République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE YAHIA FARES de Médéa

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

MEMOIRE DE MASTER

En vue d'obtention du diplôme de master en génie des procédés pharmaceutiques

Thème

Valorisation d'une biomasse végétale pour le traitement d'un effluent pharmaceutique

Proposé et dirigé par :

Dr. TERKMANE. N

Présentés par :

KARA Ismail

DOUAER Ali

Membre de jury :

Pr Benkortbi Othmane	Professeur	Président
Dr. Fergani Zineb	MCB	Examinatrice
Dr. Terkmane Naila	MCB	Encadreur

Promotion 2019-2020

Remerciement

Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance, ma haute considération et mon profond respect à mon encadreur, ***Dr. TERKMANE Naila****, qui m'a guidé et encouragé au cours de ce travail, également pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

Nous remercions vivement les membres du jury Pr. Benkortbi O.et Dr. Fergani Z. qui nous ont fait le grand honneur pour la lecture de ce mémoire et aussi d'avoir accepté de juger notre travail, qu'ils trouvent ici l'expression de nos sentiments les meilleures et nos remerciements les plus sincères en guise de notre humble reconnaissance pour l'intension qu'ils ont prêtée à notre travail.

Enfin merci à ***Nos parents,*** *pour leur soutien continu durant mes longues études*

Dédicace

Je dédie le fruit de mon modeste travail à :

Mes très chers parents qui se sont dévoué corps et âmes pour me voir réussir dans ma vie que dieu les gardent,

Mes frères,

Mes sœurs,

Tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu durant les périodes les plus pénibles avec tant d'amour.

À tous mes amies

Et À tout la promotion de génie des procédés pharmaceutiques 2019/2020

Ismail

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mon cher père qui est toujours présent dans mon cœur .Tu es un pilier solide et incontournable pour ma personne et mon parcours, que Dieu te donne la santé et longue vie

La chandelle de ma vie, ma très chère mère, Que ce travail soit pour toi le témoignage de mon infinie reconnaissance pour ton aide précieuse et toutes ces années de compréhension.

Mes chers frères et sœurs.

A tous mes amis, et à tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité les noms.

A tous ceux qui m'ont encouragée tout au long de mes études.

Et À toute la promotion de génie des procédés pharmaceutiques dont nous avons passé ensemble des années exceptionnelles

ALI

Tables des matières

Remerciement

Dédicace

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviations

Introduction générale ……. 1

Chapitre I : LA POLLUTION

I.1. Introduction …….. 3

I.2. Définition de la pollution ……. 3

I.3. Classification de la pollution …… 3

I. 4. Types de pollution ……... 4

I. 4.1. Pollution de l'air …….. 4

I. 4.2. Pollution des sols ……. 4

I. 4.3. Pollution de l'eau …… 5

I. 5. Effluents liquides ……... 5

I. 5.1. Différents types de polluants ……... 5

I. 5.1.1. Pollution organique …….. 5

I. 5.1.2. Pollution minérale …… 6

I. 5.1.3. Pollution microbiologique …… 6

I. 5.1.4. Métaux lourds …….. 6

I. 5.1.5. Huiles et graisses …….. 6

I. 5.2. Paramètres de pollution …… 6

I. 5.2.1. paramètres physiques ……... 6

I. 5.2.2. paramètres chimiques ……... 7

I. 5.3. Méthodes de traitement des effluents industriels liquides ……... 8

I.5.3.1. Prétraitements des eaux usées (Traitements premier) ……... 9

I.5.3.2. Traitement physico-chimique (Traitements secondaire) …….. 12
I.5.3.3. Traitement biologique ……... 16
I.3.3.3. Traitement des boues ……. 18
I .6. Conclusion …… 18

Chapitre II: ADSORPTION

II.1. Introduction …… 20
II.2. Définition …… 20
II.3. Types de l'adsorption …….. 20
II.3.1. Adsorption physique (physisorption) ……... 20
II.3.2. Adsorption chimique (Chimisorption) ……. 21
II.4. Mécanisme d'adsorption ……. 22
II.5. Cinétique de l'adsorption …… 23
II.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre ……. 23
II.5.2.Modèle cinétique du pseudo-second ordre ……... 24
II.6. Types d'isothermes d'adsorption …… 24
II.6.1. Concept d'isotherme d'adsorption ……... 24
II.6.2. Isothermes d'adsorption ……... 25
II.6.3. Capacité d'adsorption …….. 26
II.6.4. Modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption …….. 27
II.6.4.1. Modèle de Langmuir ……. 27
II.6.4.2. Modèle de Freundlich ……... 28
II.6.4.3. Modèle de B.E.T (Brunauer – Emmet - Teller) …… 29
II.6.4.4. Autres modèles ……. 29
II.7.Approche thermodynamique de l'adsorption …….. 30
II.8. Facteurs influençant l'adsorption …… 30
II.8.1.1. Surface spécifique ……. 30
II.8.1.2. Distribution de la taille des pores ……. 31
II.8.1.3. Nature de l'adsorbant …… 32
II.8.2. Facteurs liés à l'adsorbat …….. 32
II.8.2.1. Nature de l'adsorbat ……. 32
II.8.2.2. Solubilité ……... 32

II.8.2.3. Dimensions moléculaires …….. 32
II.8.3. Facteurs liés aux conditions opératoires …….. 32
II.8.3.1. Température …….. 32
II.8.3.2. Point isoélectrique (pH Zéro point charge) ……. 33
II.8.3.3. Concentration ……... 33
II.9. Applications industrielles de l'adsorption …….. 33
II.10. Adsorbants …… 34
II.10.1. Définition ……... 34
II.10.2. Principaux adsorbants industriels …….. 34
II.10.3. Propriétés physiques des adsorbants …….. 34
II.11. Conclusion …… 35

Chapitre III: CHARBON ACTIF

III.1. Introduction …….. 36
III.2. Définition du charbon ……... 36
III.3. Fabrication du charbon …….. 36
III.3.1. Définition de la biomasse ……... 36
III.3.2. Préparation du charbon à partir de la biomasse …….. 37
III.4. Charbon Actif …… 37
III.4.1. Définition du charbon actif …….. 37
III.4.2. Elaboration de charbon actif …… 38
III.4.2.1. Pyrolyse ……... 38
III.4.2.2. Activation …… 39
III.4.3. Classification ……... 41
III.4.3.1. Charbon actif en grain(SAG) …… 41
III.4.3.2. Charbon actif en poudre (CAP) …… 42
III.4.3.3. Charbon en forme de fibres (FCA) …….. 43

III.4.4. Propriétés chimiques et structurales des CA ……... 43
III.4.4.1. Structure poreuse ……... 43
III.4.4.2. Réactivité de surface ……. 44
III.4.4.3. Groupements de surface ……... 45
III.4.4.4. Formation des sites actifs à partir des groupements fonctionnels …… 45
III.4.5. Domaines d'applications des CA ……. 46
III.5. Conclusion ……... 46
Conclusion générale ……. 47
Références bibliographiques

Liste des tableaux

Tableau I. 1	Caractéristique des eaux usées urbaines…….	08
Tableau I. 2	Les meilleurs coagulants utilisés ……...	13
Tableau I. 3	Rendement de réduction de la pollution par décantation (%)……	15
Tableau II.1	Caractéristiques de l'adsorption physique et chimique …….	22
Tableau III.1	Distribution de la taille des pores selon IUPAC (1985) ……	44

Liste des figures

Figure I. 1	Dégrilleur 20mm ……..	09
Figure I. 2	Dessableur circulaire ……	11
Figure I. 3	Dessablage-Déshuilage …….	12
Figure I. 4	Back de neutralisation, coagulation, floculation ……..	14
Figure I. 5	Schéma d'un Décanteur industriel …….....	15
Figure I. 6	Basin biologique …….....	16
Figure I. 7	Décanteur du premier stade ……..	17
Figure I. 8	Décanteur du deuxième stade …….....	17
Figure I. 9	Incinérateur industriel …….....	18
Figure II. 1	Schéma illustrative de la physisorption et la chimisorption …….	21
Figure II. 2	Schéma du mécanisme d'adsorption …….	23
Figure II. 3	Classes des isothermes d'adsorption en phase liquide …….	26
Figure II. 4	Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich. ……..	29
Figure II. 5	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant (CA)……..	31
Figure III.1	Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure …….....	37
Figure III.2	Diagramme schématique de processus de la production du CA……	41
Figure III.3	Charbon actif en grain ……..	42
Figure III.4	Charbon actif en poudre …….....	42
Figure III.5	Tissus de FCA au MEB (600µm) …….	43
Figure III.6	Structure schématique des pores de FCA et CAG …….....	44
Figure III.7	Génération de sites actifs par décomposition des groupes fonctionnels oxygénés au cours d'un traitement thermique …….	46

Abréviations

Abréviations	Signification
CAG	Charbon actif en grain
CAP	Charbon actif en poudre
COV	Composés organiques volatils
$\mathbf{C_e}$	La concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)
C_t	Concentration de l'adsorbat à l'instant **t** (mg/L)
$\mathbf{C_0}$	Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)
$\mathbf{DBO_5}$	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande biologique en oxygène
FCA	Charbon actif en forme de fibre
$\mathbf{K_f}$	Constante de Freundlich.
MES	Matières en suspension
Q	Capacité d'adsorption sur support (mg/g)
$\mathbf{Q_e}$	la quantité adsorbée (mg/g)
$\mathbf{q_m}$	Quantité adsorbée maximale (mg/g)
$\mathbf{X_0}$	la masse de soluté adsorbée (mg/g
ΔH	variation de l'enthalpie (J/mol)
ΔS	variation de l'entropie (J/mol. K)

INTRODUCTION GENERALE

Les hommes produisent de plus en plus de composés chimiques qui se retrouvent dans l'eau à cause des activités humaines, et il est urgent de trouver de nouvelles méthodes de décontamination de l'eau, plus écologiques et à faible coût, en particulier pour les pays en voie de développement. Plusieurs procédés de décontamination de l'eau sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles : l'adsorption, l'oxydation et la filtration. Le choix de la technique utilisée dépendra de son coût, ainsi que de la pollution à traiter, mais l'adsorption est une technique couramment employée. Il est devenu aussi indispensable d'avoir des adsorbants produits avec de faibles coûts et qui soient capables d'éliminer simultanément des polluants organiques et inorganiques

De nos jours, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, en particulier à partir des déchets végétaux.

Une quantité importante des Écorces d'orange sont générées chaque année et constituent une source significative de la dépollution. De tels sous-produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets.

Elaborer des charbons à partir des Écorces d'orange permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'optimiser le rendement et les coûts de production des exploitations.

L'objectif de notre travail est d'éliminer certains effluents pharmaceutiques par adsorption sur un support obtenu à partir des sous-produits naturels à savoir les Écorces d'orange. Le principe de notre choix repose surtout sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels, n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant; soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grand investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Dans ce contexte, notre contribution consiste à la valorisation des déchets végétaux (Écorces d'orange) et l'étude de leur pouvoir adsorbant vis-à-vis des polluants

pharmaceutique.

Ce mémoire et une synthèse bibliographique sur les effluents ainsi que leurs méthodes de traitement, il est composé de 3 chapitres :

- ✓ Chapitre I : nous donnons des généralités sur la pollution par des effluents industrielles et les Différents types des polluants avec les Méthodes des traitements.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.
- ✓ Le troisième chapitre nous abordons l'étude de l'élaboration du charbon (la carbonisation, la pyrolyse) et les déférents types d'activation en plus Le domaine d'utilisation du charbon actif.
- ✓ Et on termine cette synthèse bibliographique par une conclusion générale, mais Malheureusement la propagation du coronavirus (covid-19) dans le pays pendant la période de préparation de la partie expérimentale nous a empêchés de mener à terme notre projet.

Chapitre I :

La Pollution

Chapitre I : LA POLLUTION

I.1.INTRODUCTION

L'utilisation accrue de certains produits chimiques d'origine industrielle (médicaments, colorants, détergents, hydrocarbures, pesticides) est à la base de plusieurs cas de pollution des eaux, des sols, de l'air ou d'intoxication accidentelles ou volontaires, et suscite à l'heure actuelle une attention particulière à l'échelle mondiale.

I.2. DEFINITION DE LA POLLUTION

La pollution est une contamination de l'environnement, par des molécules ou des particules, qui résultent des activités humaines. Il s'agit de l'une des trois catégories de conséquences environnementales dues aux êtres humains. Cette contamination peut être due à une nouvelle répartition dans la biosphère de molécules initialement présentes sur Terre ou à l'introduction d'une nouvelle substance. Pour les écosystèmes, il s'agit la plupart du temps des molécules exogènes, mais parfois des molécules endogènes à la Terre **[1]**.

