

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de master

Présenté par :

M^{elle} KASSOURI ALDJIA

M^{elle} KHELIFI CYLIA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génies Des Procèdes Option :
Génie Chimique

Thème :

BIO-RÉGÉNÉRATION DU CHARBON ACTIF

Soutenu le : 01/07/2018

devant le jury composé de :

M. TIGHZERT. H	U.A.M, BEJAIA	President
M ^{me} . HAMAIDI. N	U.A.M, BEJAIA	Examinatrice
M ^{me} . KECHROUD. N	U.A.M, BEJAIA	Examinatrice
M ^{me} . BOUROUINA. S	U.A.M, BEJAIA	Promotrice
M ^{me} . BOUCHENE. H	U.A.M, BEJAIA	Co- Promotrice

PROMOTION 2018

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

En second lieu, nous adressons nos respectueux remerciements à tous les membres du jury qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail. Nous sommes certaines de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leurs critiques constructives pour nous aider, par leurs commentaires et leurs discussions, à mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce travail de recherche. Qu'il nous soit plus particulièrement permis de dire toute notre reconnaissance à ceux qui se sont déplacés, parfois de loin, pour participer à ce jury.

Nous tenons à remercier Mesdames S. Bourouina et H. Bouchene d'avoir accepté la charge de ce mémoire, pour leurs conseils qui ont été décisifs pour l'orientation de notre travail.

Comme nous tenons aussi à remercier aussi toute l'équipe du laboratoire des réacteurs du département de génie des procédés de la faculté de Technologie de l'université A. Mira de Bejaia pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à notre rencontre.

Nous n'oublions pas non plus de remercier vivement toutes les personnes ayant contribué à la réalisation de ce mémoire. Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de nos familles.

Adja et Kyla

Dédicaces

J'ai le plaisir de dédier ce travail :

Aux deux êtres les plus chers au monde, ma mère et mon père, pour tout votre amour, votre soutien et votre stimulante fierté.

Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte.

Pour mes chers frères Nadir, Kousseila , Khelifa , Farid.

Pour mes chères sœurs Adouda , Kahina , Lynda , Dihia .

A Mes belles sœurs et beaux frères Hakima , Dahvia , Hakim, Hafid, Abderhman, Tahar.

A ma très chère grand-mère paix à son âme.

A tous mes chers amis : sahra ,hamida, fifi, khadija, Alfredo, Bahja, werida)

A ma chère binôme Cylia.

A ma chère Hayette .

A toute ma famille et mes chers neveux.

A tous ceux qui me sont proches et chers.

Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont offert leur amitié et des moments inoubliables.

Kassouri Aldjia

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à la personne qui m'a mise au monde : Ma très chère mère ;

Je suis toute fière d'être ta fille !

Car c'est grâce à toi que j'ai pu vivre ces agréables moments

Que Dieu te guérisse et te rende à ta famille saine et sauve !

Qu'il t'accorde une longue vie.

A mon très cher père, à mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié

Pour me voir réussir mes projets et mes études,

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur,

Ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

A l'homme de ma vie Fayçal et toute sa famille (tonton Tahar, tata Nassira, khalti Zahra, et toutes ces tantes)

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence en ce jour :

à mes frères Younes et Lounis et

à mes très chères sœurs Sonia, Nassima, Salwa, Naima, Lynda, et

à mes nièces Dyhia, Mélila, Taous, Amina, Ilyiane, et à mes chers neveux.

A travers ce travail je vous témoigne mon amour et ma gratitude.

A la famille KHELIFI ce travail vous doit beaucoup.

Qu'il soit pour vous le témoignage de ma reconnaissance infinie

Pour ces années de dur labeur

J'adresse mes sincères remerciements à toutes mes chères amies

ALDJIA, SAHRA, FIFI, BAHDJA, OURIDA et HAYETTE.

Et en fin à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin

À la réalisation de ce modeste mémoire de fin d'étude.

Khelifi Cylia

SOMMAIRE

Listes des abréviations

Listes des tableaux

Listes des figures

Introduction

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I.1.définition.....	3
I-2-Types d'adsorption.....	3
I-2-1- Adsorption chimique ou chimisorption	3
I-2-2- Adsorption physique ou physisorption	3
I-3-Mécanisme d'adsorption	5
I-4- Principaux facteurs influençant l'adsorption	6
I-4-1- La nature de l'adsorbant	6
I-4-2- La nature de l'adsorbât	7
I-4-3- Les conditions opératoires	7
I-5- Les isothermes d'adsorption	7
I-5-1. Concept d'isotherme d'adsorption	7
I-5-2-Types d'isotherme d'adsorption	8
I-6- Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	10
I-6-1 Isotherme de Langmuir	10
I-6-2- Modèle de Freundlich.....	11
I-6-3- Modèle de Tempkin	12
I-6-4- Modèle de Fritz-Schlunder	13
I-6-5- Modèle de Radke-Prausnitz.....	13
I-6-6- Modèle de Toth.....	14
I-6-7- Modèle de Dubnin-Radushkevich.....	15
I-7- Cinétique d'adsorption	15
I-7-1- Modèles basées sur la réaction	16
I-7-1-1- Cinétique du premier ordre	16
I-7-1-2- Cinétique du second ordre	17

I-7-2 Modèle basé sur la diffusion	17
I-7-2-1- Modèle de diffusion externe	17
I-7-2-2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire.....	18
I-8- Étude thermodynamique	18

Chapitre II : Le charbon Actif

II-1-Historique.....	21
II-2-Définition.....	21
II-3-Type du charbon actif.....	22
II-3-1- Charbon actif en poudre.....	22
II-3-2-Charbon actif en grain	22
III-3-3-CA imprégné	22
II-3-4-Charbon enduit de polymère.....	23
II-4-Les caractéristique du charbon actif	23
II-5-Préparation du charbon actif	24
II.5.1. Carbonisation.....	25
II.5.2. Activation du charbon actif	25
II.5.2.a. Activation physique	25
II.5.2.b.Activation chimique	26
II.5. 3. Oxydation du charbon	26
II-6- Utilisation du charbon actif.....	27
II-7-Régénération.....	27
II-7-1- Régénération à la vapeur d'eau.....	28
II-7-2- Régénération thermique	28
II-7-3- Régénération par tirage au vide.....	28
II-7-4- Régénération chimique.....	28
II-7-5- Régénération par micro-ondes.....	29
II-7-6- Régénération par oxydation humide	29
II-7-7- Régénération électrochimique.....	30
II-7-8- Régénération biologique	30

Chapitre III : bio-régénération du charbon actif

III-1-definition.....	32
III-2- Mécanismes de bio-régénération du charbon actif.....	33
III-2-1- Bio-régénération par gradient de concentration.....	33
III-2-2- Bio-régénération due à l'hypothèse exoenzymatiques.....	33
III-2-3- Biodégradation après désorption	34
III-3-Facteurs affectant la bio-régénération du charbon actif.....	35
III-3-1- Type d'activation du charbon	35
III-3-2- Taille des particules de charbon	35
III-3-3- Porosité du charbon.....	35
III-3-4- Gradient de concentration et saturation de charbon	36
III-3-5- Concentration de biomasse	36
III-3-6- Concentration d'oxygène dissous	37
III-3-7- Type de micro-organismes.....	37
III-3-8- Cinétique de désorption.....	38
III-3-9- Temps de contact de Substrat- carbone	38
III-3-10- Conditions et applications	38
III-4- composés cibles pour la bio-régénération.....	39
III-5-Méthodes de quantification de la bio-régénération	39
III-5-1-Le degré de l'irréversibilité de l'adsorption.....	39
III-5-2- Isothermes d'adsorption	40
III-5-3- Capacités d'adsorption.....	41
III-5-4- Extraction de solvant	41
III-5-5- Adsorption simultanée-Biodégradation	42
III-5-6- Produits de biodégradation	42
III-5-7- Méthode de respirométrie.....	42
III-5-8- Microscopie électronique à balayage (MEB)	42
III-6-Efficacité de la bio-régénération.....	43

