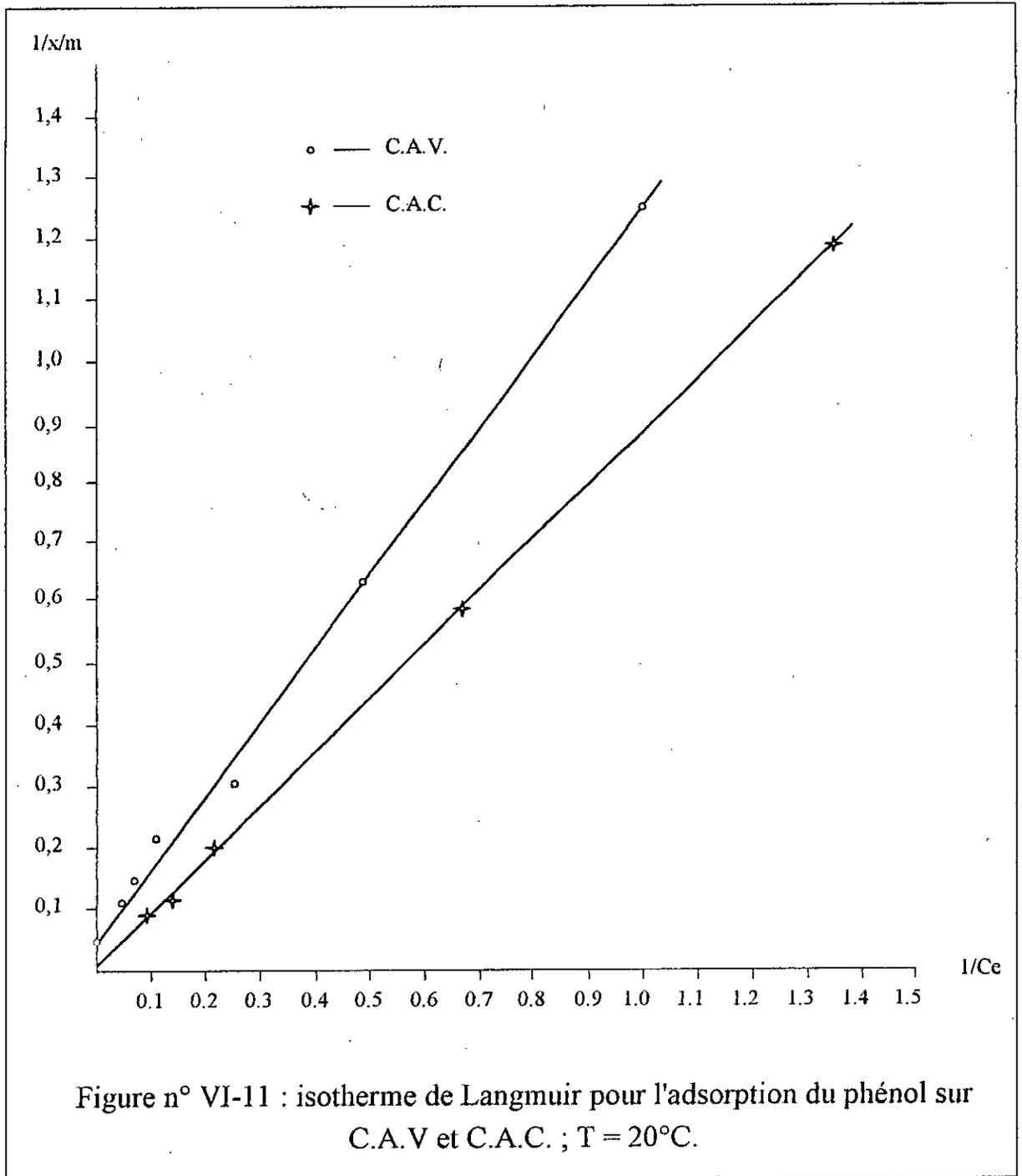


### VI-2-3. Isothermes d'adsorption :

Nous avons ensuite établi les isothermes d'adsorption du phénol sur C.A.V. et sur C.A.C. (fig. n° VI-10). Les résultats montrent que notre charbon actif est légèrement moins performant que le charbon du commerce surtout pour les faibles concentrations de phénol, mais la différence n'est pas significative quand on sait que ses conditions de fabrication peuvent encore être améliorées.

Les deux isothermes (CAV et CAC) sont du type I et indiquent que l'on peut appliquer aussi bien la loi de Langmuir que celle de Freundlich. (fig. VI-11 et VI-12).





**VI-2-3.1. Application de la loi de Langmuir à l'adsorption du phénol sur C.A.V. :**

$$\frac{X}{m} = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

$$\frac{m}{X} = \frac{1 + b \cdot C_e}{a \cdot b \cdot C_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a}$$

$a = q_m$  capacité ultime.

$1/b = K_d$  constante de dissociation de l'adsorbât.

$$\frac{m}{X} = f\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad \text{Quand } C_e \rightarrow \infty \quad 1/C_e \rightarrow 0.$$

Et  $m/X \rightarrow 1/a = 1/q_m$

L'application de la loi de Langmuir à l'adsorption du phénol sur CAV nous permet d'obtenir les résultats suivants :

$$q_m \approx 2,5 \text{ mg/g.}$$

$$K_d \approx 1,23 \text{ soit } b=0,81.$$

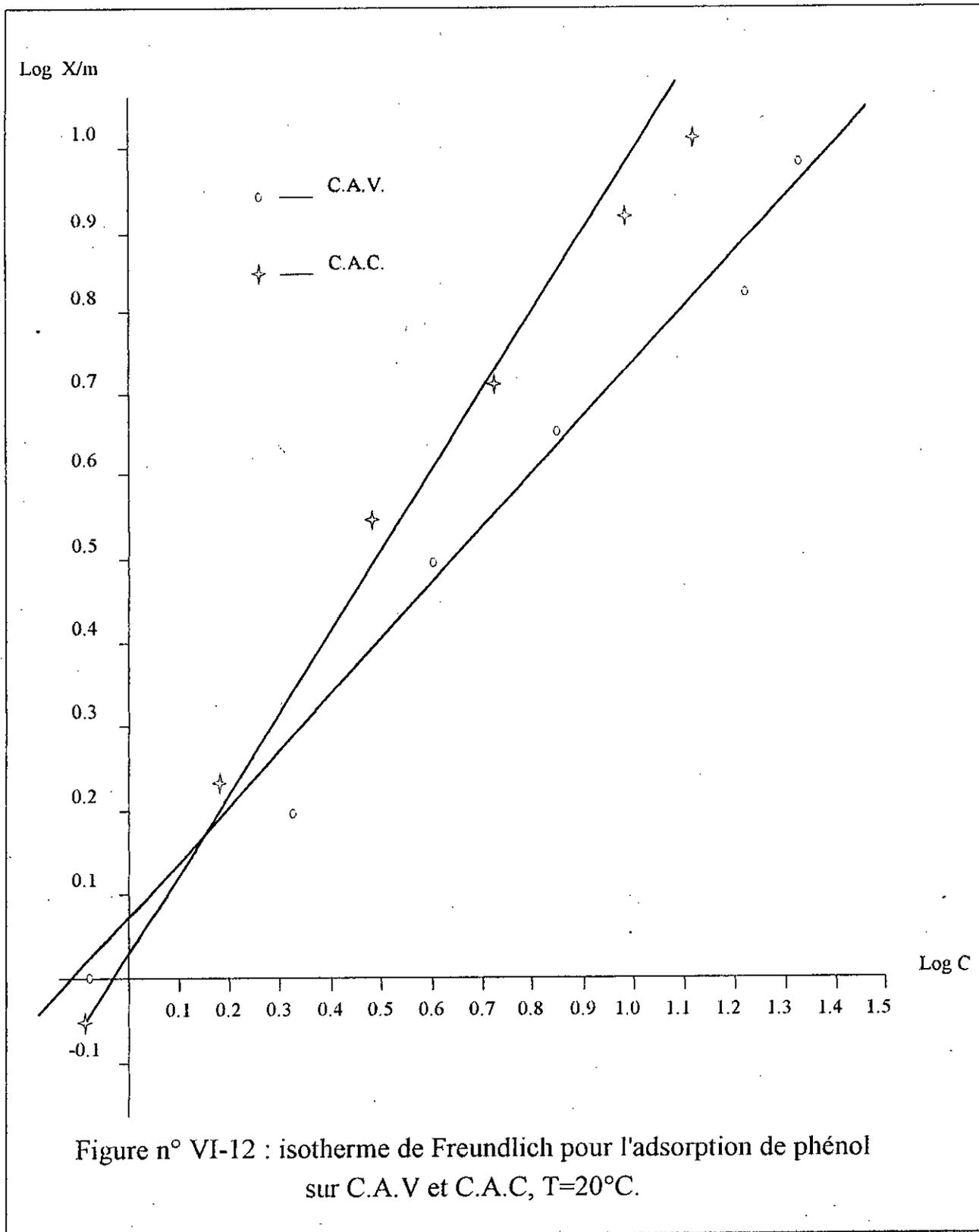
Nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{2,025 \cdot C_e}{1 + 0,81 \cdot C_e}$$

Pour le CAC nous obtenons :  $q_m = 6,7 \text{ mg/g.}$

$$K_d = 4,4.$$

$$\frac{X}{m} = \frac{1,474 \cdot C_e}{1 + 0,22 \cdot C_e}$$



**VI-2-3.2. Application de la loi de Freundlich à l'adsorption du phénol sur C.A.V. et C.A.C :**

$$\frac{X}{m} = k \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Loi de Freundlich}$$

La linéarisation donne :  $\log X/m = \log K + 1/n \log C_e$

Pour le C.A.V. nous trouvons :  $K = 3,98.$   
et  $1/n = 0,53.$   
 $n = 1,9.$

$$\frac{X}{m_{(CAV)}} = 3,98 \cdot C_e^{0,53}$$

Pour le CAC les résultats donnent :  $K = 2,24.$   
et  $1/n = 0,89.$   
 $n = 1,1.$

$$\frac{X}{m_{(CAC)}} = 2,24 \cdot C_e^{0,89}$$

La capacité d'adsorption est plus importante pour le CAC que pour le CAV, ce que confirment les résultats ultérieurs.