On peut définir aussi la pollution comme l'introduction dans un milieu naturel des substances provoquant la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Les effets néfastes peuvent avoir lieu à tous les niveaux (sanitaire, écologique et économique).

I.3. CLASSIFICATION DE POLLUTION

On peut classer la pollution à partir de nombreux critères:

- Selon la nature de l'agent polluant :

  * Physique: réchauffement artificiel du milieu ambiant dû à une source de chaleur technologique ou rayonnements ionisants.

  * Chimique: substances organiques abiotiques, minérales ou encore de nature biochimique

  * Biologique: généralement sont les populations d'espèces exotiques invasives introduites artificiellement par l'homme, microorganismes pathogènes.

- D'un point de vue écologique: en prenant en considération le milieu (air, eau, sol), ou le compartiment de la biosphère afférent (atmosphère, hydrosphère, pédosphère) dans lequel ils sont émis et sur les biocénoses desquels ils exercent leurs perturbations **[2]**.
- D'un point de vue toxicologique: Considère le milieu ou la manière par laquelle les polluants contaminent les organismes. On distinguera, selon la voie de contamination : chez les végétaux une absorption stomatale, transfoliaire, ou une translocation radiculaire. Chez les animaux on peut distinguer une contamination par inhalation (chez les espèces terrestres), par absorption transbranchiale (chez les espèces aquatiques), par ingestion (par voie orale) ou encore pénétration transcutanée à la suite du contact de la peau ou du tégument avec le polluant **[2]**.

I.4. TYPES DE POLLUTION

La pollution est désastreuse pour notre environnement, elle possède de nombreuses formes différentes, ce qui signifie qu'elle peut nuire à l'environnement sur de nombreux aspects bien différents.

I.4.1.Pollution de l'air

La pollution atmosphérique découle des modifications de la composition chimique de l'air, sous l'effet des activités humaines. Elle peut se manifester depuis l'échelle urbaine et locale jusqu'à l'échelle planétaire et les risques liés à ces changements ne sont pas de même nature selon l'échelle spatio-temporelle concernée. Les changements de la composition chimique de l'air à l'échelle planétaire se manifestent notamment par un accroissement des teneurs en gaz à effet de serre tels que le gaz carbonique ou le méthane, et génèrent principalement un risque de modification majeure du climat de la planète. En revanche, les pollutions locales, en milieu industriel ou urbain par exemple, présentent surtout des risques pour la santé humaine du fait des teneurs en polluants tels que les oxydes de soufre, les oxydes d'azote, les particules, qu'on peut alors rencontrer. D'autres formes de pollution se manifestent également aux échelles intermédiaires, notamment sous forme de pollutions acido-oxydantes, et peuvent affecter les écosystèmes **[3]**.

I.4.2.Pollution des sols

La pollution des sols n'est pas la forme de pollution dont on parle le plus. La pollution excessive du sol peut entraîner la contamination de l'eau et peut donc créer d'énormes dégâts sur l'environnement. Le sol contaminé est tout sauf un endroit sûr pour les cultures, les

produits chimiques par ce biais peuvent atteindre le corps des organismes vivants, une fois que sont digérés les aliments affectés **[4]**.

II.4.3. Pollution de l'eau

La pollution de l'eau peut avoir diverses origines parmi lesquelles:

- Les exploitations agricoles industrielles: qui rejettent divers produits présents dans les engrais (comme des ions nitrates : NO_3^-) ou les produits phytosanitaires peuvent polluer les nappes phréatiques et entraîner la fermeture de points de captages d'eau potable si leur présence est trop importante.
- L'industrie: Il s'agit essentiellement de produits chimiques et d'hydrocarbures (dégazage).
- Les eaux usées: C'est un milieu favorable pour la mise en place d'une microfaune bactérienne (développement des bactéries) qui si elles ne sont pas traitées correctement peuvent être une source de pollution de l'eau **[2].**

I.5. EFFLUENT

La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle, urbaine ou domestique. Les polluants peuvent être des molécules simples à l'état solide ou gazeux, des solutions plus ou moins visqueuses, des mélanges ou des particules complexes **[1].**

Par exemple: Les eaux usées souillées sont constituées par des composants organiques ou chimiques nuisibles à l'environnement, aussi l'effluent contient une certaine charge polluante (dissoute, colloïdale ou particulaire).

I.5.1. Différents types des polluants

D'une manière générale les formes principales des polluants sont:

I.5.1.1. Polluants organique

Ce sont des substances polluantes qui contiennent du carbone, et elles se dégradent très lentement. Ces substances sont très toxiques à long terme. On emploie aussi ce terme pour identifier les pollutions contenant des matières organique (fécales, boues, résidus de bois….etc.), ces matières sont biodégradables **[5].**

I.5.1.2.Polluants minéraux

Il s'agit principalement d'effluents industriels contenant des substances minérales tels que les sels, les nitrates, les chlorures, les phosphates, les ions métalliques, le plomb, le mercure, le chrome, le cuivre, le zinc et le chlore. Ces substances peuvent causer des problèmes sur l'organisme de l'individu, perturber l'activité bactérienne en station d'épuration, affecter sérieusement les cultures (physiologique et rendement) **[6].**

I.5.1.3. Polluants microbiologiques

Les eaux usées sont des milieux favorables au développement d'un très grand nombre d'organismes vivants, dont des germes pathogènes souvent fécaux.

On trouve les micro-organismes dans les effluents hospitaliers, de lavage de linges et de matériels souilles, ou encore dans le déversement de nombreuses industries agro-alimentaires (abattoirs, élevage agricoles,…..) **[7].**

I.5.1.4. Métaux lourds

Tels que le plomb, le cadmium, le cuivre…..etc., ce sont des micropolluants qui présentent un intérêt particulier, car ils ont une incidence sur la santé et l'environnement à cause de leur rémanence, de leur forte toxicité et de leur accumulation biologique **[8].**Généralement l'élimination des métaux lourds se fait par l'adsorption.

I.5.1.5. Huiles et graisses

Les huiles et graisses représentent la somme de tous les huiles et les graisses végétales, animales et minérales.

Dans les eaux usées, les huiles et graisses proviennent principalement des activités domestiques ainsi que des rejets industriels **[9].**

I.5.2.Principaux paramètres de la pollution

I.5.2.1 Paramètres physiques

- **Température**

La température est un paramètre dont le contrôle est indispensable surtout en présence d'effluents industriels, C'est un paramètre important pour le bon fonctionnement des systèmes d'épuration, elle a une influence sur plusieurs paramètres physico-chimiques notamment la

solubilité des sels et des gaz. Il est connu que la solubilité d'un gaz diminue avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas de l'oxygène dissous. Aussi, plus l'eau est chaude, plus la concentration de saturation de l'oxygène devra diminuer, ce qui conduit à la diminution de la réserve d'oxygène mis à la disposition des micro-organismes intervenants dans les processus d'autoépuration, la multiplication des micro-organismes, affectant ainsi l'épuration biologique **[10].**

❖ **Conductivité**

La conductivité est la propriété que possède une eau en favorisant le passage d'un courant électrique. Elle fournit une indication précise sur la teneur en sels dissous (salinité de l'eau). La conductivité s'exprime en micro siemens par centimètres. La mesure de la conductivité électrique (CE) permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau **[11].**

❖ **pH (potentiel hydrogène)**

Le pH joue un rôle capital dans le traitement. Cette mesure physico-chimique effectuée à l'aide d'un pH mètre, permet de savoir si l'échantillon d'eau est acide ($1 < pH < 7$), basique ($7 < pH < 14$) ou neutre ($pH=7$) **[12].**

I.5.2.2.Paramètres chimiques

❖ **Demande biologique en oxygène (DBO5)**

La demande biologique en oxygène pour 5 jours ou la DBO5 mesurée en mg d'(O2)/L correspond à la quantité d'oxygène consommée lors de la destruction des matières organiques grâce aux phénomènes d'oxydation par voie aérobie pendant 5 jours successifs à 20°C et à l'obscurité. La valeur obtenue, représente environ 80% de la pollution biodégradable totale **[1 3,14].**

❖ **Demande chimique en oxygène (DCO)**

Exprimée en mg d'oxygène par litre. Elle représente la teneur totale de l'eau en matières oxydables. Ce paramètre correspond à la quantité d'oxygène qu'il faut fournir pour oxyder par voie chimique ces matières **[15].**Elle est mesurée par la consommation d'oxygène par une solution de dichromate de potassium en milieu sulfurique en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure.

❖ **Nutriments (azote, phosphore)**

L'ajout des nutriments est nécessaire afin de favoriser le métabolisme de la biomasse, Les nutriments utilisés au niveau des sites industriels sont: l'acide phosphorique et l'urée qui apportent respectivement le phosphore et l'azote nécessaires au métabolisme de la biomasse, par ailleurs la solution de bicarbonate de sodium est ajoutée aussi pour ajusté le pH de l'effluent.

Les solutions d'urée, d'acide phosphorique et de bicarbonate de sodium sont contenues dans des bassins individuels agités de 4 L. La solution d'urée a une concentration de 133 $g.L^{-1}$ et la solution d'acide phosphorique a une concentration de 20 $g.L^{-1}$, ce qui permet de satisfaire le rapport C/N/P par ajustement des débits des pompes doseuses d'alimentation. L'ajout des différentes solutions s'effectue à l'aide de pompes péristaltiques afin d'obtenir un débit goutte à goutte (faible quantité à apporter). Dans une première phase d'utilisation, l'ajout des nutriments et l'ajustement du pH ont été effectués manuellement directement dans le réservoir de stockage de l'effluent après chaque rechargement **[16].**

Le tableau I.1ci-après montre les principaux paramètres de pollution, les valeurs sont données à titre indicatif pour fixer les ordres de grandeur.

Tableau I. 4: Caractéristique des eaux usées urbaines **[17]**

Paramètres	**Echelles de variation**
pH	7,5 à 8,5
MES totaux (mg/L)	150 à 500
DBO5 (mg/L)	100 à 400
DCO (mg/L)	300 à 1000
DOT (mg/L)	100 à 300
NTK (mg/L)	30 à 100
Détergents (mg/L)	6 à 13
P (mg/L)	10 à 25

I.5.3. Méthodes des traitements des effluents industrielles

Le traitement des eaux usées varie d'une station à une autre par des différents procédés, Ils dépendent des caractéristiques des eaux et le type d'utilisation.

I.5.3.1. Prétraitements des eaux usées (Traitements primaire)

Cette technique de traitement consiste à laisser reposer celles-ci pendant une période donnée dans des réservoirs ou des étangs pour l'élimination des matières solides des eaux usées. On trouve généralement les opérations suivantes :

Égalisation

Destinée à diminuer et à contrôler les variations des caractéristiques des eaux usées en vue de se situer dans les conditions optimales pour le traitement **[18]**.

Dégrillage

Le principe du dégrillage consiste à faire passer les eaux usées au travers d'une grille dont les barreaux, plus ou moins espacés, retiennent les éléments les plus grossiers. Leurs principaux objectifs sont : l'élimination des matières volumineuses qui pourrait nuire à l'efficacité des traitements suivants et amener des risques de bouchage dans les différentes unités de l'installation **[19].**

Selon l'écartement des barreaux ou le diamètre des mailles, on distingue :

- **Dégrillage grossier** : pour grille à barreaux espacés de 30 à 100 mm.
- **Dégrillage moyen** : pour grille à barreaux espacés de 10 à 25 mm (Figure I.1).
- **Dégrillage fin** : pour grille à barreaux espacés de 3 à 10 mm.

Le nettoyage des dégrilleurs peuvent être fait manuellement ou de façon mécanique.



Figure I. 10: Dégrilleur 20mm

Tamisage

Le prétraitement de certains effluents requiert parfois plus qu'un simple dégrillage. Ainsi, il faut bien installer les tamis pour éliminer une partie importante de la pollution due aux matières en suspension. Le tamisage permet d'extraire des matières en suspension dont la densité est voisine de celle de l'eau, en autant que leur dimension est supérieure à 30µm.

On distingue trois (03) types de tamis :

- Tamis statiques.
- Tamis rotatifs.
- Tamis vibrants

Il existe aussi :

- **Macro-tamisage** : mailles de 250 à 300 µ m.
- **Micro-tamisage** : mailles de 30 à 100 µ m.

Hydro-cyclonage

Utiliser pour débarrasser les eaux usées des matières en suspension de grandes dimensions avant tout autre procédé de traitement **[18]**.