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV- Principes généraux des méthodes expérimentales utilisées	45
IV.1.Introduction	45
IV-2-Matériel et produit utilisés	45
IV-3-Méthodes d'observation et d'analyse de surface	46
IV-3.1-Spectrophotomètre UV-VIS	46
IV-3-2-La diffraction des rayons X	47
IV-3-3-Infra-rouge à transformée de Fourier (F.T.I.R)	49
IV-3-4-Mesure de la surface spécifique (BET)	50
IV-4-Protocole expérimental pour l'essai d'adsorption.....	50
IV-5-Analyses physico-chimiques	51
IV-5-1-Densité réelle	51
IV-5-2-Masse volumique apparente	52
IV-5-3-Volume poreux totale (V.P.T)	52
IV-5-4-Taux d'humidité	53
IV-5-5-Porosité	53
IV-6-Le pH de point de charge nulle (pHpzc)	53
IV-7-Préparation de la biomasse	54
IV-7-1-microorganisme et culture	54
IV-7-2-La biodégradation du phénol et acclimatation de la souche	54
IV-7-3-Réalisation des essais de bio-régénération	54

Chapitre V : discussion des résultats

V-1-Caractérisation du Charbon Actif	56
V-1-1-Préparation du Charbon Actif	56
V-1-2-Caractéristiques physiques.....	56
V-1-3-Spectrométrie Infrarouge.....	56
V-2-Étude du procédé d'adsorption du phénol sur le Charbon actif.....	57

V-2-1-Influence de la masse de l'adsorbant	58
V-2-2- Influence de la température	59
V-2-3- Influence du pH de la solution	60
a- Calcul du pH zéro	60
b- Quantité adsorbée en fonction du pH initial de la solution phénolée	61
V-2-4- Influence de la concentration initiale du phénol	62
V-3-Les modèles cinétiques	64
V-3-1-Cinétique de pseudo-premier ordre	64
V-3-2-Cinétique de pseudo-second ordre	65
V-3-3-La diffusion intra-particulaire	67
V-4- Isothermes d'adsorption	68
V-4-1-Type d'isotherme	68
V-4-2- Modélisation des isothermes d'adsorption	69
V-4-2-1- Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur CA.....	70
V-5-Calcul des paramètres thermodynamiques.....	71
V-6-Quantification de l'efficacité de la bio-régénération	72
V-6-2 –Régénération.....	73
a- Analyse de surface du CA.....	73
b- Essais de régénération.....	74
c- Essais d'adsorption.....	76

Conclusion

Références bibliographiques

Annexes

Liste des abréviations

A	Facteur pré exponentiel d'Arrhenius
Abs	Absorbance
A _r	La capacité d'adsorption à l'équilibre de l'adsorbant saturé
A _o	La capacité d'adsorption de l'adsorbant frais
ARE	Average Relative Error
BET	Brunauer, Emmet et Teller
BD-R	Constante de Dubnin-Radushkevich
B _T	Constante de Temkin
CA	Charbon actif
CAB	Charbon actif biologique
CAP	Charbon actif en poudre
CAG	Charbon actif en grain
COT	Charbon organique total
C ₀	Concentration initial du phénol (mg/L)
C _e	Concentration à l'équilibre (mg/L)
C _t	Concentration du phénol à l'instant t (mg/g)
dp	Diamètre de la particule (nm)
E	Énergie d'adsorption (J.mol ⁻¹)
E _a	Énergie d'activation (J.mol ⁻¹)
I	Intensité absorbée
I ₀	Intensité initiale
K ₁	Constante de vitesse du modèle de 1 ^{er} ordre (min ⁻¹)
K ₂	Constante de vitesse du modèle de 2 ^{eme} ordre (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
K _d	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})
K _F	Constante de Freundlich ((mg ^{1-(1/n)} l ^{1/n} g ⁻¹)
K _L	Constante de Langmuir (L/g)
K _T	Constante de Temkin (L.mg ⁻¹)
m	Masse d'adsorbant (g)

m_1	Masse de charbon avant étuvage (g)
m_2	Masse du charbon séchée à 110°C pendant 24 heures (g)
m_{cc}	Masse de charbon connue (g)
n	Ordre de réflexion (nombre entier)
n_{ads}	La quantité de soluté dans la voie d'adsorption.
n_{des}	La quantité de soluté dans la voie de désorption
n_f	Coefficient de Freundlich
q	Quantité d'une substance adsorbée par unité de poids de carbone (mg/g)
q_e	Quantité du colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q_f	Quantité d'adsorbat restant après contact avec la biomasse (mg/g).
q_i	Quantité initiale de substance adsorbée sur le CAG (mg/g)
q_{max}	Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g)
q_s	Constante de Dubnin-Radushkevich
q_t	Quantité du colorant adsorbée à l'instant t (mg/g)
R	Constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
R^2	Coefficient de corrélation
R_L	Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre
S	Concentration adsorbée (g / L).
S_0	Concentration initiale (g / L),
S_e	Concentration d'équilibre (g / L)
t	Temps (min)
Y_e	Taux d'élimination du phénol
T	Température (C°)
V	Volume total de l'échantillon (L)
V_{app}	Volume apparent du charbon actif (mL);
V_{mc}	Volume réel du charbon actif (mL);
V_m	Volume réel du méthanol (mL);
V_t	Volume total (volume du charbon actif +volume méthanol) (mL);
W	Poids de CA (g)
α_{reg} et α	Les capacités d'adsorption de CA régénéré et vierge
ρ_{app}	Masse volumique apparente (g/mL)

$\rho_{\text{réelle}}$	Masse volumique réelle (g/mL)
$\tau (1/\lambda)$	Nombre d'onde exprimé (cm^{-1})
2θ	La position du pic de diffraction (ou angle de Bragg au sommet de raies)
$\Delta(2*\theta)$	La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction FWHM (Full Width at Half)
θ	Demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
ϵ	Coefficient d'absorbance ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$),
ϵ	Constante de Polanyi
ΔH	Enthalpie (J. mol^{-1})
ΔG	Énergie libre (J. mol^{-1})
ΔS	Entropie ($\text{J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Δq	écart type
Λ	Longueur d'onde (nm)
λ_{max}	Longueur d'onde maximale (nm)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PGN	Plan de gradient nul
SSVM	Suspension solide volatils mixtes
OD	Oxygène dissous
MEB	Microscopie électronique à balayage
TCAP	Traitement charbon actif en poudre
UV-Vis	Ultraviolet-Visible

LISTE DES TABLEAUX.....PAGES

CHAPITRE I : GENERALITE SUR L'ADSORPTION

Tableau I.1: comparaison entre la physisorption et la chimisorption.....5

CHAPITRE III : LA BIOREGENERATION DU CHARBON ACTIF

Tableau III.2: Efficacité de la bio-régénération lorsque différents microorganismes sont utilisés pour régénérer les charbons actifs contaminés par phénol.....37