#### **VI-2-4. Influence de la concentration initiale sur le taux d'adsorption du phénol sur CAV et CAC :**

Les résultats reportés sur la figure n° VI-13 montrent que le taux d'adsorption du phénol diminue légèrement lorsque la concentration initiale augmente, et ceci aussi bien pour le CAV que pour le CAC.

La capacité d'adsorption étant limitée, le fait d'augmenter la concentration n'entraîne pas une augmentation de cette capacité. D'ailleurs jusqu'à 30 mg/l on n'a pratiquement pas de changement, au delà on obtient l'effet inverse, dû probablement à un encombrement stérique. Ces résultats sont conformes aux travaux de Zogorski et Faust (1974).

#### **VI-2-5. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du phénol sur CAV et CAC :**

L'expérience a été réalisée avec des solutions de phénol à 50mg/l à température ambiante, la vitesse d'agitation variant de 50 à 500 tr/mn. Les résultats sont représentés sur la figure n° VI-14 et montrent que l'augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une diminution de l'adsorption aussi bien sur CAV que sur CAC ce qui pourrait être expliqué par une rupture des liaisons de Van der waals unissant le phénol à la surface du charbon actif (donc une désorption).

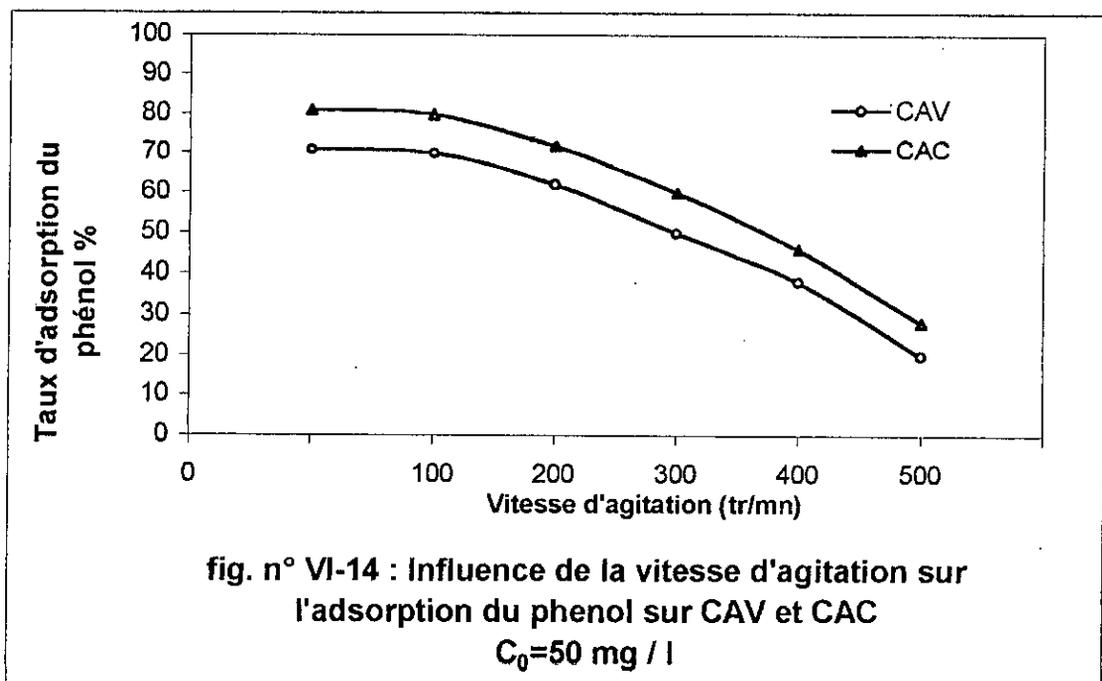
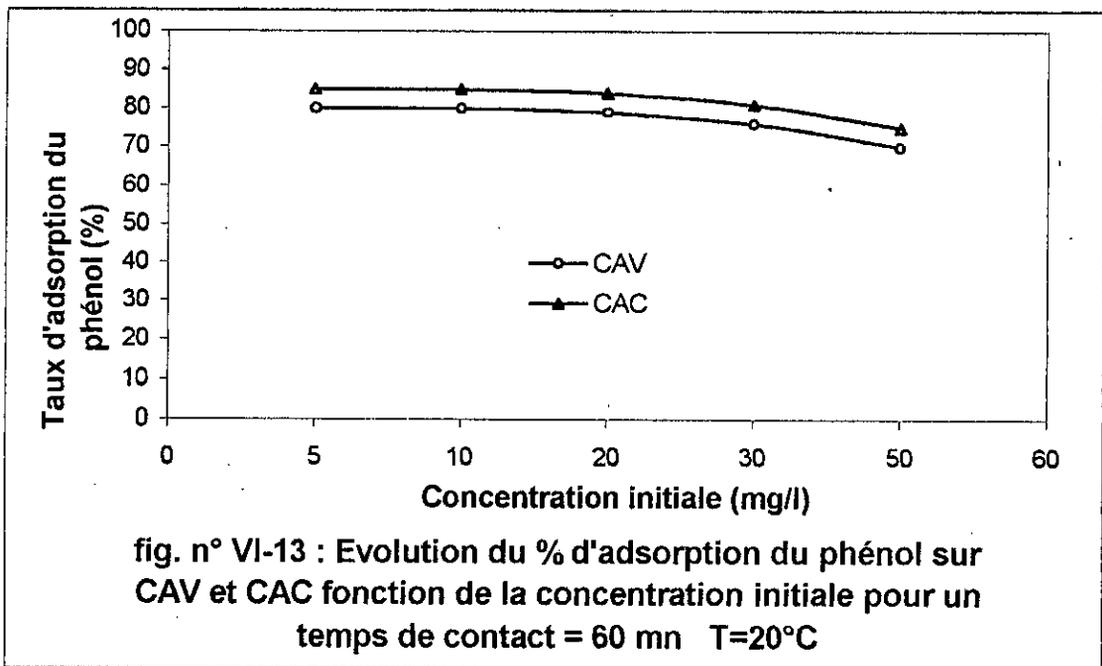
#### **VI-2-6. Influence de la température sur l'adsorption du phénol sur CAV et CAC :**

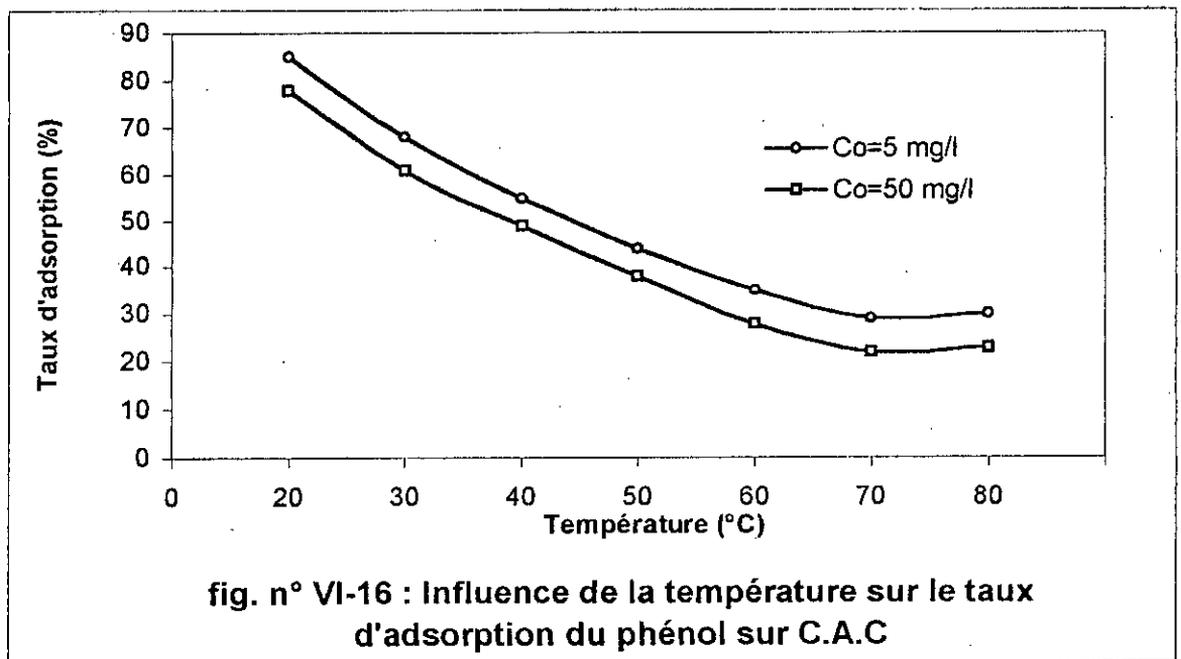
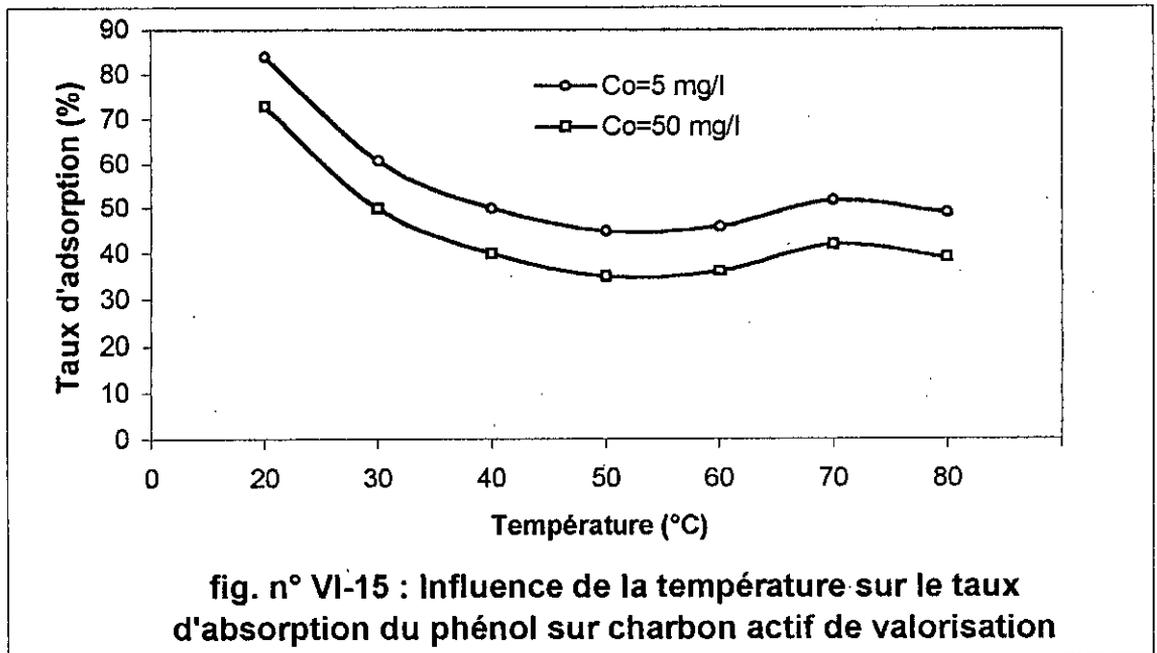
Nous avons étudié l'influence d'une augmentation de température de 20°C (température ambiante) à 80°C sur l'adsorption du phénol sur CAV et CAC et ce pour deux concentrations initiales différentes.