Dessablage

Le dessablage est une décantation gravitaire partielle pour but d'extraire des eaux brutes, les gravies, sables et particules minérales plus ou moins fines. On élimine le sable pour protéger les conduites et les pompes contre l'abrasion et corrosion et éviter le colmatage de canalisation. Les sables décantent et sont récupérés par pompage.

Il existe différents types de dessableurs :

- Dessableurs a canaux.
- Dessableurs rectangulaires à couloir.
- Dessableurs circulaires



Figure I. 11 : Dessableur circulaire

Déshuilage et dégraissage

Généralement Il consiste à l'extraction des corps flottant moins denses que l'eau, c'est pour le but d'éliminer le colmatage. Parfois combinées avec le dessablage, ils ont pour but de collecter des matières huileuses déjà rassemblées à la surface de l'effluant.

- ***Le déshuilage:*** est une opération de séparation liquide-liquide. Dans cette partie, seul le déshuilage par gravitation naturelle est abordé. Le déshuilage par flottation assistée (utilisation de bulles d'air) est abordé de façon plus générale dans la partie "Flottation ".
- ***Le dégraissage:*** est l'opération à effectuer pour ne pas encombrer un lit bactérien dans une station d'épuration. Il est conseillé de régler le pH de l'eau, puisque les dégraissants sont à base de soude et rendent le pH basique **[18]**.



Figure I. 12 : Dessablage-Déshuilage

I.5.3.2. Traitement physico-chimique (Traitements secondaire)

Lors de cette partie, on a rassemblé les procédés physiques et chimiques utilisés au cours du traitement des eaux usées municipales et industrielles. Certains de ces procédés visent à réduire les charges polluantes avant un traitement biologique. Alors que d'autres sont appliqués directement avant de rejeter l'effluent dans les cours d'eau. Ce traitement est habituellement utilisé pour l'élimination de types spécifiques de contaminants (MES, phosphore, métaux, sulfures, cyanures,…etc.).Généralement les opérations qui se trouvent sont :

- ***Neutralisation***

Elle est toujours nécessaire pour les eaux résiduaires, le but est maintenir un pH permettant une meilleure performance des procédés secondaires biologiques. Elle est réalisée par l'injection de doses appropriées de la chaux dans un bassin muni de deux systèmes d'agitation.

- ***Coagulation***

C'est le phénomène de modification de la couche ionique, obtenue par addition d'agents coagulants (tableau I.2), généralement des cations fortement chargés (Sulfate d'alumine) **[20]**. Leur but principal est de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération.

Tableau I. 5: Les meilleurs coagulants utilisés **[13]**

	Masse molaire	Densité	Forme	Formule chimique	Remarque
Sel d'aluminium					
Sulfate d'alumine	666	/	**solide**	**$Al_2(SO_4),18H_2O$**	**Poudre irritante**
Sulfate d'alumine	645	1 ,45	liquide	/	Liquide corrosif
Polychlorosulfate basique d'alumine	/	1,2	liquide	**$Al_n(OH)_m(SO_4^{2-})$**	Réactif acide
Sel de fer					
Chlorure ferrique	162 ,5	1,45	liquide	$FeCl_3$	Réactif acide
Sulfate ferreux	278	/	Poudre	**$FeSO_4$,$7H_2O$**	
Chlorosulfate ferrique	187	1,5	liquide	**$FeClSO_4$**	Réactif acide

La mise en solution d'un coagulant se déroule en deux étapes. Prenons l'exemple du sulfate d'aluminium :

$$Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{\text{étape 1}} Al_x(OH)_y(SO_4) \xrightarrow{\text{étape 2}} Al(OH)_3$$

l'intermédiaires Polychargés

- ***Etape1:*** hydrolyse

  Les intermédiaires polychargés formés > 0 sont très efficace pour neutraliser la charge primaire <0 des colloïdes, il s'agit de la variable forme coagulante qui déstabilise les particules chargé négativement, fonction (pH, T°) et le temps de formation est de 0.1s **[18]**.

- ***Etape 2:***formation de précipité $Al(OH)_3$

  La réaction dépend de l'agitation du milieu, ce précipité ($AL(OH)_3$) assure le pontage et la coalescence entre les colloïdes déstabilisées: c'est la forme floculant **[18]**.

Les colloïdes

Les matières existantes dans l'eau peuvent se présenter sous les trois états suivants :

- état de suspension qui regroupe les plus grosses particules.

- état colloïdal.
- état dissous des sels minéraux et des molécules organiques.

- **Floculation**

C'est le phénomène d'agrégation, favorisé par des réactifs de floculation (polymères poly électrolytes) qui contribuent à la structuration du floc **[20].** Le grossissement du floc est favorisé par un brassage lent de l'ensemble, afin d'augmenter les chances de rencontre des particules colloïdes déchargées électriquement avec une particule de floc **[21]**.



Figure I. 13 : Back de neutralisation, coagulation, floculation **[13]**.

- **Décantation**

La décantation est utilisée dans pratiquement toutes les usines d'épuration et de traitement des eaux, ce traitement simple élimine les matières solides finement dispersées par formation d'un floc dont la densité est supérieure à celle de l'eau (les particules plus grosses) ; elle s'effectue selon un processus dynamique, en assurant la séparation des deux phases solide-liquide de façon continue (figure I.5). Les particules décantées s'accumulent au fond du bassin, d'où on les extrait périodiquement. L'eau récoltée en surface est dite clarifiée. Elle est dirigée vers un autre stade d'épuration.

La décantation à un rôle épuratoire non négligeable (tableau I.3) **[23,24]**. Il apparaît néanmoins vis-à-vis des MES, DCO et DBO5 **[25**, **26]**.

Tableau I. 6 : Rendement de réduction de la pollution par décantation (%) **[13]**

Paramètres	MES	DOC	DBO5	NTK	Hydrocarbures	Pb
Réduction de la pollution (%)	80 à 90	60 à 90	75 à 90	40 à 70	35 à 90	65 à 80

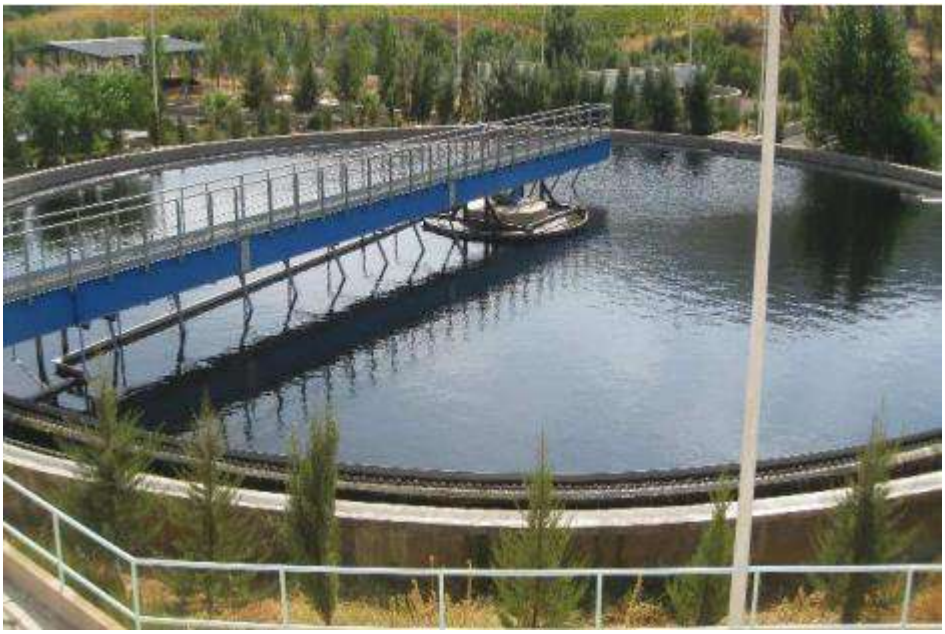


Figure I. 14: Schéma d'un Décanteur industriel

- **Flottation**

La flottation est une méthode de séparation liquide-solide, le principe de ce procède appelé attelage est basé sur la formation d'un ensemble, formé des particules à éliminer, de bulles d'air et des réactifs, moins dense que l'eau. Cette technique convient principalement pour éliminer les particules de diamètre compris entre 1 et 400 µm. Les solides sont transportés à la surface, fixés à des bulles, et sont ensuite écumés. Elle permet d'éliminer des particules plus petites qu'avec la sédimentation. Cette méthode convient davantage aux eaux présentant une haute teneur en algues, une faible turbidité naturelle ou une forte coloration.

- **Filtration**

La filtration est une méthode physique pour la séparation d'un mélange solide-liquide à travers un milieu poreux, qui retient les particules et laisse passer le liquide.

Ce procédé est destiné à clarifier un liquide qui contient des matières en suspension (MES) en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire. La

rétention des fines particules qui subsistent après la décantation se déroule à la surface des grains grâce à des forces physiques **[27]**.

I.5.3.3. Traitement biologique

On applique ce type de traitement uniquement aux eaux usées dont la pollution est biodégradable tels que les eaux usées domestiques et industrielles.

Le procédé consiste sur principe d'aérer et braser les eaux polluées contenues dans des bassins biologiques afin de permettre aux micro-organismes d'assimiler la pollution (figure I.6). Il consiste à provoquer le développement d'une culture bactérienne dispersée sous forme de flacons «boues activées » **[9].**



Figure I. 15: Basin biologique

Pour la réalisation de procède a boues activées nous avons besoin de deux stades d'aération installés en série.

- **Premier stade**

Il consiste à assurer les conditions nécessaires pour la vie des micro-organismes, et pour alimenter ce stade on utilise les eaux clarifiées chimiquement. Une biodégradation de 60% des substances est assurée par ce stade de traitement, alors cette eau passe vers le décanteur de premier stade.



Figure I. 16: Décanteur du premier stade

- **Deuxième stade**

Ce stade est conçu de la même façon que le premier sauf que les eaux sanitaires sont réceptionnées à ce niveau (figure I.8) **[21].**



Figure I. 17: Décanteur du deuxième stade

- **Stade final**

Après la décantation secondaire, les eaux qui ont été récupérés dites épurées, sont envoyées vers le bassin de stérilisation par mesure de sécurité. A ce niveau, l'addition de l'hypochlorite de sodium (NaClO) est prévue afin d'éviter toute contamination possible des eaux à l'extérieur **[21].**

I.5.3.4. Traitement des boues

Les boues produites par le traitement physico-chimique et les boues activées sont tous stockées dans l'épaississeur. Après essorage, les boues sont transférées vers l'incinérateur à l'aide d'un tapis roulant pour subir une combustion totale avec une production de cendres inertes. Grace à un système de lavage des fumées, l'incinérateur permet de garantir de rejet gazeux de fumer sans odeur nuisible (figure I.9) **[28].**



Figure I. 18: Incinérateur industriel

I.6. CONCLUSION

A la fin on conclue que les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent accéder à l'environnement beaucoup plus au système aquatique par des différentes voies. Les effluents de l'industrie pharmaceutique et les hôpitaux, aussi les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement représentent une source non négligeable. La pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement peut également être entraînée par l'épandage des boues d'épuration contaminées. Les risques pour l'environnement liés aux persistances et activité biologique critique des produits

pharmaceutiques (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction), ne sont pas forcément liés aux volumes utilisés.

Chapitre II :

Adsorption

Chapitre II: ADSORPTION

II.1. INTRODUCTION

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par *Kayser* en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse, en fin, le terme désorption a été proposé en 1909 par bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption **[29]**.

II.2. DEFENITION

L'adsorption est un processus de séparation où certains composés de la phase fluide appelé adsorbat sont transférés à la surface d'un adsorbant solide. Ces composés ont tendance naturellement à s'accumuler à la surface de support, par fois sous forme d'une monocouche moléculaire ou en couche multiples **[30]**. Le résultat de cette transformation forme un complexe (adsorbant/adsorbat), soit par interactions de Van Der Walls, des liaisons chimiques covalentes ou ioniques. Le phénomène inverse par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, sous l'action de l'augmentation de la température ou la diminution de pression, est appelé la désorption.

II.3. TYPES DE L'ADSORPTION

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, on distingue les types d'adsorption suivants:

II.3.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) sur un solide (adsorbant) s'effectue essentiellement par des forces d'interaction molécules-surface active de type Van Der Walls, qui sont des forces attractives.

L'adsorption physique se caractérise par une chaleur d'adsorption très faible (<10kcal) avec une température basse et une réversibilité parfaite; c'est-à-dire une augmentation de la température ou une diminution de la pression engendre l'apparition du phénomène de désorption. Par élévation de la pression, il y aura la formation de plusieurs couches superposées**[31]**.