CHAPITRE V: DISCUSSION DES RESULTATS

Tableau V.3 : Caractéristiques physiques du charbon actif utilisé.56

Tableau V.4 : Bandes de vibration infrarouge du charbon actif57

Tableau V.5 : les paramètres de la cinétique de pseudo-premier ordre.....64

Tableau V.6: Les valeurs des paramètres du modèle cinétique de pseudo-second ordre.....66

Tableau V.7: Valeurs des constantes du modèle de diffusion intra-particulaire et les erreurs relatives correspondantes.....67

Tableau V.8: valeurs des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés.....70

Tableau V.9: Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption avec l'expérience.....71

Tableau V.10: Calcul des paramètres thermodynamique.....71

Tableau V.11 : Bandes de vibration infrarouge du charbon actif bio-régénère.74

Tableau V. 12 : Efficacité de la bio-régénération.....78

LISTE DES FIGURESPAGE
CHAPITRE I : GENERALITE SUR L'ADSORPTION

Figure I.1 : Représentation schématique de l'adsorption physique	4
Figure I.2 : Le mécanisme d'adsorption	6
Figure I.3 : Classes des isothermes.....	8

CHAPITRE II : LE CHARBON ACTIF

Figure II.4 : Structure des charbons actifs vus sous un microscope électronique.....	22
Figure II.5 : Structure des pores du charbon actif	23
Figure II.6 : Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux	24

CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES

Figure IV-7 : Spectrophotomètre UV-VIS.....	46
Figure IV.8 : Appareil DRX.....	47
Figure IV.9 : Spectromètre Infrarouge.....	49
Figure IV.10 : Dispositif expérimental utilisé.....	51

CHAPITRE V : DISCUSSIONS DES RESULTATS

Figure V.11 : Spectre Infrarouge du CA neuf.....	57
Figure V.12 : Influence de la masse de la suspension de CA sur la quantité adsorbée en fonction de temps de contact ($C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=5$ et $w=200\text{tr/min}$ $T=25^\circ\text{C}$).....	58
Figure V.13 : Évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et du taux d'adsorption (Taux%) en fonction de la masse du charbon en suspension ($C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=5$ et $w=200\text{tr/min}$).....	59
Figure V.14 : Influence de la température de la solution sur l'opération d'adsorption du phénol sur le Charbon Actif ($C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=5$ et $w=200\text{tr/min}$, $m=1,5\text{g}$).....	59

Figure V.15: Évolution de la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre (q_e) et du taux d'adsorption ($Y_e\%$) en fonction de la température de la solution ($C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=5$ et $w=200\text{tr/min}$).....	60
Figure V.16 : Mesure du pH zéro du CA.....	61
Figure V.17: Influence du pH sur l'adsorption du phénol par le charbon actif ($C_0=50\text{mg/L}$; $m=1,5\text{g}$; et $w=200\text{tr/min}$).....	61
Figure V.18: Evolution de la quantité adsorbée et du taux d'adsorption à l'équilibre en fonction du pH ($m=1,5\text{g}$; $w=200\text{tr/min}$ et $C_0=50\text{mg/L}$).....	62
Figure V.19 : Influence de la concentration initiale du phénol sur le procédé d'adsorption ($C_0=50\text{mg/L}$; $m=1,5\text{g}$; et $w=200\text{tr/min}$).....	63
Figure V-20 : Évolution de la quantité adsorbée et du taux d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du phénol ($m=1,5\text{g}$; $w=200\text{tr/min}$, $T=40^\circ\text{C}$).....	64
Figure V.21 : Application de la forme linéaire du modèle de la cinétique de pseudo 1 ^{er} ordre pour les résultats expérimentaux obtenus pour différentes concentrations initiales du phénol.....	65
Figure V.22 : application du modèle de cinétique de pseudo 2.....	66
Figure V.23 : Application du modèle de diffusion intra-particules pour les différentes concentrations.....	68
Figure V.24: Isotherme d'adsorption du phénol sur CA.....	69
Figure V.25: Isothermes d'adsorption du phénol sur le charbon actif, comparaison des modèles avec l'expérience.....	71
Figure V.26 : Évolution de la quantité adsorbée sur le CA en fonction du temps lors des opérations de saturation. Conditions opératoires ($T=40^\circ\text{C}$; $\text{pH}=3$, $C_0=1\text{g/L}$, $m=10\text{g}$, $w=200\text{tr/min}$).....	73
Figure V.27: Représente les résultats de l'analyse de l'IR réalisée sur le CA régénéré	71
Figure V.28 : : Variation de la concentration de phénol en solution contenant la suspension de CA saturé en absence et en présence des microorganismes.....	75
Figure V.29 : Analyse de l'absorbance à 600 nm de la solution bactérienne contenant la suspension de CA saturé. Application du modèle de croissance de Gombertz montrant les trois phases : I : latence, II ; croissance, III : stationnaire.	76

Figure V.30 : Évolution de la concentration résiduelle du phénol en solution contenant du CA frais, saturé et régénéré avec ou sans autoclavage.	77
Figure V.31 : Diffractogrammes (DRX) des quatre types de CA : Neuf (en rouge), bio-régénéré autoclavé (bleu), bio-régénéré non autoclavé (brun) et saturé (vert).....	78

Introduction

INTRODUCTION

Introduction

Traditionnellement le traitement des eaux usées industrielles se fait par des méthodes physico-chimiques coûteuses, incluant la chloration, l'ozonation, l'extraction par solvant, la coagulation, la filtration, la floculation et l'adsorption. Cette dernière présente le moins d'inconvénients comparativement aux autres [1]. Les composés phénoliques et leurs dérivés sont présents dans les eaux usées de nombreuses industries telles que la chimie des polymères, des produits pharmaceutiques ; les raffineries de pétrole; les procédés pétrochimiques [2].

Les polluants incriminés sont responsables de sérieux dommages pour de nombreuses fonctions biochimiques de la flore, de la faune, ainsi que pour l'être humain. C'est pour cela que diverses autorités ont imposé des restrictions sévères quant à la teneur de ces composés dans les eaux résiduelles, qu'il faut impérativement traiter. Au cours d'un traitement, l'adsorbant se sature, présentant ainsi moins de sites disponibles, il en résulte une perte de la capacité d'adsorption. Par conséquent, ce matériau doit être soit remplacés ou régénérés. Les procédés de régénération nécessitent l'utilisation de techniques polluantes, consommatrices d'eau, exigent d'importants investissements en capital et en coûts d'exploitation. En outre, la capacité d'adsorption est réduite après chaque cycle [3, 4].

Par ailleurs, des méthodes biologiques de traitement des eaux usées industrielles se sont révélées être comme une alternative favorable et prometteuse en offrant des coûts d'exploitation réduits [5]. Le traitement biologique des eaux usées ayant été choisi, une préférence est donnée à des bactéries immobilisées plutôt que libres en solution, parce que le temps de contact entre les micro-organismes et les contaminants est nettement meilleur et les bactéries sont capables de dégrader de bien plus importantes concentrations. D'où l'idée de combiner les deux techniques, adsorption/biodégradation afin de régénérer l'adsorbant en métabolisant le polluant adsorbé par des bactéries immobilisées sur ce dernier. La technique peut se faire in situ et en continue. Cette bio-régénération permet donc le renouvellement de la capacité d'adsorption de l'adsorbant par des microorganismes pour plus d'adsorption. De plus de par sa grande surface spécifique,

INTRODUCTION

sa haute capacité d'adsorption des composés organiques, de sa structure et des anfractuosités qu'il présente, le charbon actif en grains s'avère être le matériau le mieux adapté comme support pour les microorganismes qui peuvent le coloniser facilement [6].