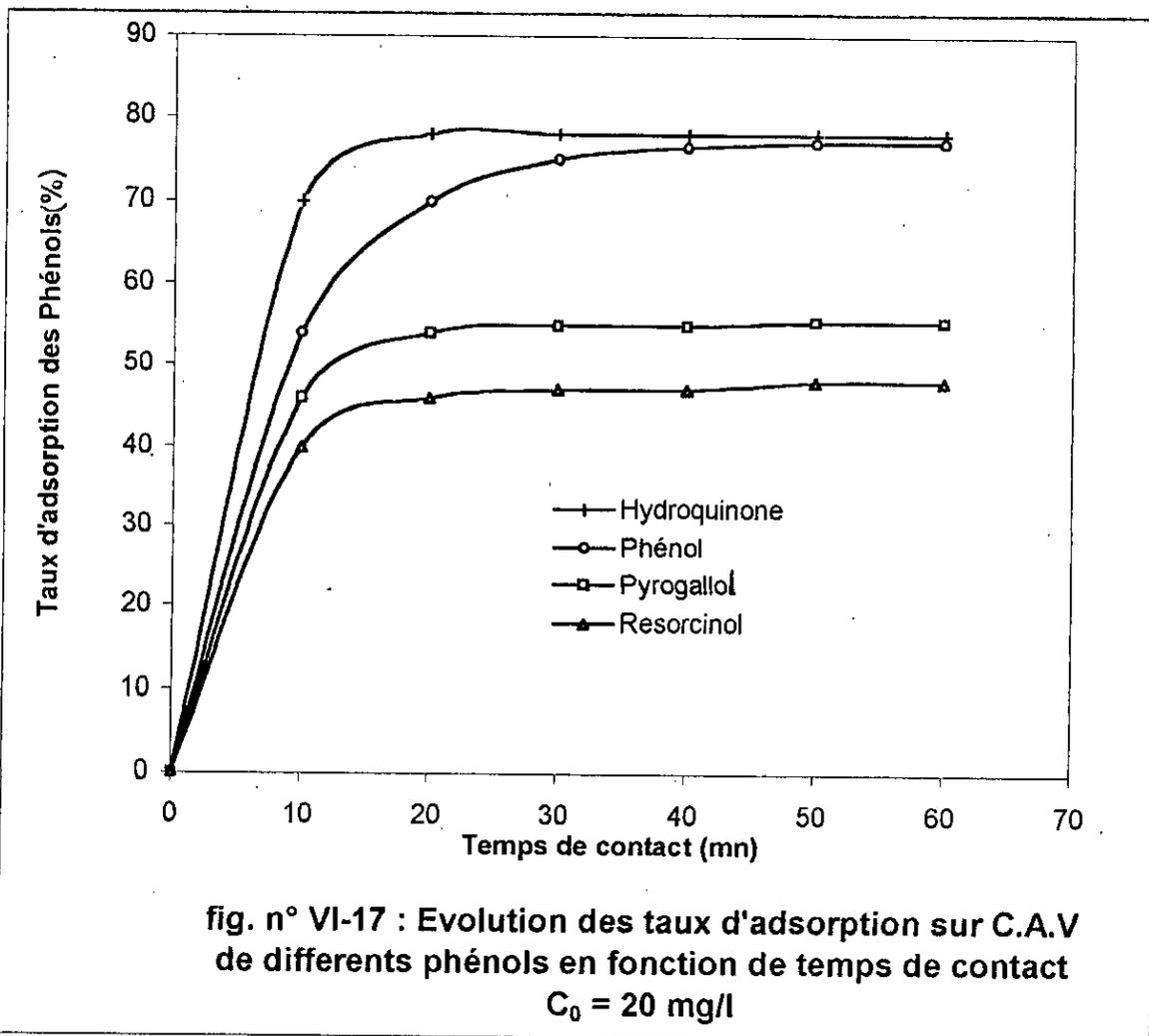
Pour ce qui est de CAV nous constatons que l'augmentation de température induit dans une première étape une diminution du taux d'adsorption (d'environ 50% entre 20 et 50°C), évolution qui semble conforme aux données de la littérature (Zogorski et Faust 1974). De 50 à 70°C une très légère augmentation du taux d'adsorption (environ 5%). Cela pourrait être expliqué par une modification de la structure de notre

charbon actif à ces températures. Au delà de 70°C, le taux d'adsorption du phénol recommence à diminuer (fig. n° VI-15).

Pour ce qui est du CAC, l'augmentation de température induit une diminution régulière du taux d'adsorption jusqu'aux environs de 70°C (fig. n° VI-16). Ce qui semble conforme aux données de Zogorski et Faust (1974). Nous avons par ailleurs effectué des essais d'adsorption de différents phénols sur CAV. Ces essais montrent que, à part l'hydroquinone, les autres phénols testés sont moins bien adsorbés que le phénol (fig. n° VI-17).







### **VI-3. Adsorption des colorants :**

Nous avons étudié l'adsorption d'un colorant acide bleu et d'un colorant basique jaune à partir de solutions synthétiques, aux concentrations habituellement rencontrées dans les eaux résiduaires de l'industrie textile.

Nous avons suivi le protocole adopté pour l'étude du phénol à savoir "étude de l'influence du temps de contact, de la concentration initiale, de la vitesse d'agitation et du pH".

Là encore les résultats montrent que notre charbon actif a une grande capacité d'adsorption vis-à-vis de ces composés (plus de 90% pour des concentrations initiales inférieures à 20 mg/l).

#### **VI-3.1. Cinétique d'adsorption des colorants sur C.A.V. pour différentes concentrations initiales :**

Comme pour le phénol, l'équilibre est apparemment atteint pour les deux colorants étudiés en une heure et le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale (bien qu'en valeur absolue, la quantité de soluté adsorbée est plus grande), (fig. VI-18 et VI-19).

#### **VI-3.2. Cinétique d'adsorption comparée des colorants sur C.A.V. pour une concentrations initiale de 20 mg/l :**

L'équilibre est plus rapidement atteint dans le cas de l'adsorption sur C.A.C pour les deux types de colorants mais, à l'équilibre les taux d'adsorption sont très proches dans les deux cas (supérieure à 90% sur CAV, proches de 100% sur CAC), (fig. VI-20 et VI-21).