II.3.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, l'adsorption est produite par les fores d'interaction (molécules-surface active) pareilles à celles des liaisons covalentes, ou électrovalences. Comme les réactions chimiques, elle est soumise aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique et elle est caractérisée par une chaleur d'adsorption élevée (10-200kcal).

L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire contrairement à l'adsorption physique (Figure II.1). De plus, les molécules ne seront pas adsorbées qualitativement et quantitativement de la même façon en cas d'un mélange.

Généralement, l'adsorption réalisée à basse température est réversible, cependant certaines adsorptions lorsqu'elles sont réalisées à haute température comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur les métaux peuvent ne pas restituer le composé d'origine, de telles adsorptions sont dites irréversibles **[31]**.

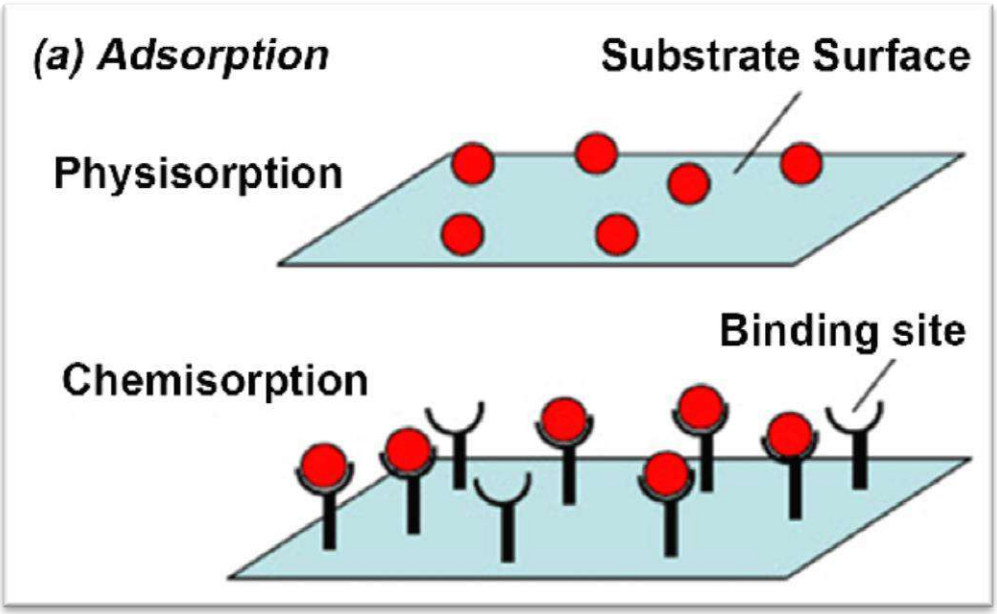


Figure II. 6: Schéma illustrative de la physisorption et la chimisorption

Il existe deux types d'adsorption chimique:

- **Adsorption dissociative**

Les molécules dont les atomes sont parfaitement saturés, s'adsorbent de façon dissociative c'est-à-dire avec rupture de la molécule pour former des liaisons avec la surface métallique, cas de l'hydrogène (H_2) adsorbé sur le platine réduit **[31]**.

- **Adsorption associative**

Les molécules insaturées ont la possibilité de s'adsorber sur le métal par ouverture de la liaison et la formation de deux nouvelles liaisons covalentes avec la surface métallique, c'est le cas de l'éthylène adsorbé sur le nickel **[31]**.

Le tableau II.1, donne la différence entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau II.1 : Caractéristiques de l'adsorption physique et chimique **[32]**.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du phénomène	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 à 10 kcal/mol	15 à 20 kcal/mol
Nature de liaison	Force de Vander Walls	Liaison de type covalent
Spécificité	Processus non spécifique : tout adsorbat a une affinité pour l'adsorbant	Spécifique : dépend de l'adsorbant et l'adsorbat
Cinétique	Très rapide pratiquement indépendante de la température	Très lente
Processus de désorption	Adsorbat facile à enlever	Difficile
Energie d'activation	Ne nécessite pas	Nécessite en général
Formation de couche	Formation de plusieurs couches	Formation d'une seule couche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

II.4. MECANISME D'ADSORPTION

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure II.2)**[33]**.

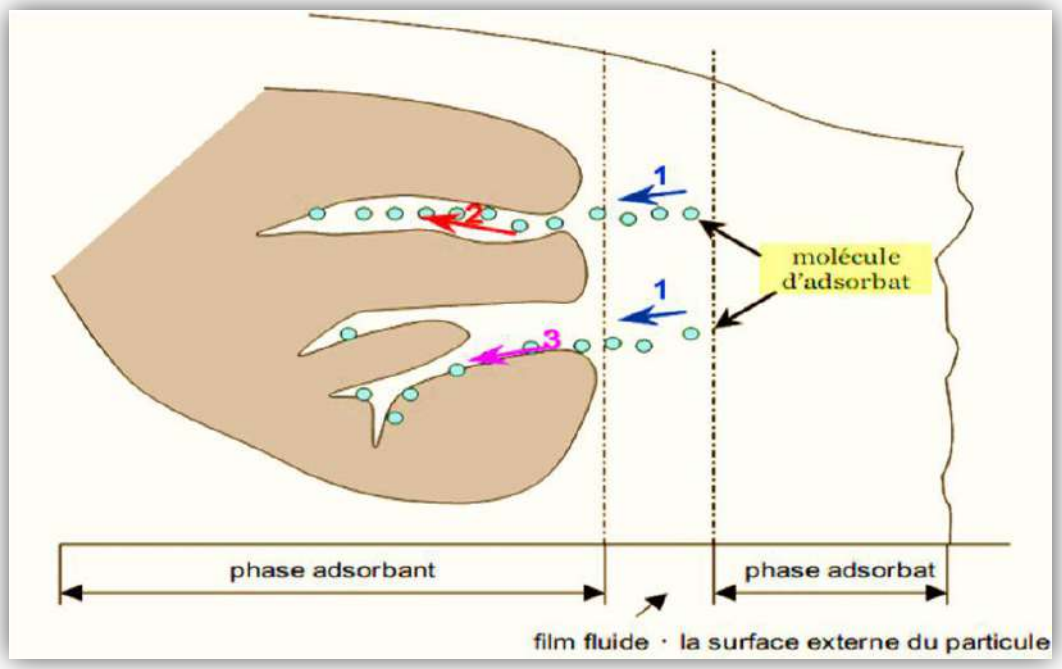


Figure II. 7:Schéma du mécanisme d'adsorption

- Diffusion externe: c'est le transfert du soluté (l'adsorbat) de la phase liquide à la surface externe du solide.
- Diffusion interne (étape la plus lent):c'est le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.
- Diffusion de surface: c'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant**[33]**.

II.5. CINETIQUE DE L'ADSORPTION

L'étude cinétique est basée sur l'évolution de la quantité de l'adsorbat en cas générale dans la phase liquide en fonction du temps. Les modèles du cinétique d'adsorption les plus utilisés sont le modèle du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre.

II.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e, et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par *Lager green* **[34]**. La loi de vitesse est:

$$\mathbf{dq/dt = K_1.(q_e - q_t)} \qquad \textbf{(2.1)}$$

Avec:

q_e: quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg /g) ;

t: le temps de contact (min) ;

$\mathbf{K_1}$: Constante de vitessed'adsorptionpour le premier ordre (min)

L'intégration de l'équation donne:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (K_1 / 2,303)\, t \qquad (2.2)$$

II.5.2.Modèle cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant **[35].** Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$dq/dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \qquad (2.3)$$

L'intégration de l'équation donne:

$$t/q_t = 1 / (K_2 . q_e)^2 + 1 / q_e \qquad (2.4)$$

Avec**:**

K_2: constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/ mol.min);

q_e: quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

La quantité de l'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo second ordrek_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / q_t en fonction de t.

II.6. TYPES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

II.6.1. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales à une température donnée qui représentent la variation de la quantité du substrat adsorbé **q_e** (mg/g) sur un adsorbant en fonction de la concentration **C_e**(mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre **q_e**= f(**C_e**), ils sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique**[36].**

Elles permettent essentiellement:

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux**[37]**.

II.6.2. Isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs, dont *Giles et al*.**[39]**ont classé les isothermes de sorption en phase liquide basée sur leur forme et sur leur pente initiale en quatre types principales qui sont représentées sur la figure **II.3.**

- **L'isotherme de classe S:**La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface **[39]**.
- **L'isotherme de classe L:** La forme « L », dite de « Langmuir », correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente **[39]**. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand il tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Le type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est la forme la plus commune et elle est identifiée par la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.
- **L'isotherme de classe H:**La forme « H », dite de « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide. Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique. Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- **L'isotherme de classe C :** La forme « C », dite de « partition constante », est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant **[39]**. Le type C, montre une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

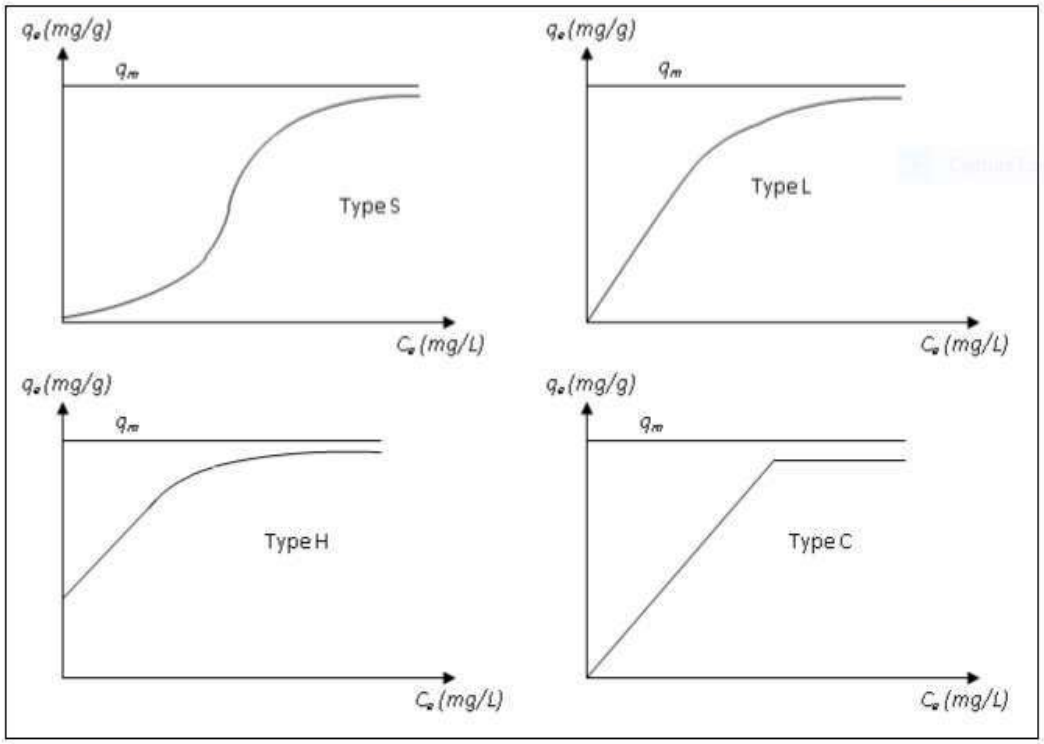


Figure II. 8:Classes des isothermes d'adsorption en phase liquide**[40]**.

II.6.3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des Molécules, solubilité dans l'eau, etc…) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc…).Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante**[38]**:

$$\mathbf{Q = (C_o - C_t)/m.V} \qquad \mathbf{(2.5)}$$

Sachant que:

Q: Capacité d'adsorption du support ($mg.g^{-1}$).

C_o: Concentration initiale du substrat ($mg.L^{-1}$) à t = 0.

C_t: Concentration du substrat ($mg.L^{-1}$) à l'instant t du processus d'adsorption.

V: Volume de la solution (litre).

m: Masse du support (g).

II.6.4. Modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ...) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbée, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques)**[41]**.

II.6.4.1. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption des molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes **[42]**:

- L'adsorption se produit sur des sites localisés de même énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption)

L'isotherme de Langmuir être présentée par l'équation suivante:

$$\mathbf{q = q_m . [(K . C_e / (1 + K . C_e))]} \qquad \mathbf{(2.6)}$$

Avec:

q: la quantité adsorbée est liée à la capacité maximale.

q_m: la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

K: la constante de l'équilibre d'adsorption (L/ mg).