Selon certaines études, le mécanisme de bio-régénération est un phénomène complexe et non encore totalement élucidé. Selon certains, la biodégradation n'est que l'étape qui suit la désorption des composés organiques, suite à la création d'un gradient de concentration entre la surface de l'adsorbant et le milieu liquide environnant [7]. Ou alors par l'implication d'enzymes extracellulaires (exoenzymes) secrétées par les microorganismes qui diffuseraient dans les pores de l'adsorbant et qui réagiraient avec le substrat adsorbé [8].

Notre travail consiste à mettre en œuvre une technique de régénération du charbon actif en grain en lui adjoignant (par fixation) une bactérie capable de dégrader le phénol.

Dans la partie théorique nous avons abordé des généralités sur l'adsorption, des notions sur le charbon actif et la bio-régénération. Et dans la partie pratique, nous avons exposé les différents résultats obtenus lors des essais d'adsorption. Une étude de l'influence de paramètres tels que la teneur initiale en phénol, la masse de l'adsorbant en suspension, le pH et la température de la solution est aussi réalisée dans le but de cerner les conditions optimales assurant la fixation du phénol sur le CA. Une étude cinétique et d'équilibre est aussi réalisée sur le charbon actif frais. Cette partie est nécessaire dans le but de comparer par la suite ces résultats avec ceux utilisant le charbon saturé ou celui ayant subi une régénération. Les essais de régénération sont réalisés dans des conditions stériles (en autoclave) et non stériles afin de mettre en évidence le rôle joué par les bactéries qui se sont fixées sur le CA régénéré.

Ce travail aurait pu être plus complet si le temps qui a été imparti pour sa réalisation est plus long. Néanmoins, il ouvre la voie pour des expérimentations futures pour une étude plus exhaustive.

CHAPITRE I
GENERALITE SUR
L'ADSORPTION

I-1-Définition :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbât sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite physique (physisorption) ou chimique (chimisorption) selon la nature des interactions qui lient l'adsorbât à la surface de l'adsorbant [9].

I-2-Types d'adsorption :

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption: adsorption physique et chimique [10, 11].

I-2-1- Adsorption chimique ou chimisorption :

Celle-ci implique des liaisons chimiques similaires à celles se produisant lors d'une réaction chimique et implique un transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les énergies d'interactions mises en jeu sont élevées (jusqu'à 80 KJ.mol^{-1}) [12].

1-2-2- Adsorption physique ou physisorption :

Il n'y a pas de formation de liaisons. Elle est favorisée à basse température qui est causée par des forces d'attractions secondaires, dites de Van Der Waals . Ces forces sont attractives et sont à l'origine de l'état liquide de la matière .L'énergie mise en jeu est faible (inférieure à 40 KJ. mol^{-1}) [12].

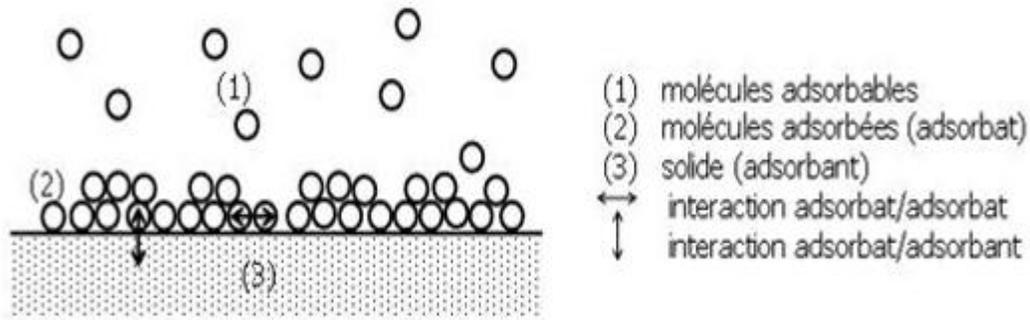


Figure I.1 : Représentation schématique de l'adsorption physique [13].

Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique. L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures.

Le tableau suivant illustre les principales différences qui existent entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau I.1 : comparaison entre la physisorption et la chimisorption. [12]

Caracteristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption (KJ.mol ⁻¹)	<40(KJ.mol ⁻¹)	>40(KJ.mol ⁻¹)
Vitesse du processus	En général rapide	appreciable
Effet de la température sur la capacité de fixation	Diminution de la capacité d'adsorption	complexe
Réversibilité	réversible	Réversible et irréversible
Spécificité	Relativement non spécifique	spécifique
La nature de la chaleur d'adsorption	exothermique	Exothermique et endothermique
Existence de l'énergie d'activation	rarement	oui
Ea	Rarement > a quelques KJ.mol ⁻¹	>20 KJ. mol ⁻¹
Désorption	facile	difficile
Cinétique	rapide	lente

I-3-Mécanisme d'adsorption :

Le mécanisme d'adsorption est d'un intérêt évident compte tenu de l'utilisation de ce procédé dans le traitement des eaux à potabilité et des eaux usées.

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 est décrit par quatre étapes (**figure I.2**)[13].

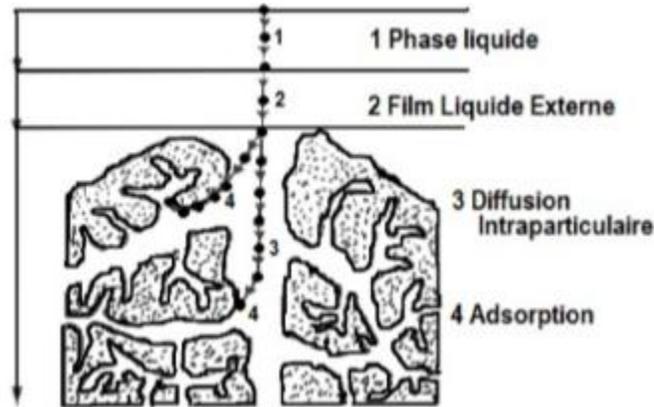


Figure I.2 : Le mécanisme d'adsorption [13].

Première étape (1) : transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

Deuxième étape (2) : transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains.

Troisième étape (3) : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.

Quatrième étape (4) : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I-4- Principaux facteurs influençant l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, lesquelles nous citons:

I-4-1- La nature de l'adsorbant :

- ✓ Surface spécifique ;
- ✓ La densité et la nature et des groupes fonctionnels superficiels ;
- ✓ La distribution de la taille des pores ;
- ✓ Le taux de cendre [14].

I-4-2- La nature de l'adsorbât :

Les composants les moins solubles sont adsorbés plus facilement. D'après la règle de Lundelius : «moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée [15]

- ✓ Les chaînes ramifiées sont plus facilement adsorbées que les non ramifiées.
- ✓ Les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées, par contre, les molécules non dissociées seront mieux adsorbées.
- ✓ Les molécules contenant des liaisons insaturées sont plus facilement adsorbées que les molécules à liaisons saturées (échange électroniques).
- ✓ Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire. De même, moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire.

La nature des groupes fonctionnels influe sur l'adsorption [16,17].

I-4-3- Les conditions opératoires :

- ✓ La concentration en adsorbât et la quantité d'adsorbant;
- ✓ La température de la solution ;
- ✓ La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges) ;
- ✓ Le pH du milieu ;
- ✓ Le temps de contact entre adsorbant et adsorbât ;
- ✓ La Vitesse d'agitation [18].

I-5- Les isothermes d'adsorption :**I-5-1- Concept d'isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non

cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [13].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 [13].