#### **VI-3.3. Influence de la température sur l'adsorption des colorants sur CAV et CAC :**

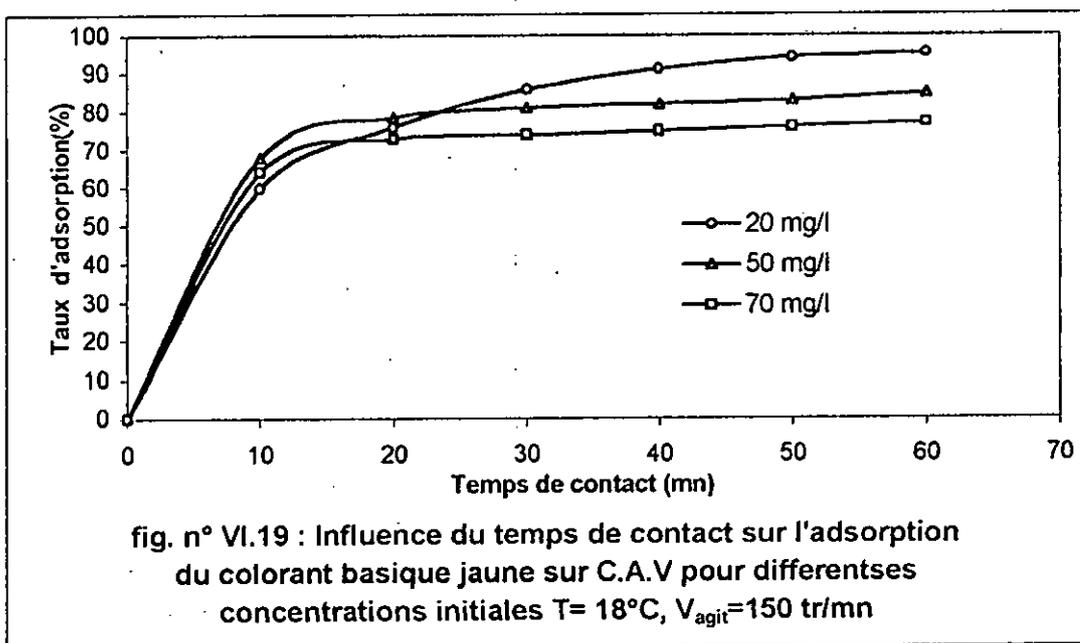
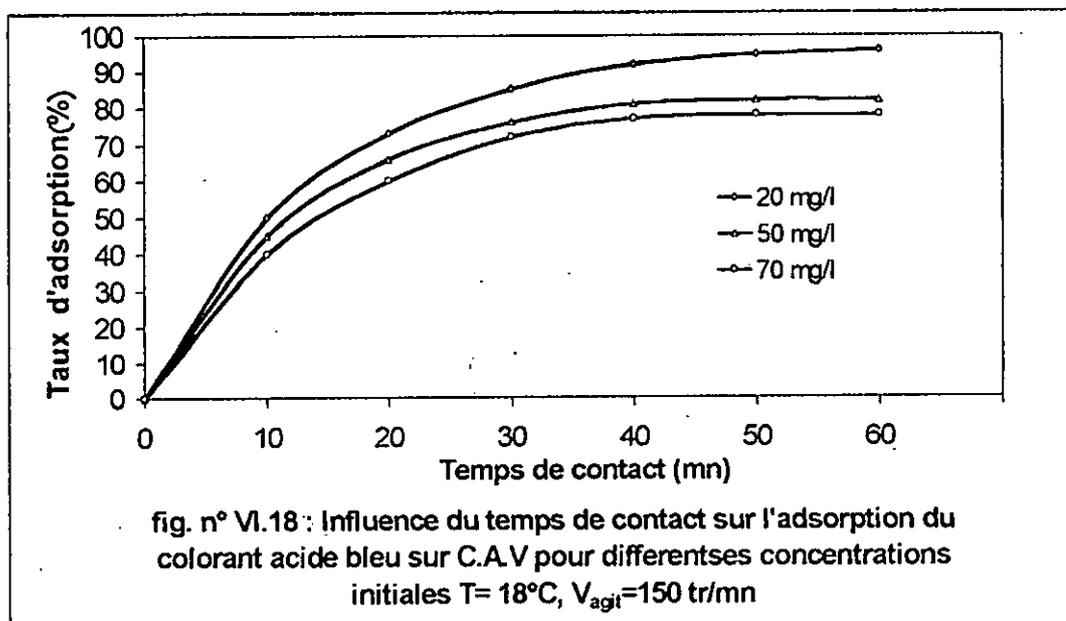
L'augmentation de température entraîne une diminution nette du taux d'adsorption aussi bien sur CAV que sur CAC (fig. VI-22 et VI-23).

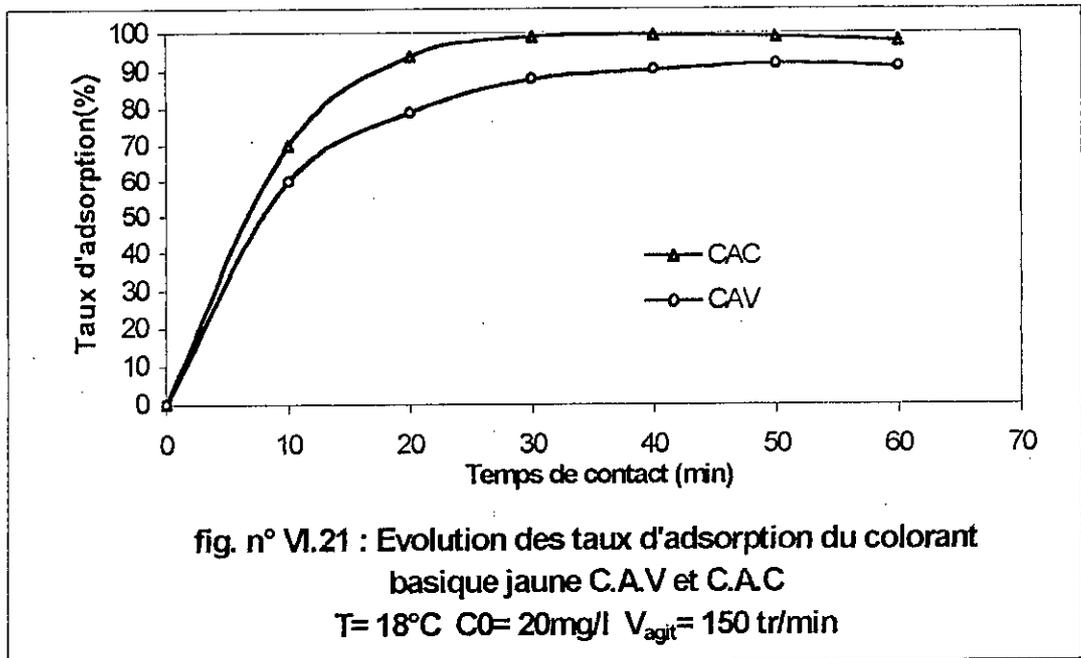
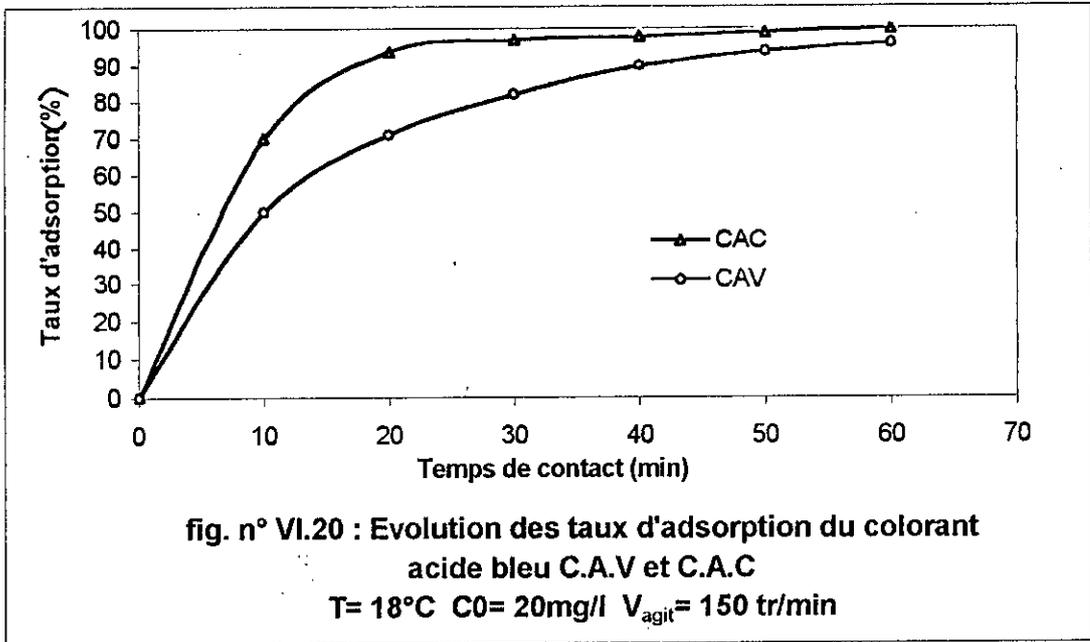
#### **VI-3.4. Influence de la vitesse d'agitation :**

L'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 150 tr/mn environ favorise l'adsorption. Au-delà de 150 tr/mn le taux d'adsorption diminue (fig. VI-24 et VI-25). Nous considérons qu'il y a une vitesse d'agitation optimale, suffisante pour favoriser le contact entre les granules de charbon actif et les molécules de colorants et suffisamment faibles pour ne pas briser les forces d'adsorption (forces de Van der Waals).

#### **VI-3.5. Isothermes d'adsorption :**

Les isothermes obtenus sont du type I et devraient donner lieu à une application des lois de Langmuir et de Freundlich comme pour le phénol (fig. VI-26 et VI-27). Nous avons jugé inutile de vérifier cette application.