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

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne:

$$\mathbf{1/q = [(1/q_m . K) \times (1/C_e)] + 1/q_m m} \qquad \mathbf{(2.7)}$$

En traçant **(1/q)** en fonction de **($1/C_e$),**on obtient une droite de pente **($1/q_m \times K$)** et d'ordonnée à l'origine: **$1/q_m$** ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de

l'équilibre $\mathbf{q_m}$ et **K**. On peut également déduire $\mathbf{q_m}$ à partir de la courbe expérimentale représentée par $\mathbf{q = f (C_e)}$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation.

Le rapport R_L, une grandeur sans unité, indique si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation R_L est défini par l'équation suivante:

$$\boldsymbol{R_L = 1/(1 + K_L . C_0)} \quad \textbf{(2.8)}$$

C_0est la concentration initiale maximale de l'adsorbat (mg/L)et k_L est la constante de Langmuir.

- R_L>1:L'isotherme est défavorable.
- R_L=1: L'isotherme est linéaire.
- 0 < R_L<1:L'isothermeest favorable.
- R_L= 0: L'isotherme est irréversible**[41]**.

II.6.4.2. Modèle de Freundlich

En 1926 *Freundlich* a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution, il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant (figure II.4).

L'isotherme est représentée par l'équation suivante**[43]**:

$$\mathbf{q_e = K_f \times C_e^{(1/n)}} \quad \textbf{(2.9)}$$

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

C_e**:** concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L);

K_f: constante de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant ;

1/n**:** l'affinité du soluté pour l'adsorbant; constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption**.**

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

$$\mathbf{\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} . \ln C_e} \quad \textbf{(2.10)}$$

En traçant $\mathbf{Ln(q_e)}$ en fonction de $\mathbf{Ln(C_e)}$, on obtient une droite de pente **1/n** et d'ordonnée à l'origine $\mathbf{Ln\ (K_f)}$**.**

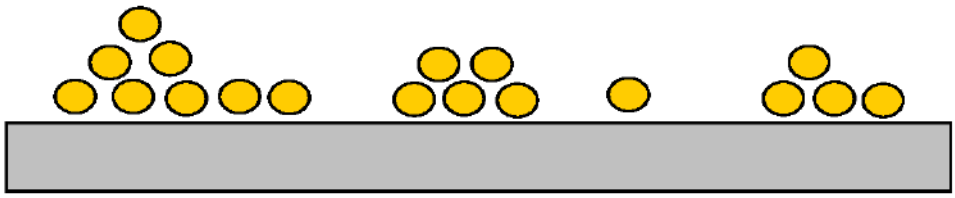


Figure II. 9: Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.

II.6.4.3. Modèle de B. E. T (BRUNAUER – EMMET - TELLER)

La théorie de B.E.T (1938) est destinée à décrire les isothermes d'adsorption en multicouches.

Elle repose sur les hypothèses suivantes:

- Pas d'interaction entre les molécules adsorbées (chaque site est indépendant des sites voisins)
- Dans toutes les couches adsorbées, sauf la première, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de condensation.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant**.**

Le modèle de B.E.T fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration de saturation $\mathbf{C_s}$**[44]**. L'équation générale est donnée par l'expression suivante:

$$\mathbf{q_e = \frac{X}{m} = \frac{A.C_e.X_0}{(C_s - C_e).\left[1+(A-1).\frac{C_e}{C_s}\right]}} \qquad \textbf{(2.11)}$$

Avec:

X_0: la masse de soluté adsorbée par la première couche par unité de masse d'adsorbant.

A: coefficient déterminé empiriquement.

II.6.4.4. Autres modèles

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbat tel que le modèle de *Temkin*, *Dubinin-Radushkevich*…. Mais la plupart de cesmodèlessontempiriquesetnécessitentl'identificationd'aumoinstrois paramètres, ce qui rend leur utilisation plus délicate **[45]**.

II.7.APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION [18]

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide conduit à un équilibre thermodynamique qui peut être schématisé comme suit:

(Site libre) $_{\text{solide}}$ **+ (Soluté)** $_{\text{liquideougaz}}$ **2** ⟷ **1 complexe (solide).**

Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K_d donnée par la loi d'action de masse :

$$\mathbf{K_d = q_e / C_e} \qquad \textbf{(2.12)}$$

Avec**:**

q_e: quantité adsorbée à l'équilibre.

C_e: concentration résiduelle à l'équilibre.

La variation de l'enthalpie libre d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est la différence entre l'enthalpie libre des produits (soluté adsorbé sur le solide) et la somme des enthalpies des réactifs (solide + soluté). L'enthalpie libre est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard grâce à la formule suivante:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \qquad \textbf{(2.13)}$$

Où:

ΔH: variation de l'enthalpie (J/mol).

ΔS: variation de l'entropie (J/mol. K).

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction de la constante d'équilibre,

K_d.

$$\Delta G = -RT.ln\ (\rho_{eau}.K_d) \qquad \textbf{(2.14)}$$

ρ_{eau} : La masse volumique de l'eau 1000 g/L.

On obtient alors:

$$ln(\rho_{eau}.K_d) = \Delta S/R - \Delta H/RT \qquad \textbf{(2.15)}$$

II.8. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption**:**

II.8.1. Facteurs liés à l'adsorbant

II.8.1.1. Surface spécifique

La surface spécifique (ou encore aire massique) peut être définie comme étant la surface développée par l'unité de masse d'adsorbant. Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figure II.5) **[47]**.

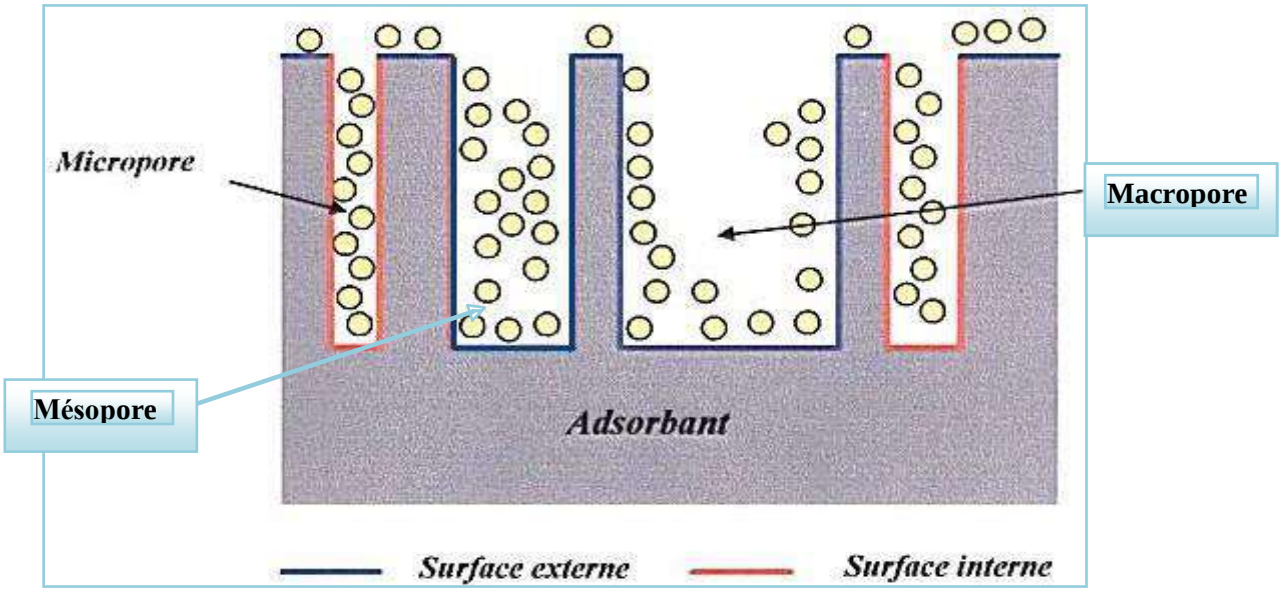


Figure II. 10: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant (charbon actif).

La surface spécifique d'un adsorbant est l'un des facteurs les plus importants dont l'adsorption dépend fortement. Plus la surface est élevée plus la capacité d'adsorption est grande.

Les travaux récents montrent que la surface spécifique d'un adsorbant peut être améliorée par un choix judicieux du mode d'activation, chimique ou physique, de divers matériaux.

II.8.1.2. Distribution de la taille des pores

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption de composés organiques aromatiques. C'est ainsi que *C.-T. Hsieh et al.***[48]**ont étudié l'influence de la distribution de la taille des pores du charbon actif sur l'adsorption du phénol en milieu aqueux. En considérant des charbons actifs de structures poreuses différentes, ils ont montré que la capacité d'adsorption de ces charbons n'est pas proportionnelle à leurs surfaces spécifiques (S_{BET}). Ces résultats démontrent clairement l'influence de l'hétérogénéité de la surface du charbon qui peut être attribuée aux différences d'énergies liées aux différentes tailles des micropores.

II.8.1.3. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en : adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour substances non polaires. L'adsorbant polaire, adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés **[49]**.

II.8.2. Facteurs liés à l'adsorbat

II.8.2.1. Nature de l'adsorbat

La structure chimique de l'adsorbat influence sur le taux d'adsorption par exemple les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone**[50]**. De point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule de l'adsorbat soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant.

II.8.2.2. Solubilité

Selon *Lundelius*, moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Des études menées par *B. Fabre et al.***[51]**sur l'adsorption du pentachlorophénol (PCP) sur un charbon actif de commerce, ont montré que le rendement d'élimination de PCP augmente en milieu acide. Cela s'explique par le fait que sa solubilité diminue avec l'acidité du milieu. En effet, les capacités d'adsorption obtenues sont: 163 mg/g à pH = 5,2 et 79 mg/g à pH=12,7.

II.8.2.3. Dimensions moléculaires

Selon *Traube*, l'adsorption à partir des solutions aqueuses croît l'ors qu'on parcourt une série d'homologues. Ceci est dû à la dimension des molécules, et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne**[52]**.

II.8.3. Facteurs liés aux conditions opératoires

II.8.3.1. Température

L'adsorption est un phénomène exothermique, le taux d'adsorption augmente quand la température généralement diminuée **[53]**.

II.8.3.2. Point isoélectrique (pH Zéro point charge)

Le point de charge nulle pH_{pzc} est le paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. L'adsorption est maximale au point isoélectrique, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

II.8.3.3. Concentration

Pour une faible concentration des produits dissous, le taux d'adsorption suit généralement la loi de *Freundlich*, avec l'accroissement de la concentration, on observe parfois que l'adsorption passe par un maximum puis décroit pour devenir négative, mais il est difficile de prévoir de façon quantitative la variation de la vitesse d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute**[54]**.

Il y a d'autre paramètres aussi importants tels que:

- L'orientation des molécules.
- Temps de contact entre la phase liquide et la phase solide.
- Vitesse d'agitation.

II.9. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'ADSORPTION

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (Purification et Extraction) sont nombreuses **[55]**. Les traitements les plus importants concernent:

- ✓ La décoloration des liquides.
- ✓ Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales
- ✓ Le traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles…, etc.).
- ✓ Le raffinage des produits pétroliers;
- ✓ La catalyse de contact.
- ✓ La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- ✓ La dessiccation de produits organiques industriels.

II.10. ADSORBANTS

II.10.1. Définition

Les adsorbants sont des solides sous forme poreuse (microporeux) granulés ou en poudre présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m^2/g et jusqu'à ou plus de 1000 m^2/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant). Les adsorbants sont de nature organique (végétale ou animale) ou bien de nature minérale. En général, les adsorbants ont une période d'utilisation limitée et deviennent saturés

après un certain temps. Alors leur régénération devient nécessaire, elle a pour but d'éliminer de la structure poreuse les composés préalablement adsorbés **[56]**.

II.10.2. Principaux adsorbants industriels

On distingue cinq grands types d'adsorbants **[57]**:

- Les charbons actifs.
- Les Zéolithes.
- Les alumines.
- Les gels de silice.
- Les argiles activées.

IL se fabrique environ 150 000 t/an de zéolithes pour adsorption, 400 000 t/an de charbons Actifs, 75 000 t/an d'alumines activées, 400 000 t/an d'argiles et 25 000 t/an de gels de silice.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont des bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variés.

II.10.3. Propriétés physiques des adsorbants [57]

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques:

- Porosité interne;
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac;
- Masse volumique de la particule;
- Masse volumique réelle;
- Rayon Moyen des pores**;**
- Surface spécifique des pores.