I-5-2-Types d'isotherme d'adsorption:

Dans la littérature, plusieurs classifications sont proposées pour les isothermes d'adsorption. On distingue celle de l'IUPAC, celle de Branauer et coll. et celle de Gilles et coll. [20].Cette dernière les a répertoriées en quatre principales classes pour des solutés à solubilité limitée (figure I.3).

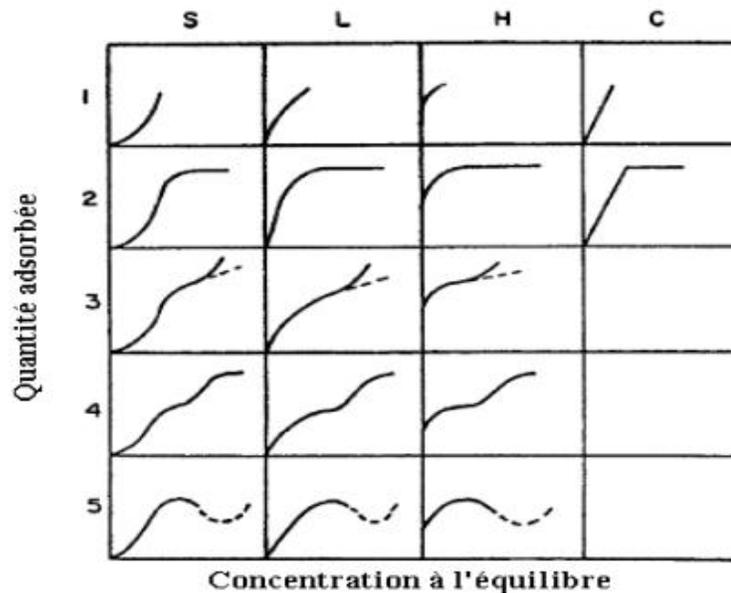


Figure I3 : Classes des isothermes d'après Gilles et coll[20].

De type S : lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que

l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée, est qu'il existe un effet de synergie coopératif. A cause de l'attraction latérale, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [19].

- **De type L** : (dites de Langmuir), sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat [20].
- **De type H** : ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, indiquant ainsi une haute affinité. Elles sont obtenues lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines séparées par des régions amorphes poreuses et encore pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Dans ce cas, l'adsorption initiale de soluté dans les pores du solide produit vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. De cette façon, de nouveaux sites d'adsorption sont exposés au fur et à mesure que l'adsorption s'effectue. Ce mécanisme n'est probable que si l'affinité du solvant pour le substrat est beaucoup plus faible que celle du soluté [21].
- **De type C** : sous forme de ligne droite, signifient qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. Ce type d'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [22].

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une monocouche. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, dans le sens d'un serrement qui pourrait

donner lieu à la formation d'un film compact condensé ou bien à la formation de multicouches.

I-6- Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

I-6-1 Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isotherme de type I en phase gazeuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [23].

Les sites d'adsorptions à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;

- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- l'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation :

$$q_e = q_{max} * \frac{K_L C_e}{1 + C_e K_L} \quad (\text{I-1})$$

Avec :

q_e : quantité à l'équilibre de soluté utile pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g) ;

q_{max} : quantité maximale adsorbable (mg/g) ;

K_L : constante de Langmuir (L.mg⁻¹) ;

C_e : concentration de l'adsorbât en phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹) ;

La linéarisation de l'équation nous donnera :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (I-2)$$

La représentation graphique de C_e/q_e en fonction de C_e nous donnera une droite de pente $1/q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_L q_{max}$

La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbât par rapport à l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L défini par Weber et Chakkravorti par la relation suivante [22].

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (I-3)$$

Si :

- ✓ $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;
- ✓ $R_L > 1$ l'adsorption défavorable ;
- ✓ $R_L = 1$ adsorption linéaire ;
- ✓ $R_L = 0$ adsorption irréversible.

I-6-2- Modèle de Freundlich :

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation:

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I-4})$$

Où : K_F et n_F sont les constantes de Freundlich.

K_F donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

L'équation du modèle de Freundlich est souvent utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (\text{I-5})$$

La représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet d'accéder aux constantes K_F et n .

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $\frac{1}{n}$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quand aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $\frac{1}{n}$ on distingue les différents cas suivants [24]

- ✓ isotherme est linéaire de type C : $\frac{1}{n} = 1$;
- ✓ isotherme est convexe de type S : $\frac{1}{n} > 1$;
- ✓ isotherme concave de type L : $\frac{1}{n} < 1$;
- ✓ isotherme de type H : $\frac{1}{n} \ll 1$.

I-6-3- Modèle de Temkin :

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbât dans l'isotherme d'adsorption. En effet, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec la couche recouverte [25].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (\text{I-6})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{I-7})$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (\text{I-8})$$

Où :

R : la constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

T : la température absolue (K).

K_T : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg^{-1}).

B_T : constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite.

I-6-4- Modèle de Fritz-Schlunder :

Les équations de Langmuir et Freundlich sont développés empiriquement par Fritz et Schlunder[26].

Elle est exprimée par l'équation:

$$q_e = \frac{AC_e^\alpha}{1+BC_e^\beta} \quad (\text{I-9})$$

Avec,

q_e la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),

A, B, α et β sont les paramètres de Fritz–Schlunder.

I-6-5- Modèle de Radke-Prausnitz :

Le modèle de Radke–Prausnitz est exprimé par la relation qui suit [27].

$$q_e = \frac{q_{mRP} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{m_{RP}}} \quad (\text{I-10})$$

Avec

q_e la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

q_{mRP} est la capacité maximale d'adsorption de Radke–Prausnitz (mg/g),

C_e la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),

K_{RP} et q_{mRP} sont les paramètres de Radke–Prausnitz.

I-6-6- Modèle de Toth:

Toth a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale. L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme du BET, qui est un type spécial d'isotherme de Langmuir et à une validité très restrictive [28].

L'équation du modèle Toth est représentée par :

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{m_T}\right)^{\frac{1}{m_T}}} \quad (\text{I-11})$$

Avec ;

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),

q_{mT} : la capacité maximale d'adsorption de Toth (mg/g),

K_T et m_T : sont les paramètres de Toth.

Les modèles de Toth, Radke–Prausnitz and Fritz–Schlunder sont réduits au modèle de Langmuir quand les paramètres m_T , m_{RP} , α et β sont égaux à l'unité. Pour une grande concentration en solution du soluté, les modèles de Fritz–Schlunder et Radke–Prausnitz sont réduits au modèle de Freundlich.

I-6-7- Modèle de Dubnin-Radushkevich :

Le modèle de Dubnin-Radushkevich (1947) est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (surfaces homogène et hétérogène) et de l'énergie libre apparente d'adsorption.

L'équation de Dubnin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$q_e = q_s \exp(-B_{D_R} \varepsilon^2) \quad (\text{I-12})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln q_e = \ln q_s - B_{D_R} \varepsilon^2 \quad (\text{I-13})$$

ε est la constante de Polanyi et peut être corrélée par :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (\text{I-14})$$

Où : q_s : la constante de B_{D-R} (mg.g-1).

La constante B_{D-R} donne l'énergie d'adsorption E et peut être calculée en utilisant le rapport :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{D_R}}} \quad (\text{I-15})$$

La courbe $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$ nous permet de déterminer q_s et E .

I-7- Cinétique d'adsorption :

En général, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. Souvent, on cherche à agir sur elle afin de l'augmenter (accélérer le processus) ou la diminuer selon le cas. La cinétique indique de quels facteurs dépend la vitesse et montre comment on peut la contrôler [29].