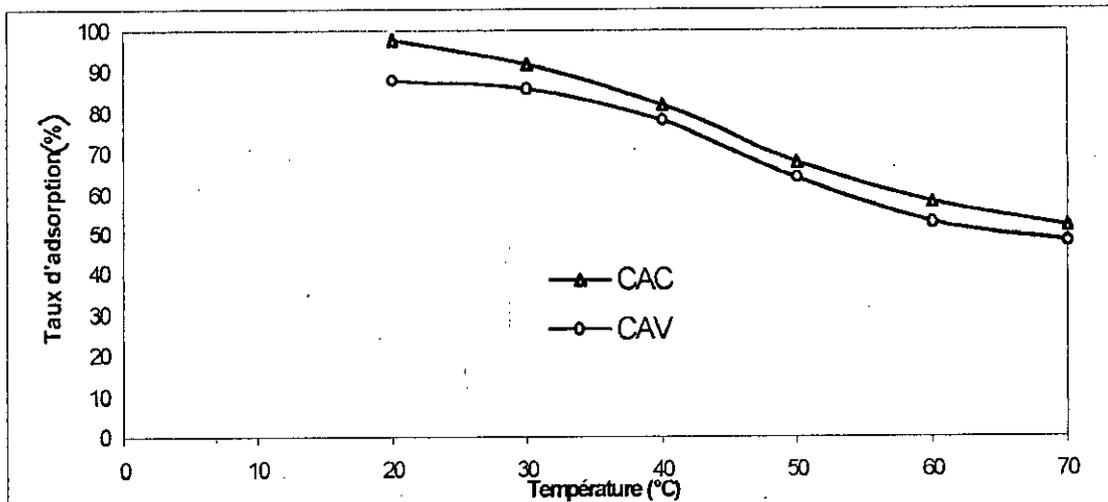


fig. n° VI.22 : Influence de la température sur l'adsorption du colorant  
acide bleu sur C.A.V et C.A.C

$C_0 = 20$  mg/l Vagit= 150 tr/mn Temps de contact = 40 mn

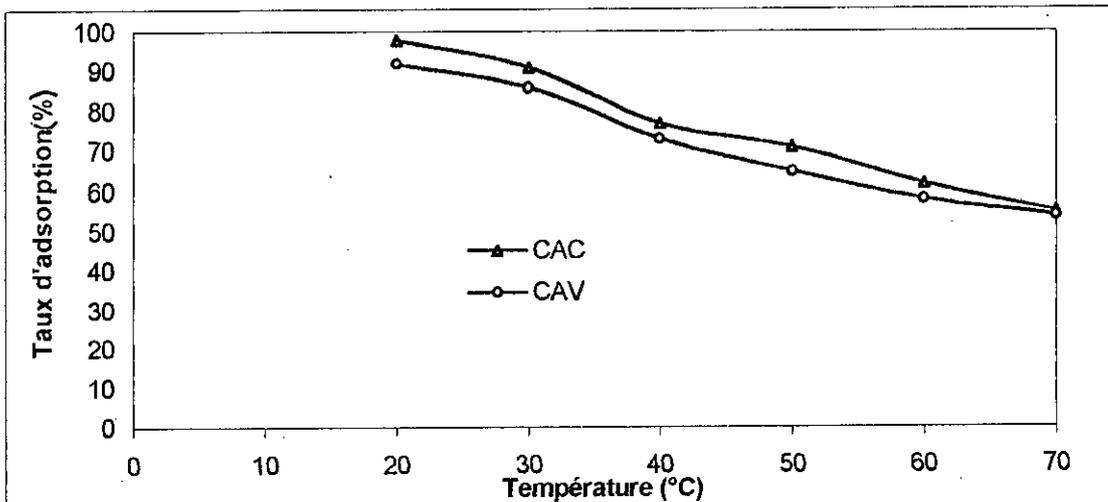
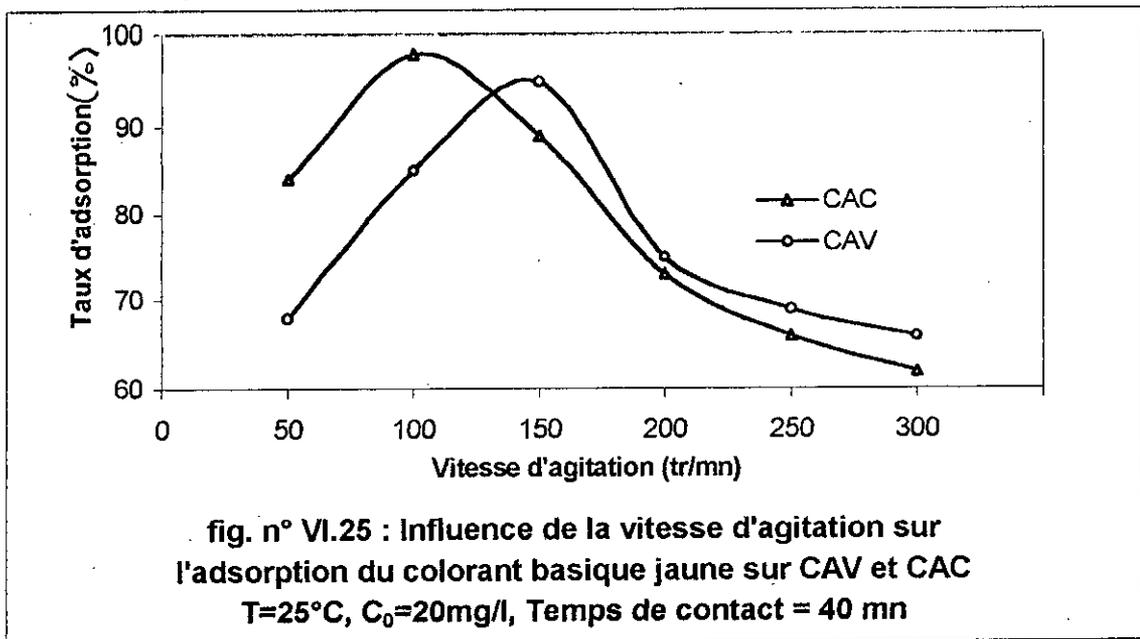
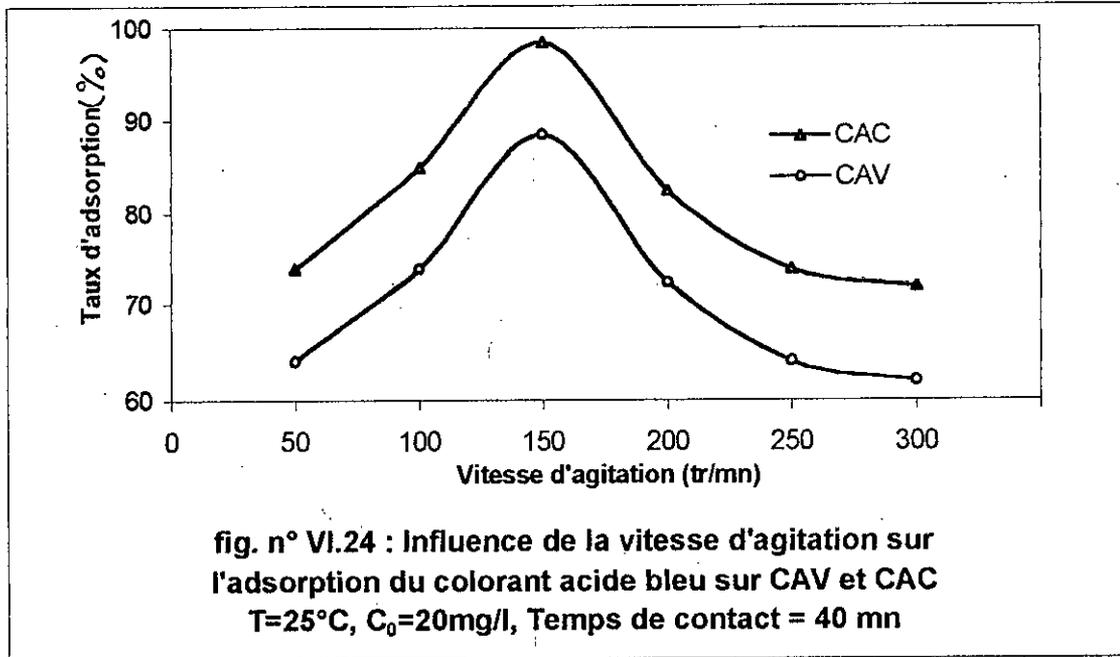
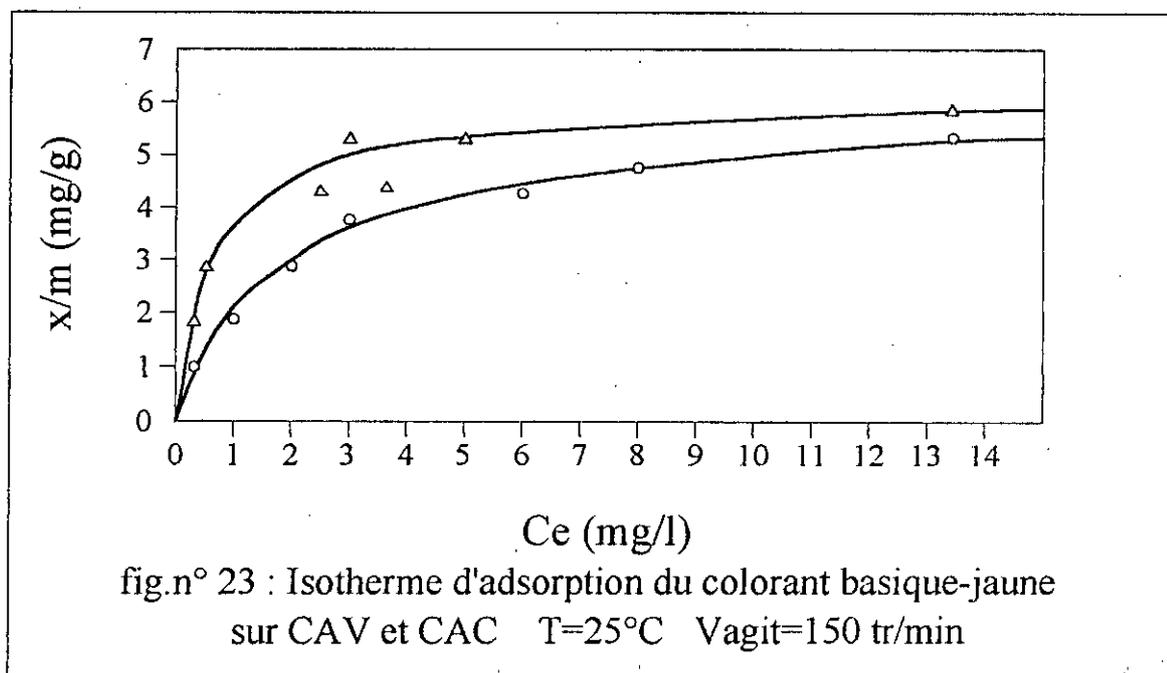
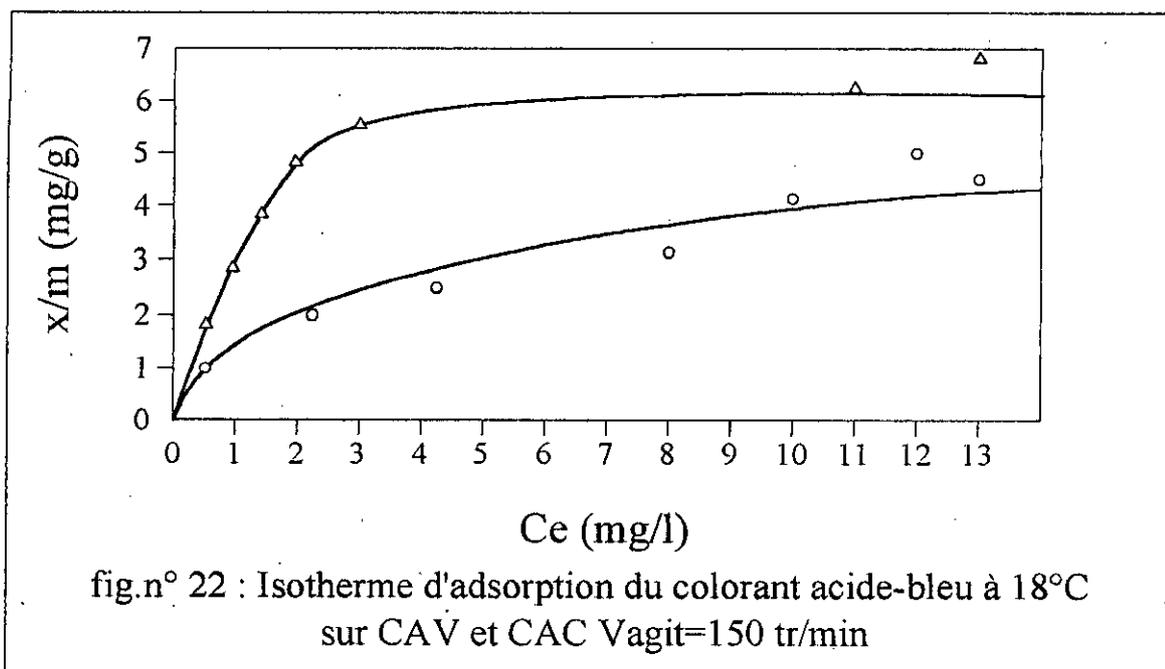