Conclusion

Dans les dernier temps, le procédé d'adsorption est bien connu et très utilisé dans monde de l'industrie chimique. Ce chapitre décrit les généralités sur le phénomène d'adsorption qui présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements des influents pharmaceutiques par l'utilisation du charbon actif préparés à partir de Biomasse végétale à base de Écorces d'orange .

Chapitre III :

Charbon actif

Chapitre III: CHARBON ACTIF

III.1. INTRODUCTION

Le charbon est un terme générique qui désigne un ensemble de combustibles solides de compositions et de pouvoir calorifiques très variés. Ces combustibles ont en commun une origine végétale et quatre composants en proportion variable: une matière carbonée, de l'eau, des gaz et une phase pierreuse.

Le charbon a été le combustible quasi unique de la révolution industrielle du 19ème siècle avec le développement du moteur à vapeur et l'accroissement des besoins de l'industrie sidérurgique. Depuis, le pétrole puis le nucléaire et le gaz sont venus compléter l'arsenal énergétique disponible et, aujourd'hui le charbon ne représente plus que 25% de l'approvisionnement en énergie primaire de la planète. La production de charbon mondiale est de 3,5 milliards de tonnes auxquelles s'ajoutent 900 millions de tonne de lignite. 50% du charbon produit sert à la production d'électricité, 16% à la sidérurgie, 5% aux cimenteries le solde, 29% au chauffage et aux autres industries dont la carbochimie **[58]**.

III.2. DEFINITION DU CHARBON

Le charbon est une roche sédimentaire combustible composée essentiellement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène **[59]**.Ce sont les observations au microscope d'*Hutton* et de *Link*, vers 1840 qui ont permis la découverte de la composition du charbon **[60]**.

Le degré de carbonisation du charbon (le rang du charbon) dépends essentiellement du lithotype, plus le rang est élevé plus sa teneur en eau est faible et sa teneur en charbon est forte, plus son pouvoir calorifique est important **[59]**.

III.3. FABRICATION DU CHARBON

III.3.1. Définition de la biomasse

La biomasse est la matière végétale dérivée de la photosynthèse, réaction entre le CO_2 dans l'air, l'eau et la lumière du soleil. Typiquement, la photosynthèse convertit moins de 1% de la

lumière du soleil disponible. Cette énergie est stockée dans les liaisons chimiques des végétaux **[61]**.

III.3.2. Préparation du charbon à partir de la biomasse

Pendant la première phase de préparation, il sera question de traiter la biomasse de manière à avoir de bonnes conditions de pyrolyse. Plusieurs auteurs (*Devarly Prahas et al*. **[62]**, *Dimitrios Kalderis et al*.**[63]**) stipulent que cette phase consiste le plus souvent en:

- une collecte de la matière première.
- un séchage jusqu'à une masse constante de l'échantillon.
- un broyage de manière à optimiser la surface de contact du charbon ultérieurement produit.
- Un tamisage du broyat.

III.4. CHARBON ACTIF

III.4.1. Définition du charbon actif

Les charbons actifs sont des adsorbants non spécifiques ou très peu spécifiques. Ils se caractérisent par une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres, lesquels sont à l'origine de leur capacité d'adsorption remarquable. Leur surface spécifique est bien développée, elle est en générale supérieure à 1000 m^2/g. Celle-ci dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité (figure III.1). Le charbon actif est, par conséquent, l'adsorbant le plus utilisé dans l'industrie **[64]**.



Figure III.1: Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure **[69]**

III.4.2. Elaboration de charbon actif

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

- **Origine végétal**

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- Déchets agricoles non utilisables exemple: les écorces d'orange, Noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre**[65]**.
- Paille et enveloppes de céréales exemple: blé et riz**[66]**.
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple: Bouleau, chêne, eucalyptus, lignite**[67]**.

- **Origine minéral**

Les charbons actifs sont obtenus en grandes majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe **[68]**.

- **Origine animal**

On peut obtenus le charbon active à partir les animaux beaucoup plus par d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voir de leur chair.

Il existe plusieurs centaines de qualités de CA, suivant le précurseur et les conditions de traitement (figure III.2)**[70]**. La structure et la nature chimique d'un CA évoluent tout au long des processus de fabrication **[71]**.

Trois étapes sont nécessaires lors de leur fabrication **[72]**:

1. La carbonisation ou la pyrolyse ;
2. L'activation ;
3. L'oxydation.

III.4.2.1. Pyrolyse

Aussi dite carbonisation, C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées **[73]** comprises entre 400 et 1000°C **[74]** sous atmosphère inerte, sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène,

le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone (La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées)**[75]**, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée du précurseur **[73]**.

Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont **[74]**:

- **Vitesse du chauffage du four (°C/min**) : influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale.
- **Température finale de pyrolyse (°C)** : Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, on fait ça pour la détermination de la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon, chaque matériau est différent des autres.
- **Temps de résidence dans le four (h ou min)** : c'est la durée d'égalisation de la température entre l'extérieur et l'intérieur de la particule en question**.**
- **Nature du matériau de départ** : Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un charbon avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible **[76,73]**.

III.4.2.2. Activation

Le matériau n'est que faiblement poreux après l'étape de la carbonisation alors il doit subir un autre traitement thermique appelé l'activation.

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne **[70]**, en éliminant les goudrons qui obstruent les pores durant le processus de pyrolyse **[69,73]**, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation **[70]** et de créer des fonctions de surface généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées **[65]**.

Deux procédés d'activation peuvent autre rencontrés pour la fabrication des charbons actifs :

- **Activation physique**

Au cours de l'activation physique, la matière carbonisée est activée dans des fours rotatifs

ou des fours à cuve à des températures de l'ordre de (800 -1100) Cà l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange **[70]**. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions des alvéoles microscopiques sur la surface du charbon, en augmentant ainsi de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption **[71]**. La température est un paramètre important donc il faut la contrôler. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées **[71]**. Généralement, les charbons actifs (Cas) produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine **[70]**.

Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante **[77]**.

- **Activation chimique**

L'activation chimique est un procédé alternatif en phase liquide qui met en jeu un agent chimique tel qu'un acide, une base ou un sel (exemple : H_3PO_4, KOH ou $ZnCl_2$) favorisant l'oxydation et/ou déshydratation

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°Cà l'abri de l'air.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en termes de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés ; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles **[78]**.

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activant sont mieux adaptés) et parles propriétés requises par le produit final. Tsang *et al*. Ont montré que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques H_3PO_4 et $ZnCl_2$**[77].**

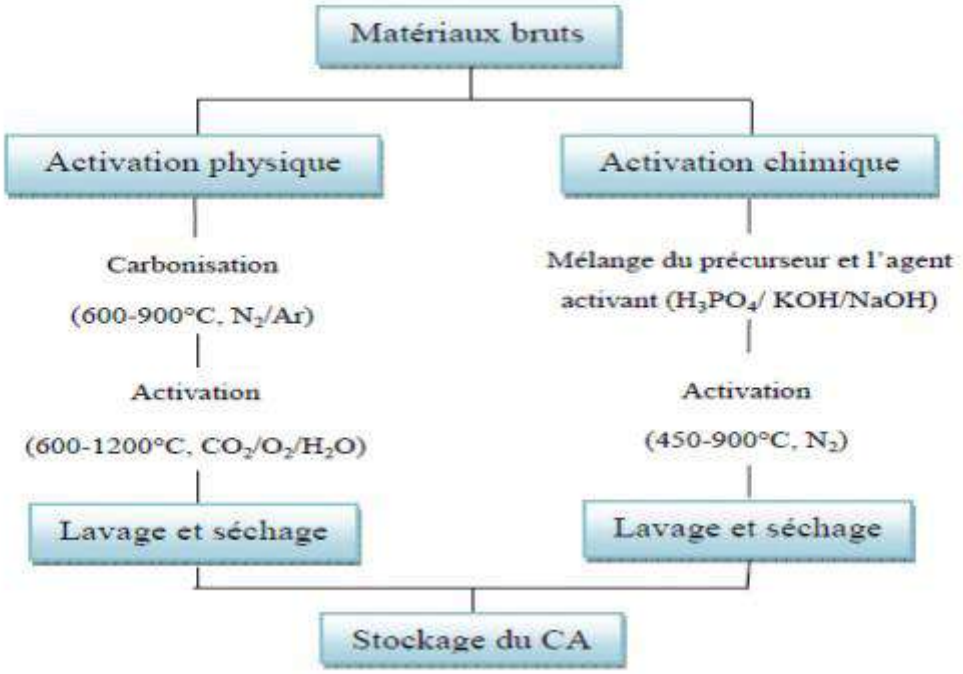


Figure III.2: Diagramme schématique de processus de la production du CA **[79]**

III.4.3. Classification

Les charbons actifs sont des produits complexes, d'où la difficulté de les classer selon leurs comportements, leurs caractéristiques surfaciques ou leurs propriétés. La capacité d'adsorption c'est le seul paramètre qui peut donner une idée de la qualité des charbons actifs qui, à son tour, dépend de la nature et de la taille des pores. Selon la taille des particules on peut classes les charbons actifs; les plus représentés sont ceux en poudres, en grains et de formes sphériques.

Selon leurs applications, les charbons actifs sont souvent disponibles soit en grains (CAG), soit en poudre (CAP).

III.4.3.1. Charbon actif en grain(SAG)

Les charbons actifs en grain ont une granulométrie plus grande et une surface spécifique un peu moins importante. Les charbons actifs en grains sont généralement préparés par activation physique à partir de différents matériaux comme le bitume et le lignite **[81]**, le pétrole, les huiles et les résidus lourds, les caoutchoucs naturels et synthétiques **[82].** Ils sont préconisés de préférence pour l'adsorption des vapeurs et des gaz.



Figure III.3 : Charbon actif en grain

III.4.3.2. Charbon actif en poudre (CAP*)*

Ce type de charbon présente une granulométrie très fine (inférieure à 100 μm) avec un diamètre moyen compris entre 15 et 25 μm. Il est caractérisé par une très grande vitesse d'adsorption aussi une grande surface spécifique. Ils sont utilisés de préférence pour l'adsorption en phase liquide.



Figure III.4 : Charbon actif en poudre

III.4.3.3. Charbon en forme de fibres (FCA)

Ces dernières années, les fibres de charbon actif (FCA) ont suscité l'attention croissante comme un adsorbant pour purifier les jets gazeux et les solutions aqueuses polluées (figure III). Leur préparation, application et caractérisation ont été rapportées dans plusieurs d'études, qui prouvent que les FCA fournissent des taux d'adsorption 2 –50 fois plus rapidement que CAG.

La porosité d'un FCA dépend des conditions d'activation, à savoir la température, le temps, et le gaz utilisé. Le diamètre des fibres peut atteindre 10 µm présentant une plus grande superficie externe en contact avec les liquides comparé à celui des granulés (diamètres de quelques millimètres). **[83,84]**

En outre, le potentiel des FCA pour l'extraction de divers polluants de l'eau a été démontré dans plusieurs études envers les pesticides, les polluants micro-organique comme les phénols, les composés responsables du goût, les colorants et le trichloréthylène. **[85 ,86]**

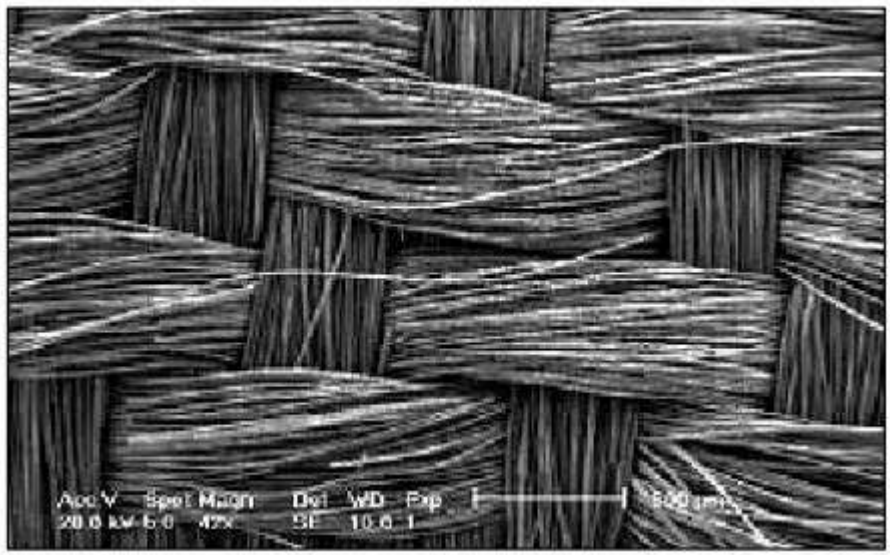


Figure III.5: Tissus de FCA au MEB (600µm)

III.4.4. Propriétés chimiques et structurales des CA

III.4.4.1. Structure poreuse

La structure poreuse des CA (Figure III.6) est généralement caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Que ce soit pour le CAG ou CAP, la structure poreuse est hétérogène, elle comprend des

macropores, mésopores et micropores. Pour les FCA cette structure poreuse est beaucoup plus homogène ; on retrouve surtout des micropores disposés de façon uniforme **[89]**.