La cinétique d'adsorption proprement dite n'est pas encore décrite de manière satisfaisante par des équations. Cependant, elle est gouvernée par un certain nombre d'étapes qui sont :

- Diffusion de l'adsorbât à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe) ;
- Diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant. Ce phénomène se produit suite à l'existence d'un gradient de concentration, c'est en général, l'étape la plus lente et donc l'étape limitante de la cinétique d'adsorption (diffusion intra-granulaire) ;

Fixation de l'adsorbât sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide [30].

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux étapes :

I-7-1- Modèles basées sur la réaction :

I-7-1-1- Cinétique du premier ordre :

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I-16})$$

Où : q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en mg/g ;

q_t : quantité de soluté adsorbé à un instant t en mg/g ;

K_1 : constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

La valeur de q_t en mg/g à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{I-17})$$

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

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

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact adsorbât-adsorbant

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I-18})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue permettent de calculer q_e théorique et la constante de vitesse du premier ordre (K_1) [31].

I-7-1-2- Cinétique du second ordre :

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre et son équation différentielle s'écrit [31].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I-19})$$

K_2 : est la constante de vitesse de second ordre .

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbat-adsorbant, 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 ainsi qu'à q_e théorique [32].

Sa linéarisation est de cette forme;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I-20})$$

I-7-2 Modèle basé sur la diffusion :

I-7-2-1- Modèle de diffusion externe :

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [33].

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -K_f \frac{A}{V} t \quad (\text{I-21})$$

Avec :

K_f : Coefficient de diffusion externe (cm.s^{-1}) ;

A/V : Rapport entre la surface externe d'adsorption et le volume de la solution (cm^{-1}) ;

Notons que K_f est déterminé en traçant $\ln C_t/C_0 = f(t)$.

I-7-2-2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire :

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [34].

$$q_t = K_{int}\sqrt{t} + C' \quad (\text{I-22})$$

K_{int} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) ;

C' : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de q_t en fonction de \sqrt{t} permet de calculer la constante de vitesse K_{int} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I-8- Étude thermodynamique :

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie libre. Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS) sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH) et elles permettent de préciser la spontanéité ou non du processus (ΔG) [35].

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation suivante :

$$K_{int} = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I-23})$$

Avec :

q_e : Quantité de l'adsorbât adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g) elle est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{I-24})$$

C_e : Concentration de l'adsorbât dans le surnagent à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

Donc :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{I-25})$$

La variation de l'enthalpie libre d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est définie par l'équation :

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \Delta S(T) \quad (\text{I-26})$$

Avec :

$\Delta H(T)$: variation de l'enthalpie (J/mol) ;

$\Delta S(T)$: Variation de l'entropie (J/mol.k).

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d :

$$\Delta G(T) = \Delta G^\circ(T) - RT \ln K_d \quad (\text{I-27})$$

A l'équilibre $G^\circ(T) = 0$, par conséquent :

$$\Delta G(T) = -RT \ln K_d \quad (\text{I-28})$$

D'autre part:

$$\Delta G^{\circ}_{(T)} = \Delta H^{\circ}_{(T)} - T\Delta S \quad (\text{I-29})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S_{(T)}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}_{(T)}}{RT} \quad (\text{I-30})$$

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de déterminer la valeur de S° qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface de solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide et d'autre part, le signe de ΔH° du processus nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption, La valeur de ΔG nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption [36].

CHAPITRE II
CHARBON ACTIF

II-1-Historique :

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif, sa première utilisation a été décrite bien avant 1550 ans avant J.C. par les égyptiens et bien plus tard vers 400 ans avant J.C. par Hippocrate, principalement pour un usage médicinal. Un siècle plus tard, les phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. La première utilisation industrielle du charbon n'est apparue qu'au XVIIIème siècle pour la décoloration des sirops de sucre.

Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents. Dans ce domaine, les utilisations les plus courantes du charbon en tant qu'adsorbant sont le traitement de l'eau de stations d'épuration industrielles et le traitement des gaz en général. Dans le cas particulier du traitement d'eaux résiduaires, l'adsorption sur charbon actif est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique.

Le développement de procédés d'adsorption sur charbon actif a mené les chercheurs à élaborer des charbons de plus en plus spécifiques. Le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbantes particulièrement intéressantes. Par contre, s'il subit un traitement adapté, les modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques, le terme « charbon actif » prend alors tout son sens.

II-2- Définition :

Un charbon actif (CA) est un matériau constitué essentiellement de matière carboné et à structure poreuse. On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, qui a été activée afin d'accroître sa porosité. L'activation peut être physique ou chimique [13].

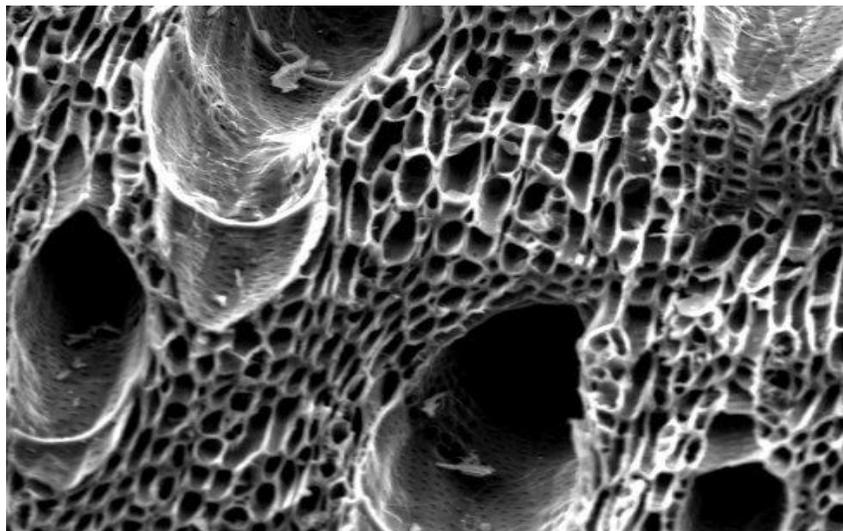


Figure II.4: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique

II-3-Types du charbon actif :

Pour une application large, les CA sont généralement classés en fonction de leur apparence physique en :

II-3-1-Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif est pulvérisé en fines particules avec un diamètre de 15-25 μ m. Il a une surface spécifique élevée et une résistance à la diffusion plus élevée des molécules adsorbées.

II-3-2-Charbon actif en grain (CAG) :

Le charbon actif en grain ou en granulé est formé de grande taille (de 0.5 à 10 mm).et a une résistance à la diffusion gaz / liquide plus faible par rapport au CAP. Par conséquent, il est favorisé pour de nombreuses applications industrielles.

II-3-3- Charbon actif imprégné :

Lorsque le charbon poreux est imprégné d'éléments tels que l'iode ou des cations d'Ag, Al, Mn, Zn, etc., ces éléments ou ions sont utilisés pour l'élimination de contaminants spécifiques qui ne sont pas principalement adsorbés par le charbon.

II-3-4-Charbon enduit de polymère :[37]

La surface du charbon poreux est revêtue de polymères biocompatibles. Ils peuvent être appliqués en homoperfusion [38].

II-4-Les caractéristiques du charbon actif :

- **Volume poreux et taille des pores :**

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substances adsorbées, nécessaires pour saturer toutes les pores ouvertes d'un gramme de solide, habituellement exprimé en ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles des pores sont réparties en 3 groupes, (figureII.5)[39]:

- ✓ **Les micropores** : si le diamètre est inférieur à 2 nanomètres (2nm);
- ✓ **Les mésopores** : si le diamètre est compris entre 2,5 et 50 nanomètres (nm);
- ✓ **Les macropores** : si le diamètre excède 50 nanomètres (50nm)[40].