fig. n° VI.23 : Influence de la température sur l'adsorption du  
colorant basique jaune sur C.A.V et C.A.C

$C_0 = 20$  mg/l Vagit= 150 tr/mn Temps de contact = 40 mn





## CONCLUSION

Nos travaux avaient pour objectif principal la valorisation d'un déchet jusque là déversé dans la nature, le marc de café. Les résultats obtenus, aussi modestes soient-ils, montrent que ce déchet peut avantageusement être utilisé dans la fabrication d'un charbon actif et que le produit obtenu ne souffre pas de la comparaison avec les charbons actifs du commerce.

Ces travaux ont montré que le déchet de café peut être aisément transformé en charbon actif en utilisant comme nous l'avons fait la méthode d'activation chimique et que le charbon obtenu a des caractéristiques physiques et chimiques comparables à celles d'un charbon actif du commerce, notamment en ce qui concerne :

- La porosité.
- La surface spécifique.
- La densité.
- Les fonctions de surface.

De plus l'étude comparée des capacités d'adsorption de notre charbon actif et d'un charbon Merck montre que les deux produits sont assez proches l'un de l'autre, aussi bien en ce qui concerne l'adsorption des phénols que celle des colorants étudiés.

Malgré la modestie des moyens utilisés, les résultats obtenus permettent de dégager une évidence que l'on ne saurait occulter : **Nous pouvons fabriquer du charbon actif en Algérie** et nous n'avons pas besoin d'importer des noix de coco ou de brûler le bois de nos maigres forêts pour le faire. La matière première est partout disponible à peu de frais et même le coût des équipements industriels (four, étuve, réacteur, etc.) ne devrait pas décourager un investisseur ayant suffisamment de (bonne) volonté. Le produit fabriqué devait trouver suffisamment d'utilisateurs, une fois que l'Algérie se mettra vraiment à épurer et à traiter ses eaux.

D'autre part le procédé de fabrication est encore perfectible et la qualité du produit pourra sûrement être améliorée de façon à viser plus haut, à envisager une exportation du produit vers des utilisateurs étrangers attirés par un rapport qualité / prix qui sera peut être nettement en faveur du produit algérien, si la main d'œuvre algérienne demeure aussi bon marché qu'elle l'est actuellement.

En ce qui nous concerne plus directement, nous envisageons d'étudier les différentes méthodes de préparation du charbon actif à partir de marc de café, à savoir activation chimique avec différents agents activants et activation thermique à différentes températures, de façon à approcher d'une véritable optimisation du procédé de fabrication.

**BIBLIOGRAPHIE :**

1. **Abram, J.C.** Chem. Ind. 1557, 1969.
2. **Baudu M.** Interactions de molécules organiques avec un charbon actif, thèse de doctorat, université de Rennes, 1990.
3. **Benrachedi K.**, "Préparation d'un charbon actif à partir de marc de café". 1<sup>er</sup> Colloque National de Génie Chimique. Boumerdes (Algérie). 1996
4. **Bernhardt M.**, Sch. Reine. Wabolu, 31 (5), 1970.
5. **Boehm H.P.** Advan. Datal. , (16), 179, 1964.
6. **Boehm H.P. Biel E., Heck W., Sappok R.**, *Angev. Chem.*, (78), 617, 1964.
7. **Boehm H.P.** Advances in Catalysis, (16), 198, 1966.
8. **Boehm H.P.** *Angev. Chim.*, (78), 617, 1966.
9. **Brunauer S., Emmet P.H, Teller E.**, *J. Am. Chem. Soc.* , 60, 306, 1938.
10. **Chitour S.E.**, Physico-chimie des surfaces, OPU, 1981.
11. **Degremont :** "Mémento Technique de l'eau", Editions Lavoisier Paris, 1989.
12. **Desjardins R.** "Le traitement des eaux", E.P. Montréal 1990.
13. **Dubin M.M.** *Guartely Reviews*, (9), 101, 1955.
14. **Dubin M.M.** *Chem. Physic. Carbon*, (2), 51, 1966.
15. **Edeline F.** l'épuration Physico-chimique des eaux Cebedoc SPRI liège, 1992.
16. **Fiessinger F., Richard Y.**, *TSM*, (70), 271, 1975.
17. **Fiessinger F., Richard Y.**, *TSM*, (10), 415, 1975.
18. **Gaid K.**, "Modes d'élimination de composés sur filtres", Thèse de doctorat, Université de Rennes, 1981.
19. **Gaid K., Lemarchand D., Martin G., Cavelier C.**, *Wasser Berlin*, 1981.
20. **Gaid K. Le Cloirec P., Martin G.**, *TSM, L'eau*, (6), 251, 1982.
21. **Gaid K. Le Cloirec P., Martin G.**, "Approche des mécanismes de traitement et d'épuration des eaux par le charbon actif ". Rapport interne Lab. CNGE Rennes, 60p, 1982.
22. **Guyon**, "Contribution à l'étude de fonctions chimiques de surface des carbonnes" Thèse, Strasbourg, 1975.

23. **Kast W., Otten W.** Intern. Chem. Eng. 29,2, 197-211, 1987.
24. **Ladousse A.** Service Environnement, Elf Aquitaine Communication Personnelle, 1989.
25. **Le Cloirec P., Martin G.** TSM-l'eau, (175), 1984.
26. **Le Cloirec P., Gaïd K., Martin G., Sibony S.,** Env. Techn. Letters, (3), 257, 1982.
27. **Lemarchand D.** "Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif " Thèse de docteur-Ingénieur, Université de Rennes, 1981.
28. **Martin G., Laffort P.,** Odeurs et désodorisation dans l'environnement ; Ed. Lavoisier Paris, 313, 1991.
29. **Mc Carty P.L., Agro D., Reinhard M.,** JAWWA, 71 (11) 683, 1979.
30. **Montgomery J.M.,** Water Treatment Principles and Design, Wiley Interscience Pub. New York, 174, 1985.
31. **Montiel A.** TSM (4), 147, 1976.
32. **Papirer E.,** Séminaire du GRUTTEE, Paris avril 1981.
33. **Puri B.R.,** Carbon, (4), 391, 1966.
34. **Puri B.R., Kaistha B.C., Vardhan Y., Mahajan O.P.,** Carbon, (11), 329, 1973.
35. **Puri B.R., Bharway SS., Kumar V., Mahajan O.P.,** Indian Chem. Soc., 70 (52), 26, 1975.
36. **Sontheimer H.,** JAWWA, 70 (7), 393, 1978.
37. **Thiellement L. Florentin D.** "Sur les constituants minéraux normaux des solutions de café" Ann. Fat. Frauds. 415, 1937.
38. **Topallian P.,** Thèse, Universitat Karlsruhe, 1982.
39. **Voyutsky S.,** "Colloid Chemistry", Mir Publishers Moscow, 90, 1978.
40. **Walker P.L.,** J. Ann. Scientist., (50) 259, 1962.
41. **Weber W.J.,** JWPCF (40) 583, 1970.
42. **Winnacker K., Kùchler L.,** Traité de chimie Appliquée, tome 8 "Chimie organique IV", ed. Eyrolles, Paris, 1979.
43. **Winston A.L., Winston K.B.,** "The analysis of food" Ed. J. Wiley and Sons ; New York, Vol.1, 1945.