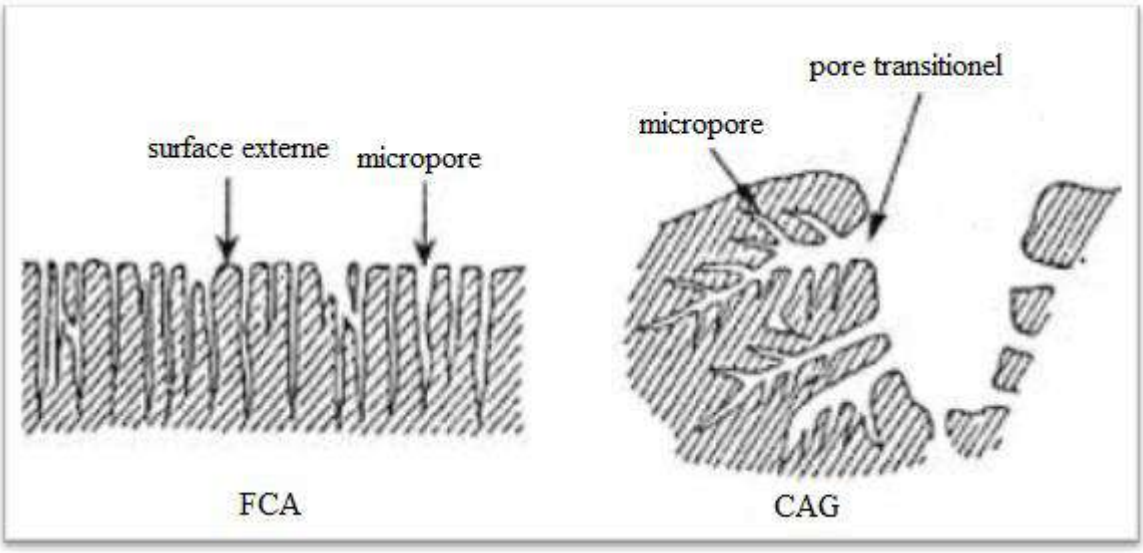


Figure III.6 : Structure schématique des pores de FCA et CAG **[92]**.

Les pores peuvent être ouverts en contact direct avec l'extérieur, ou fermés. La taille et la distribution de ces pores affectent les propriétés d'adsorption du matériau. Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois catégories (tableauIII.1) :

Tableau III.1 : Distribution de la taille des pores selon IUPAC (1985) **[91]**.

Dénomination	Diamètre
Macropore	> 500 Å
Mésopore	20-500 Å
Micropore	< 20 Å

III.4.4.2. Réactivité de surface

Bien que les propriétés précédemment citées (surface spécifique et porosité) jouent un rôle primordial dans les capacités d'adsorption et de catalyse de CA, les groupements fonctionnels présents à la surface de CA influencent aussi sur ces capacités.

Une bonne connaissance de la chimie de surface du matériau et de ses sites actifs permet donc de mieux comprendre les réactions susceptibles de se produire produites en surface de CA.

La réactivité de surface est liée aux atomes de carbone délocalisés qui ont des valences résiduelles et qui constituent par conséquent des sites très réactifs. Ces atomes de carbone montrent de grandes tendances de chimisorption vis à vis d'hétéroatomes tels que l'oxygène,

l'hydrogène ou l'azote **[89,92]**. Les groupements fonctionnels de surface les plus couramment identifiés sont des fonctions oxygénées. Les complexes fonctionnels oxygénés se forment lorsque le charbon ligno-cellulosique est traité par un agent oxydant. Il est maintenant admis que cette oxydation est réalisée lors de l'activation du matériau. Ces groupements sont de types acides, basiques ou neutres. Les plus fréquemment identifiés sont les groupements acides **[92,93]**.

La nature des groupements fonctionnels ainsi que les propriétés qui en découlent (acidité, basicité, polarité) sont dépendantes de la composition du précurseur et du processus de fabrication (carbonisation / activation) **[94,95]**.

III.4.4.3. Groupements de surface

Les CA prennent un caractère acide quand ils sont exposés à l'oxygène ou à des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, l'acide nitrique ou à des mélanges d'acides sulfuriques entre 200 et 700°C. Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimiques **[89]**.

Les principaux groupements acides faisant partie de la composition de surface d'un CA sont les fonctions carbonyle, lactone, hydroxyle/phénol, quinone, carboxyle et ester. Les trois groupes dominants sont les groupes acides carboxyliques, quinones et hydroxyles **[96,97]**.

III.4.4.4. Formation des sites actifs à partir des groupements fonctionnels

Les sites actifs sont générés après décomposition des groupements fonctionnels de surface oxygénés durant un traitement thermique. Ce traitement thermique a de nombreux impacts sur les propriétés catalytiques et d'adsorption du CA. En effet, il affecte ces propriétés en modifiant la surface spécifique, et le nombre de sites actifs **[98]**.

Les premières fonctions de surface à être décomposées sont les groupements carboxyliques, puis ce sont les fonctions lactones et enfin les fonctions phénols, éthers et carbonyles ou les groupements cétones puis quinones à très hautes températures (figureIII.7) **[89,98]**.

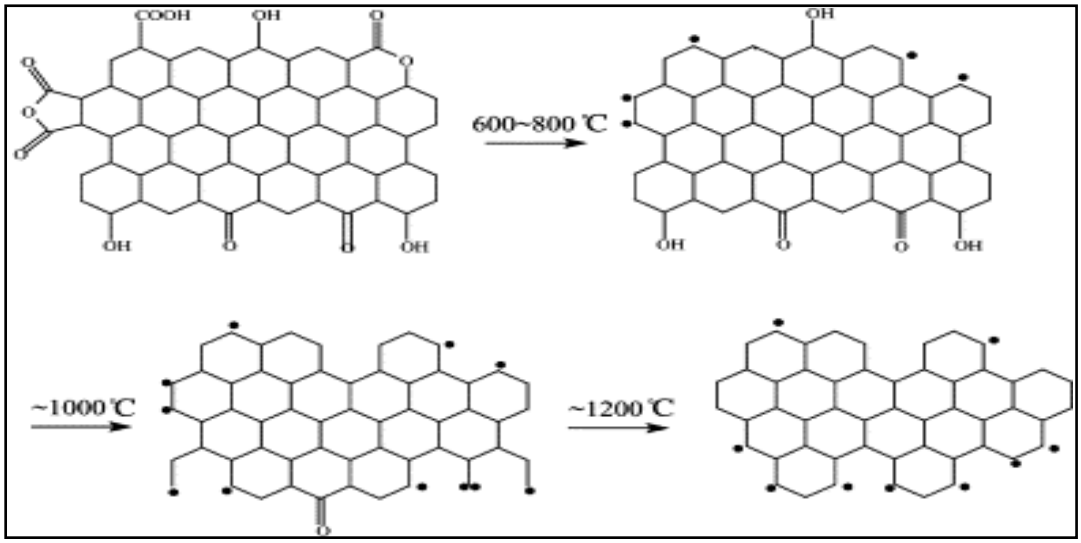


Figure III.7: Génération de sites actifs par décomposition des groupes fonctionnels oxygénés au cours d'un traitement thermique **[89]**.

III.4.5. Domaines d'applications des CA

Le charbon c'est l'agent de décontamination le plus valable, le plus simple, et le moins cher que nous connaissions. Les applications en phase liquide comptent le traitement de l'eau potable afin d'éliminer le mauvais goût provenant de la décomposition des matériaux organiques et de développements bactériens, la décoloration provenant des acides humiques, la rétention d'impuretés dans différents procédés chimiques, la séparation de composés pharmaceutiques ou de composés miniers**[87,80]**.

Les applications en phase gazeuse sont tout aussi diverses : la récupération des solvants, la séparation de composés gazeux, le stockage de gaz, le traitement des biogaz afin d'éliminer le H_2S, le traitement des fumées en incinérateur pour la réduction des dioxines. Le CA est aussi répandu dans la purification des COV (composés organiques volatils) issus des gaz d'échappement **[80,88].**

III.5. CONCLUSION

La principale application du charbon actif est la purification. C'est la vaste structure poreuse de la matrice charbonneuse qui assure l'adsorption par le charbon actif des produits contaminants indésirables des liquides et des flux gazeux, de manière économique. En revanche la surface spécifique et la structure poreuse de charbon actif dépendent beaucoup des matières de départ et du mode de traitement **[90]**.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Notre objectif dans ce travail était de valoriser les écorces d'orange pour une utilisation dans le processus d'adsorption après des traitements physique et chimique. Cette valorization présente des avantages sur plusieurs aspects notamment:

- Aspect économique: Le bois des forêts est la source principale du charbon qui est utilisé dans plusieurs domaines alimentaires et pharmaceutiques. La demande mondiale croissante en charbon actif a provoqué la destruction de plusieurs forêts, ce qui a accéléré le déséquilibre du système écologique. Les écorces d'orange est un déchet alimentaire dont sa valorisation va diminuer la consommation mondiale en bois ainsi qu'une diminution dans les frais de traitements de la matière première.
- Aspect écologique: l'utilisation des écorces d'orange à la place du bois dans la production du charbon actif, conduit à la diminution de la consommation du bois d'où la préservation des forets. Cette dernière va assurer la biodiversité ainsi que la protection du système écologique et les différentes espèces vivantes existantes.

Malheureusement, nous n'avons pas pu réaliser l'aspect pratique en raison de la propagation de la pandémie Covid-19 dans le pays et le monde entier, et nous avons été satisfaits de l'aspect théorique seulement.

Comme perspectives, ça sera judicieux de réaliser la partie expérimentale de ce travail dans les années à venir, afin de développer un charbon actif de caractéristiques meilleures (qualité et coût de production) par rapport au charbon actif commercialisé.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] https://planeteviable.org/pollution/#:~:text=La%20pollution%20est%20une%20contamination,qui%20r%C3%A9sulte%20des%20activit%C3%A9s%20humaines.&text=Les%20polluants%20peuvent%20%C3%AAtre%20des,m%C3%A9langes%20ou%20des%20particules%20complexes.(Dernière consultation juillet 2020)

[2] W. Guermazi, "Cours de Pollution & nuisances", Niveau LFSNA3, Faculté des Sciences Université de Gabes, (2016-2017).

[3] C. Elichegaray, S. Bouallala, **«** État et évolution de la pollution atmosphérique », Revue des maladies respiratoires, 26 (2009), 191-206.

[4] https://www.alcor-controles.fr/ (Dernière consultation aout 2020)

[5] F. Zoulikha. « Traitement des eaux usées industrielles de la filiale antibiotical SAIDAL Médéa », mémoire de fin de formation l'obtention du diplôme de Technicien supérieur En Environnement et propreté, Institut National Spécialisé de la formation professionnelle Médéa, 2012.

[6] J. Bontoux, « Introduction à l'étude des eaux douces. Eaux naturelles, eaux usées, eaux de boisson », Technique et documentation Paris et Cebedoc - Ed. Liège (1983).

[7] J.C. Block, L. Schwartzbrod, « Analyse biologique des eaux », Technique et documentation, Paris ,1982.

[8] J. M. Stellmen, « Encyclopédie de sécurité et de santé au travail », volume II , Genève pp : 53-18 , (2000).

[9] N. Chabahi, «Diagnostic de la station de traitement des eaux de la filiale ANTIBIOTICAL SAIDAL, MEDEA », Mémoire d'ingéniorat, Université M'hamed Bougara, BOUMERDES, 2006.

[10] T. H. Monique, J.-P. Beaudry, « Chimie des eaux », Editions Le Griffon d'argile, 1992**.**

[11] J. Rodier**,** B. Legube, N. Merlet, « L'analyse de l'eau : Contrôle et interprétation (eaux naturelles, eau résiduaires, eaux de mer) », Edition Technique et Ingénierie DUNOD, Tome II,pp 199-238, Paris, 1996.

[12] H. Kherici, (2003), « Impact des eaux usées urbaines et industrielles sur les eaux naturelles dans la région d'El Taref », Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar de Annaba.