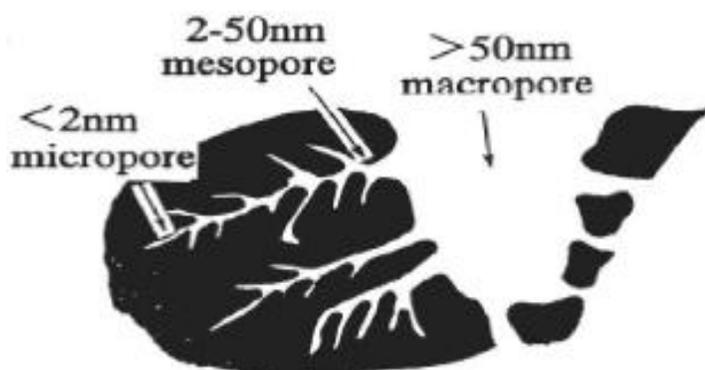


Figure II.5: Structure des pores du charbon actif [41].

- **Surface spécifique**

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné [40].

Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 100 et 2000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Il est nécessaire de distinguer la surface interne de la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme.

La deuxième est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores Comme représenté sur (la figure II.6) [40].

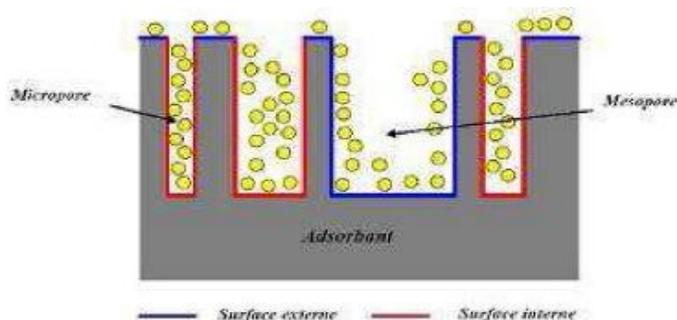


Figure II.6: Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux (adsorbant;Densité apparente)

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon actif. Elle est exprimée en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

- **Granulométrie**

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide [39].

II-5- Préparation du charbon actif :

Le charbon actif peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles l'anthracite, les schistes bitumineux, le bois, la lignine, la coque de noix de coco, la coque d'amande, le grignon et les noyaux d'olives, la pulpe de pomme, les pépins d'oranges, les noyaux de dattes, les grains de café, les noyaux d'abricots, les polymères et les déchets carbonés [41].

Selon leur origine et les traitements qu'ils subissent; chimique ou physique, ces déchets végétaux permettent d'obtenir des charbons actifs de caractéristiques variables en ce qui concerne la nature des groupements fonctionnels, la distribution et la taille des pores [42].

Trois étapes sont nécessaires lors de leur fabrication :

1. la carbonisation ou la pyrolyse
2. l'activation
3. l'oxydation

II-5-1- Carbonisation :

La carbonisation ou la pyrolyse est une opération pendant laquelle un précurseur végétal est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro-éléments (oxygène, hydrogène, azote,...) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse, et le matériau devient plus riche en carbone [43].

Elena Fernandez Ibanez [44], a montré que le processus de carbonisation est influencé par une série de facteurs internes propres au matériau (conductivité thermique, taille des particules, les composants chimiques) et externes (vitesse de chauffe, température finale de carbonisation et le temps de séjour).

Le pyrolysate obtenu présente un taux de carbone élevé, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation.

II-5-2- Activation du charbon actif :

Les charbons actifs sont produits à partir de deux méthodes d'élaboration différentes :

L'activation physique (deux traitements thermiques successifs : la carbonisation et l'activation) et l'activation chimique (un seul traitement thermique suivi de la mise en contact avec un agent activant).

II-5-2-a- Activation physique :

Elle se déroule en deux étapes :

- **La carbonisation de la matière première** : elle permet l'élimination des atomes autres que le carbone (N, H, O, S) contenue dans la matière première pour donner un matériau carboné avec une structure poreuse rudimentaire appelée carbonisât. Cette étape du procédé est réalisée dans une atmosphère inerte à des températures inférieures à 1000°C (comprises entre 600°C et 900°C en fonction de la matière première). Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique comprise entre 10 m². g⁻¹ et 100 m². g⁻¹), qui est ensuite développée durant le processus d'activation.
- **L'activation physique** : est une oxydation ménagée du carbonisât réalisée à haute température (entre 700 et 1000°C) par un gaz oxydant pendant un temps donné en fonction de la porosité désirée. Les gaz les plus utilisés sont la vapeur d'eau (H₂O) et le dioxyde de carbone (CO₂) [45].

II-5-2-b-Activation chimique :

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agro-alimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement [46].

II-5-3- Oxydation du charbon :

Une étape d'oxydation peut avoir lieu après l'étape d'activation. Cette étape mène à la modification de la porosité ou des fonctions de surface du charbon actif. Elle peut se faire soit par des agents oxydants en solution (eau oxygénée, acide nitrique, peroxydisulfate d'ammonium, ...) ou gazeux (air, vapeur d'eau ou dioxyde de carbone). Cette étape permet d'introduire des fonctions acides de surface (acides carboxyliques, quinones, lactone et hydroxyphénol), mais aussi des fonctions basiques ou neutres, et même de modifier la structure poreuse du charbon préparé.

- L'oxydation du charbon en phase gazeuse : s'effectue sous flux oxydant à 400 °C environ et permet de développer le volume poreux et par conséquent, la surface spécifique du charbon actif ;

- L'oxydation en phase aqueuse : quant à elle, s'effectue à température ambiante. L'imprégnant du matériau par l'agent oxydant pendant un temps donné a tendance à développer l'acidité de surface des charbons actifs [47].

L'oxydation améliore l'activation de la surface en augmentant la surface spécifique par création d'ultramicropore et par création de groupements contenant l'oxygène [48].

II-6- Utilisation du charbon actif :

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme

- Traitement des eaux potables et résiduaires ;
- Purification de produits industriels ;
- Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave [49].
- Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées.

Les études faites sur l'utilisation du charbon actif comme support bactérien montrent que:

- Les charbons actifs possèdent une texture idéale pour le développement bactérien.
- Le charbon actif n'a pas un rôle bactérien sélectif, en effet plusieurs sortes de bactéries sont observées, généralement des bactéries ciliées.
- Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries [49].

II-7-Régénération :

Une fois tous les sites d'adsorption remplis, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, le charbon actif ne pourra plus jouer son rôle. La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le charbon actif. Elle est de plus en plus courante grâce à la responsabilité environnementale. Plusieurs procédés existent parmi lesquels on cite [13] :

II-7-1-Régénération à la vapeur d'eau :

La régénération à la vapeur de CA est efficace et économique [50]. Elle est utilisée pour la régénération des adsorbants dans l'industrie depuis des années [51]. La vapeur chauffée dans le lit est élevée rapidement, ce qui permet une désorption plus rapide du contaminant contenu dans les pores de l'adsorbant. Cependant, le CA n'est retiré du lit que lorsque celui-ci est suffisamment chaud pour qu'au moins une partie de la vapeur reste sous forme gazeuse pour éliminer de manière satisfaisante l'adsorbat. La régénération du CAG issu d'une station de traitement des eaux usées, procède selon cinq stades : la décomposition thermique de CA est suivie par l'oxydation avec de la vapeur, la vaporisation de l'adsorbat, la décomposition thermique et la carbonisation des contaminants et le dernier processus est la décomposition oxydative des déchets carbonisés avec la vapeur [52].