44. **Yehaskel A.** "Activated Carbon : Manufacture and Regeneration " Noyes Tata Co. N.Y. 1978.
45. **Zarrouki M.** "Caractérisation des Interactions entre charbon actif et solution de dicyanoaurate de Sodium" thèse de Doctorat, S<sup>t</sup>-Etienne France, 1994.
46. **Zogorski J.S., Faust S.D.** Chem. Ing. Prog. , 89, 1974.

## ANNEXES

### Annexe 1 : Préparation des solutions titrées.

1. Solution d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  3N :

Prélever 66.33 ml d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentré (85%,  $d_4^{20} = 1.689$  ) et les porter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

2. Solution  $\text{ZnCl}_2$  :

Nous ajoutons le  $\text{ZnCl}_2$  divalent sous forme de poudre ( $M=136.28$ ) dans le mélange  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + déchet de café de façon à respecter le rapport 204.42 g de  $\text{ZnCl}_2$  pour 1000ml d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  3N.

3. Solution d'iode 0.1 N :

Dissoudre 12.690g d' $\text{I}_2$  bisublimé dans de l'eau et avec 24g de KI exempt de  $\text{KIO}_3$  et porter à 1 l.

Si l'on ne dispose pas d' $\text{I}_2$  bisublimé on peut utiliser une solution de  $\text{KIO}_3$  0.1N et y ajouter un excès de KI, la réaction produira du  $\text{I}_2$ .

4. Solution de phénol 1g/l :

Solubilité maximale dans l'eau 77ml/1l d'eau à 20°C.

$$d_4^{11} = 1.058$$

Soit environ 81.7g/l (solubilité maximale du phénol dans l'eau).

Peser 1000mg et les dissoudre dans 1litre d'eau.

### **Annexe 2 : Détermination de l'indice de phénol.**

On met dans un erlenmeyer une masse connue de charbon actif broyé ; on y ajoute 200ml d'une solution de Phénol à 200 mg/l en agitant ensuite pendant 30 à 40 mn (le temps d'arriver à l'équilibre). On procède ensuite à la séparation par filtration. On lave le charbon retenu sur le filtre pour récupérer tout le phénol non adsorbé et qui se retrouve en principe dans le filtrat.

Ce dernier est additionné de 10ml de Hcl concentré puis de bromure et enfin de bromate de Potassium, il se forme alors une coloration jaune correspondant à la formation de Br<sub>2</sub> qui disparaîtra ensuite avec la formation du précipité blanc de tribromophénol. On filtre, et lave le précipité, et on récupère le filtrat qui contient en principe l'excès de Brome moléculaire formé par la réaction Bromure-Bromate qui n'a pas réagi avec le phénol.

On ajoute au filtrat 8ml de solution de KI à 12.5%, on agite pendant 2mn puis on dose l'iode libre selon la méthode classique par du thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon.

### **Annexe 3 : Détermination de l'indice d'iode.**

Une masse déterminée *P* de charbon broyé et passant au tamis de 0.08mm est séchée à 105°C puis mise dans un erlenmeyer de 250ml, on y ajoute 10ml de HCl à 5%. On agite ensuite et on chauffe jusqu'à ébullition pendant 1mn pour augmenter la mouillabilité du charbon puis on laisse refroidir. On ajoute ensuite 100ml d'une solution d'iode (I<sub>2</sub>) à 0.1 N on agite pendant 30mn puis on filtre immédiatement et on dose l'iode dans le filtrat en présence de quelques ml d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à disparition de la coloration bleue.

$$\text{Indice d'iode} = \frac{(V_0 - V_1) \times 0.0127}{P} \times 100 \text{ en mg/g.}$$

*V*<sub>1</sub> et *V*<sub>0</sub> : volume de solution de thiosulfate correspondant à l'essai d'adsorption et à l'essai à blanc (en ml de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 N)

0.0127 : Masse d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate 0.1N.

100 : Pour faire correspondre à 100 g de charbon actif.

## **Annexe 4 : Aide à la compréhension des paramètres usités et à la lecture de la courbe de granulométrie.**

L'analyse de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'un GRANULOMETRE A LASER DE TYPE MASTERSIZER, qui est un kit composé suivant :

- 1- L'analyse de type, banc comprenant principalement un générateur de source laser, différentes lentilles interchangeable, deux analyseurs (et voie humide et sèche), une façade de convergence de lumière, 44 détecteurs (capteurs) et une carte électronique d'interface.
- 2- Deux échantillons (voie humide et voie sèche).
- 3- Un computer de type Compaq Pentium.

Les statistiques de la distribution sont calculées d'après les résultats, en utilisant les dérivés  $D[m, n]$ .

$D(v, 0.5)$ ,  $D(v, 0.1)$   $D(v, 0.9)$  sont des mesures standards de l'analyse.

$D(v, 0.5)$ , est la taille de particules laquelle 50% de l'échantillon à une taille inférieure et 50% de l'échantillon à une taille supérieure à cette taille. Valeur est également connue sous le nom de MMD (Mass Median Diameter).

$D(v, 0.1)$  est la taille de particule pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

$D(v, 0.9)$  est la taille de particules pour laquelle long 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

$D[4,3]$  est le diamètre moyen (percentiles volume).

$D[3,2]$  est le diamètre moyen pondéré en surface. Cette valeur est également connue sous le nom de "diamètre de Sauter".

Le span est la mesure de la largeur de la distribution. Plus cette valeur est faible, plus la distribution est étroite.

La largeur se calcule par la formule ci-dessous :

$$\frac{D(0.9) - D(0.1)}{D(0.5)}$$

Concentration est la concentration volumique. Elle se calcule selon la loi de Beer-Lambert et s'exprime sous forme de pourcentage.

Distribution indique le type de distribution qui à été utilisé pour l'analyse.

Obscurisation aide à fixer la concentration de l'échantillon lorsque celui-ci est ajouté au dispersant. C'est une mesure de la qualité de lumière laser perdue, dû à l'introduction de l'échantillon dans le faisceau laser. La plage idéale s'étend de 10% à 30%.

L'uniformité est une mesure de l'écart absolu à partir de la médiane.

Lecture du rapport.

Le graphe se présente sous forme d'échelle logarithmique.

L'abscisse (X) indique le diamètre des grains en  $\mu\text{m}$  et l'ordonnée (Y) avec deux échelles :

L'échelle de droite est relative aux pourcentages (%) des fractions lues sur la courbe de fréquence ; l'échelle de gauche, indiquant le pourcentage (%) cumulé dans le cas où une courbe cumulative est représentée.