[13] BONTOUX, Effets des rejets liquides domestiques et industriels sur la qualité des eaux souterraines au nord de la ville de Settat, Maroc, 1993.

[14] F. Berné, J. Cordonnier, « Traitement des eaux », édition Technip Paris, 1991.

[15] S. Benallaoua, « Suivi de la qualité physico-chimique des effluents de la station d'épuration des eaux usées ″domestiques″ de Beni Messous. Traitement complémentaire par photo-catalyse ». Mémoire de Magister, 2003, Ecole Nationale Supérieur des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littorale.

[16] C. Bassompierre, « Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers : de la conception d'un pilote à la validation de modèles. domain_stic.inge », Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, France, 2007, P 117.

[17] D. Kolai, « Cours de réutilisation des eaux usées » –ENSH-BLIDA, 2004

[18] M. Balahouane, M. Benhaoua, « Traitement des effluents industriels de la filiale Antibiotical SAIDAL », Mémoire de Master, Université Dr. Yahia Fares de Médéa, 2013.

[19] A. Gaid, « Epuration biologique des eaux usées urbaines », Tome I, Ed. OPU Alger. 1984.

[20] A. Aouabed, « Réduction de la turbidité d'une eau de surface : Application à l'eau de Barrage de Keddara », Mémoire de Magister, Institut de chimie industrielle L'U.S.T.H.B, 1991.

[21] M. Satin, B. Salmi, « Guide technique de l'assainissement » ; 2ème édition ; Paris; le moniteur ; 1999.

[22] R. C. Klimpel, R. Hogg, « Evaluation of floc structures », Colloids and Surfaces Volume 55, 1991, Pages 279-288.

[23] K. M. LENGO, « Effets comparés de divers coagulants sur l'enlèvement de la matière organique des eaux à potabilité », École Polytechnique de Montréal, 1994.

[24] R. Salghi, «Différentes filières de traitements des eaux : Cours », Ecole nationale des sciences appliquées d'Agadir. Université Iben Zohir, Roaume du Maroc, 2006.

[25] J. Guilloteau, « traitement des eaux résiduaires par infiltration », thèse de doctorat, Grande-Bretagne, 1996 pp 21-118.

[26] N. Lekkat, F. Z. Rezazi, « Traitement des eaux usées par des procédés physicochimiques et biologiques », Mémoire de master, Université Dr. Yahia Fares de Médéa, 2015.

[27] B. Tchikou, « Contribution au traitement des effluents liquides par un matériau à base d'une biomasse végétale », Mémoire de master, Université Dr. Yahia Fares de Médéa, 2016.

[28] E. Errais; "Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption des colorants anioniques", thèse du diplôme de docteur de l'université de Strasbourg Page 47-59 (2011).

[29]F. Edeline ; "L'épuration physico-chimique des eaux : Théorie et Technologie", Liège Cebedoc Paris Lavoisier Tec & Doc impr., deuxième édition (1992).

[30] F. Lepage ; "Catalyse de contact–conception, préparation et mise en œuvre des Catalyseurs industrials", Edition technique (1978).

[31] C. Chitour ;"Physico-chimie de surface", édition OPU (1992).

[32] C. Creanga ; "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)", mémoire de doctorat, Institue de Toulouse, pp.8. (2007).

[33] S. Lagergren; "About the theory of so-called adsorption of soluble substances", KungligaSvenskaVetenskapsakadHandlingar, 1898, 24, p. 1-39.

[34] Y.S. Ho, G. Mckay; "Sorption of dye from aqueous solution by peat", Chemical Engineering Journal, 1998, 70, p.115-124.

[35] Ruben G. Carbonell, "Adsorption technology: A step-by-step approach to process evaluation and application", (chemical industries series, vol. 19), Edited by Frank L. Slejko, Marcel Dekker, inc., 1985.

[36] K. Bellir, "Caractérisation de la Rétention du Cuivre par des Matériaux Naturels Utilisé dans l'Imperméabilisation des Décharges," Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri de Constantine, Constantine, 2002

[37] N. Ladjal. ; "Elaboration, Caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude De leur propriété en adsorption de composés organiques "mémoire de magister Université de Msila (2013).

[38] C.Guesmia; " Etude de la cinétique de l'adsorption du vert de malachite sur un adsorbant à base de grains de citrouille", mémoire de master Université de Annaba (2017).

[39] I. Monarrez, "Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés: rôle des matières organiques", 2004

[40] A. Reffas; " Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café ", Thèse de doctorat, Université Mentouri Constatine (2010).

[41] Weber W.J., McGinley P.M., Katz L.E., "The Nature and Effects of Sorption Processes in Subsurface Systems. In: Bear J., Corapcioglu M.Y. (eds) Transport Processes in Porous Media". NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), 1991 vol 202. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3628-0_11

[42] G. D. Halsey, "The role of surface heterogeneity", Advances in Catalysis, 1952, 4, 259-269

[43] F.Edeline, "L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie", Edition Cebedocsprl, liege, 1992.

[44] K. Benmeziane, S. Lehllali, "Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes", Thèse de master: génie de l'environnement, Université de Bejaia. (2017).

[45] M.F. Benaichouba, "Etude de l'élimination de colorant issu de l'industrie de textile par procédé d'adsorption en milieu aqueux: Application au traitement des rejets réels", Thèse de master, Université de Khemis Miliana (2019).

[46] M.A. Slasli, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (2003).

[47] C.T. Hsieh, H. Teng, "Liquid-Phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels", Journal of Colloid Interface Sciences, 230, pp 171-175, 2000.

[48] J. Zeldovitch d'âpres J. Chaussidon, A.Jelli, "Chimie physique des phénomènes de surface", 1971, Masson et Cie.

[49] S. Chitour, "chimie physique des phénomènes de surface, OPU", Alger, 1976.

[50] B. Fabre, J. Ayele, M. Mazet, P. Lafrance," Adsorption du pentachlorophenol sur divers matériaux: Influence de co-adsorbats organiques (Substances humiques et Lindance)", Revue des Sciences de L'eau, 3(3), pp 277-292,1990.

[51] A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, "Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste", Water Research, Vol. 32, No. 4, pp 1169-1177, (1998).

[52] L. Jimmy, Y. Humphre, George, L. Keller, "Procédés de Séparation : Techniques sélection, dimensionnement" Edition Dunod, (2001).

[53] D.M .Rethver, "Principals of adsorption and adsorption processus "edition willey, NewYork, (1984).

[54] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, "Correlation between the photocatalytic degradability over TiO_2 in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties", Water Research, 1996, vol 30, Pages 1137-1142

[55] F.Z. Belghait, "Utilisation d'une biomasse encapsulée pour la biosorption des métaux lourds (Cu2+, Zn 2+)", Mémoire d'ingénieur d'état, Centre Universitaire de Médéa (2004-2005).

[56] S. Moumenine, "Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant", Mémoire d'ingénieur d'état en chimie, Université de Tlemcen (2011)

[57] Teissie J., De Bourgues, D., (Total Finzl Elf), 2001- « le charbon »,http://sfp.in2p3.fr/Debat/debat_energie/websfp/LE_CHARBON.htm

[58] World Coal Institute (WCI).Le charbon comme resource. https://www.worldcoal.org/file_validate.php?file=the_coal_resource_french.pdf (dernière consultation aout 2020)

[59] Roger Dumon, lerenouveau du charbon, Masson1981.210p.

[60] Malika, G, "Modélisation de l'activité photosynthétique de la feuille au couvert: cas d'une jachère post-culturale", Université Toulouse iii- Paul Sabatier U.F.R, Sciences de la Vie et de la Terre, (2006).

[61] DevarlyPrahas, Y. Kartika, N., et al. "Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization", Chemical Engineering Journal, 140 (2008) 32–42.

[62] Kalderis D., Koutoulakis D., Paraskeva P., Diamadopoulos E., Otal E., De Valle J.-O, Fernández-Pereira C., "Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse", Chemical Engineering Journal, 144 (2008) 42–50.

[63] Med. A. Madani," Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite)", Mémoire de Master. Université Biskra, (2014).

[64] N.J. Krou, "Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel ADOX d'élimination des polluants organiques", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2010).

[65] A. Hamidi, F. Bezzina. "Etude de l'élimination des colorants de l'industrie de textilepar la méthode d'adsorption en solutions aqueuses", Mémoire de Master, Université Khemis Miliana, (2017).

[66] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour letraitement par biosorption d'éffluents pollués", thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).

[67] R. Malika, D.S. Ramteke, S.R. Wate, "Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon", WasteManagemen, 27 (2007) 1129-1138.

[68] R. Cherraye, « Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant) », Mémoire de Master, Université Ouargla, 2012.

[69] N. Kania, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et de procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de doctorat, Université d'Artois, 2010.

[70] N. Sedira, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. », Mémoire de Magister,UniversitéSouk-Ahras,2013.

[71] F. Boudrahem, Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des charbons actifs dans un réacteur agite ferme(R.A.F). Mémoire de magister, Université Bejaia, 2007.

[72] T. Djidel, « Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels », Mémoire de magister, Université Oran, 2011.

[73] L. Maaza, « Adsorption des polluants sur quelques matériaux poreux et sur l'argile intercalée », Thèse doctorat, Université de Mascara, 2016.

[74] N. Bougdah, « Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels », Thèse doctorat, Université de Skikda, 2016.

[75] M. A. Slasli, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse doctorat, Université de Neuchàtel, 2002.

[76] M. Gueye, « Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie », Mémoire de master, Institut International d'Ingénierie de l'eau et de l'environnement, 2009.

[77] Boukhari B, « FABRICATION ET APPLICATION DU CHARBON ACTIF (CARBONE ACTIVÉ) A PARTIR DES NOYAUX DES DATTES », Mémoire de Master, Université de Biskra ,2015.

[78] GUEYE Mbaye ,« Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie », Mémoire de master, Institut International d'Ingénierie de l'eau et de l'environnement, 2009.

[79] F. Benamraoui, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », Mémoire de magister. Université de Setif, 2014.

[80] S. Rio, A. Delebarre, V. Hequet, J. Blondin, "Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers", Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77 (2002) 382–388.

[81] C. Marjorie, « Chimie organique moderne », Editions Inter, Paris, (1977).

[82] W. Karl, "Chimie organique". Edition Eyrolles, (1981).

[83] S. Ryu, K. bers, "Porosity of activated carbon", High Press 22(1990)345–54.

[84] M.Baudu, P.LeCloirec, G.Martin, "Pollutant adsorption onto activated carbonmembranes", Water Sci. Technol. 23 (1991)1659–66.

[85] M. Petkovska, M. Mitrovic, "Dynamic and cyclic adsorption from liquid phase on brous activated carbon", Chem. Biochem. Eng. Qual., 3 (1989) 9–153.

[86] M. Suzuki, "Application of ber adsorbents in water treatment", Water Sci. Technol., 23(1991)1649–58.

[87] E. Bernardo, R. Egashira, J. Kawasaki, "Oxidation of activated carbon", Carbon 35(1997) 1217–1221.

[88] J. D. Teran, D.Nevskaia, A.L. Peinado, A. Jerez, "Low temperature isothermal pyrolysis of cellulose", A-Physicochemical and Engineering Aspects, 187 (2001) 167–175.

[89] P. Li, P. A. Quinlivan, D. R. Knoppe, "Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution", Carbon, 40(2002) 2085-2100.

[90] Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, "Catalytic fibers and cloths", Application Catal. 23 (2002) 1-16.

[91] International Union of Pure And Applid Chemistry", Pure et Appl. Chem., 57 (1985), 603.

[92] B. K. Pradhan, N.K.Sandla, Carbon 37(1999) 1323-1332.

[93] K. Park, K.Kim, "Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites", Carbon 39 (2001) 1741-1746.

[94] L.A. Polania, E. Papirer, J.B. Donnet, G. Dagois, « Modification et interaction des fonctions oxygénées en surface des charbons actifs », Carbon 31(1993) 473-479.

[95] N.M. Osmond, "Activated carbon fibre adsorbent materials", Ads. Sci. Technol. 18(2000) 529-539.

[96] P. Lee, J. Davidson, "Evaluation of activated carbon filters for removal of ozone at the PPB level", Am. Ind. Hyg. Assoc. 60 (1999) 589-600.

[97] Z. Li, M. Kruk, M. Jarionec, S.K. Ryu, "Characterization of structural and surface properties of activated carbon fibers", J. Colloid. Interf. Sci., 204(1998) 151- 156.

[98] S. Shin, J. Jang, S.H. Yoon, I. Mochida, "A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR", Carbon 35 (1997) 1739-17