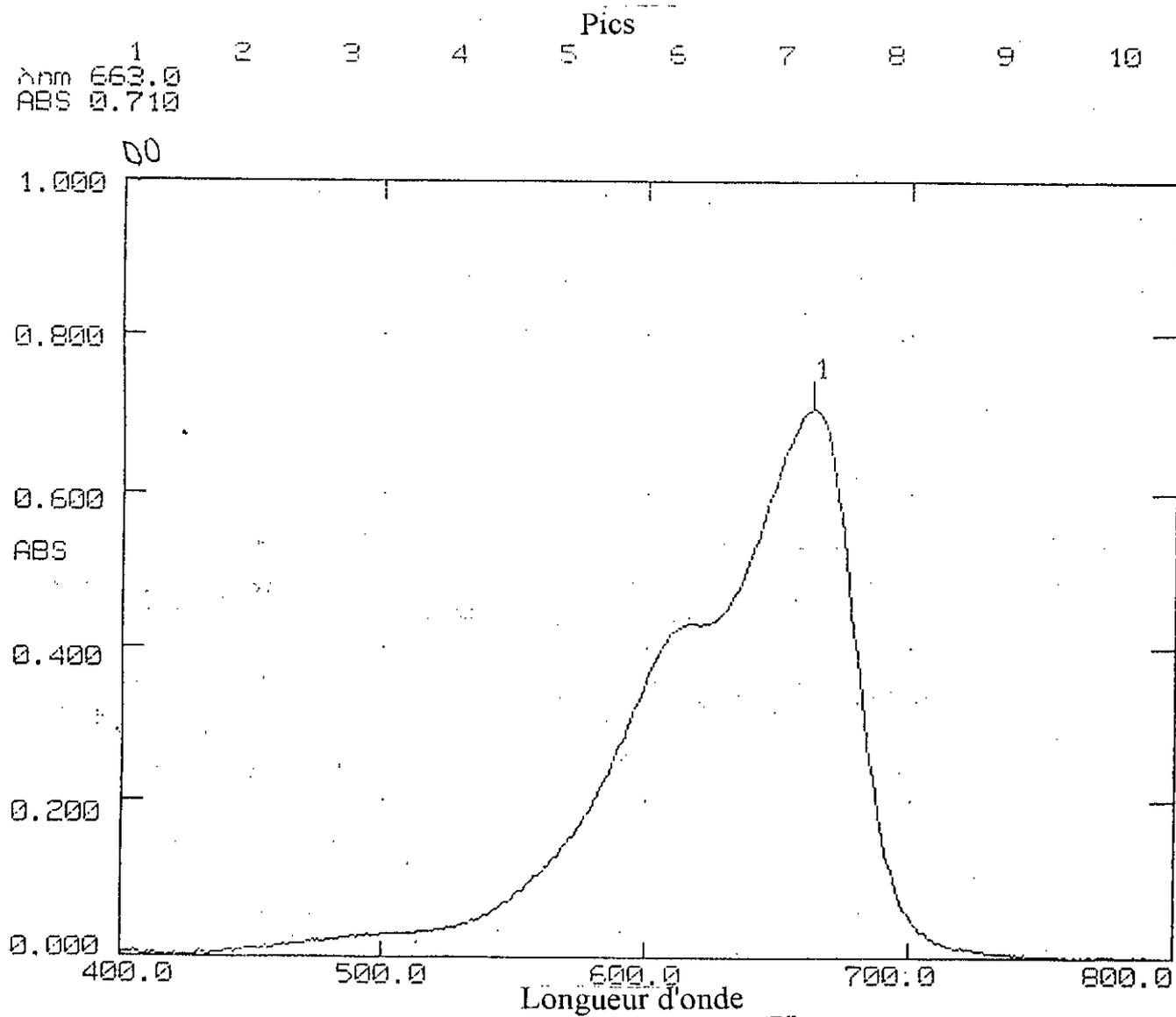


Fig. n° 5 : Courbe d'absorbance du bleu de méthylène de concentration 10mg /l.

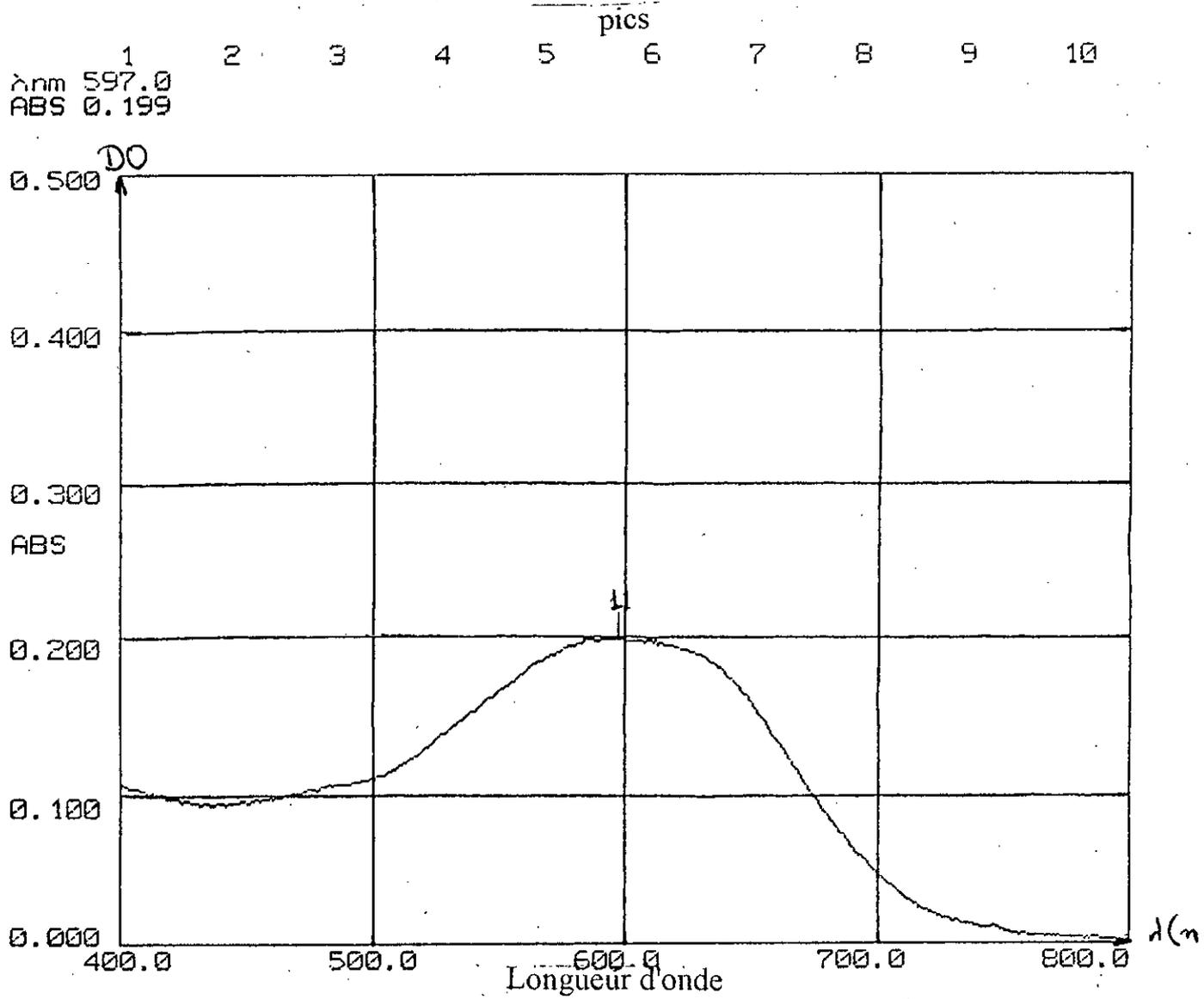


Fig. n° 6 : Courbe d'absorbance du colorant acide bleu.

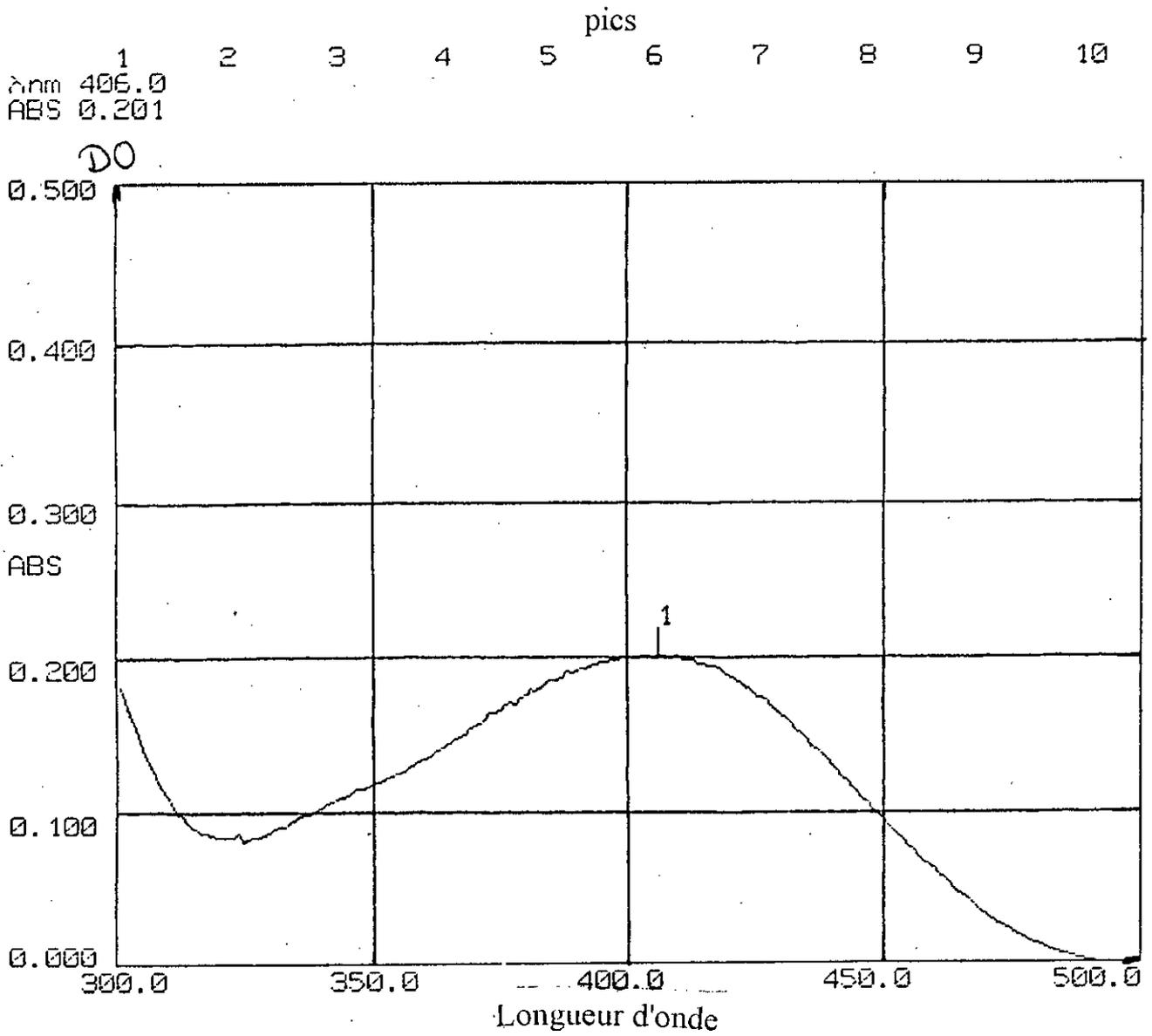


Fig. n° 7 : Courbe d'absorbance du colorant basique jaune.