II-7-2-Régénération thermique :

La méthode la plus courante est de chauffer à environ 900°C le charbon actif sous atmosphère contrôlée pour éviter de l'enflammer. Cette opération se fait dans des fours verticaux à plateaux où le temps de séjour est de 90 minutes. Le charbon actif est alors refroidi à l'eau via un trommel (pas de contact direct) tandis que les fumées subissent un traitement d'épuration humide. Cette méthode régénère parfaitement les charbons actifs. Ainsi, il est possible d'atteindre 100% de récupération de la capacité d'adsorption de CA; Cependant, cette méthode est très coûteuse car nécessite l'achat de plusieurs fours. De plus, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7-10 %. L'utilisation de fours électriques ou de résistances à l'intérieur des systèmes d'adsorption réduit ces pertes.

II-7-3-Régénération par tirage au vide :

Il est possible de tirer au vide le lit ou la colonne de charbon actif. Cette méthode est réservée à certaines applications où la concentration en espèces adsorbées est très élevée (vapeur pure sans gaz inerte) et s'utilise sur des charbons actifs adaptés. Il s'agit essentiellement de filtrer le ciel (volume gazeux au-dessus du liquide) de réservoirs de stockage d'essences au moment du remplissage.

II-7-4-Régénération chimique :

Dans la régénération chimique de CA, certains réactifs chimiques spécifiques sont utilisés pour désorbés ou décomposer les adsorbats [53, 54]. La régénération chimique conduit

généralement à une carbonatation nulle et aboutit à la récupération des capacités d'adsorption [55].

Les réactifs acides et alcalins, lorsqu'ils sont utilisés, dissolvent les substances adsorbées en fonction de leur affinité pour les réactifs. L'efficacité de ce type de régénération dépend donc de la solubilité et de la réactivité des adsorbants avec les réactifs chimiques. L'efficacité de la régénération chimique dépend également du type de contaminant dans le courant alternatif épuisé. Une fois les contaminants éliminés chimiquement, les réactifs eux-mêmes doivent être retirés pour récupérer le CA régénéré [56].

Un exemple de régénération chimique du CA granulaire est l'élimination du phénol dans CA granulaires en utilisant la base de Lewis et l'oxydation électrochimique. Néanmoins, il est difficile d'avoir une efficacité de régénération supérieure à 70 % [57].

II-7-5-Régénération par micro-ondes :

L'irradiation des CA usés avec les micro-ondes (MO) est une autre technique de régénération du charbon [58, 59]. Dans le processus de régénération, les matériaux de charbon doivent être de bons absorbeurs de micro-ondes, où l'énergie fournie pénètre directement dans le lit de charbon. L'énergie micro-onde est convertie en chaleur dans la matrice CA. La régénération par micro-ondes nécessite moins d'énergie par rapport aux processus de régénération classiques et conduit à une meilleure récupération du charbon usé en termes de capacité d'adsorption [59,60], [61,62].

II-7-6-Régénération par oxydation humide :

Dans ce processus, les contaminants toxiques sont décomposés dans des milieux aqueux pour former des espèces moins toxiques. La régénération par oxydation convient aux CA utilisés dans le traitement des eaux usées sous des conditions modérées de température et de pression [63,64] Pendant la régénération par oxydation humide, le CA consommée est mise en suspension dans une solution aqueuse chauffée à 150-200°C , 10-50 barres d'oxygène sont introduites dans la solution. Le mécanisme de régénération du charbon implique la désorption des contaminants qui sont remplacés par l'eau. Les contaminants désorbés qui deviennent disponibles dans la phase aqueuse brute sont oxydés par l'oxygène gazeux. La deuxième étape déplace l'équilibre du contaminant et

provoque une désorption supplémentaire. Le rendement d'élimination du phénol lors de l'oxydation par de l'air humide en solution aqueuse peut atteindre 99,9% [65].

II-7-7-Régénération électrochimique :

Les mécanismes de régénération électrochimique des CA impliquent des processus, tels que l'électro-oxydation [66], l'électro-réduction [67] et l'électro-sorption [68]. Le champ électrique imposé dans le processus élimine les ions polaires ou les molécules de l'électrolyte qui sont ensuite adsorbés sur la surface des électrodes. Les contaminants sont ensuite oxydés ou réduits sur les électrodes en fonction de la charge et de la polarité de l'espèce [69,70]. La régénération électrochimique s'effectue après l'adsorption et la sédimentation par gravité des contaminants dans l'eau. Dans ce processus, l'oxydation électrochimique à l'anode convertit les contaminants en dioxyde de carbone et en eau.

La régénération électrochimique de CA contenant du phénol a été étudiée. Le procédé a régénéré le charbon actif avec une efficacité supérieure à 95%. Ils n'ont pas non plus observé de perte de charbon lors de la régénération électrochimique [71]. De même, Zhang a observé une efficacité de plus de 80% lors de la régénération par voie électrochimique du charbon actif contenant du phénol [68].

II-7-8- Régénération biologique :

Elle consiste à utiliser des bactéries. Ces micro-organismes sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour lesquelles elles ont été génétiquement programmées. Elles ne peuvent donc dégrader qu'un seul type de polluants. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative. En outre, la dégradation d'un mélange d'hydrocarbures peut faire apparaître des phénomènes de compétition ou de co-métabolisme entre les différents composés. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle mais elle a été initiée en laboratoire.

CHAPITRE III

LA BIO-REGENERATION DU CHARBON

ACTIF

III-1- Bio-régénération :

La bio-régénération des CA saturé implique l'utilisation de colonies microbiennes pour régénérer les capacités et les surfaces du charbon actif. Plusieurs études disponibles dans la littérature rapportent l'élimination microbienne de contaminants pertinents pour l'environnement, tels que les composés organiques phénoliques provenant des CA usée [72,73]. La bio-régénération se produit lorsque les contaminants organiques peuvent être facilement désorbés. Le gradient de concentration des contaminants organiques entre les adsorbants et le liquide contribue à la bio-régénération. C'est un processus se déroulant en deux étapes qui sont la désorption et l'élimination biologique.

En raison de la complexité de la bio-régénération du charbon actif (CA) dans les systèmes de traitement des eaux usées, de nombreuses études quantifient les performances de la régénération biologique en utilisant des systèmes hors ligne.

Le système hors ligne consiste en une colonne contenant les CA usées à partir desquelles les contaminants sont désorbés, puis dans un système discontinu fermé, les contaminants sont biodégradés avec un mélange de colonies microbiennes suspendues ou immobilisées, d'oxygène et de nutriments [74]. L'efficacité de la bio-régénération dépend de plusieurs facteurs tels que la biodégradabilité des contaminants, la force de l'interaction contaminant-charbon et les caractéristiques physico-chimiques de CA et la configuration du procédé [75].

La régénération peut également être réalisée par traitement CA en poudre (CAP) ou CA biologique (CAB) ou en utilisant des bactéries avec CA saturé. Des études ont montré qu'il existe deux mécanismes TCAP différents; le premier mécanisme est l'impact interdépendant des cellules bactériennes et du CAP. Puisque les surfaces liquide-solide augmentent en raison de l'existence de CAP, le métabolisme microbien est soutenu par l'adsorption des cellules microbiennes, des enzymes, des matériaux organiques et oxygène. Kalinske a montré que la réaction physico-chimique de surface des CA joue un rôle dans la bio-régénération [76].

Le deuxième mécanisme est le processus d'adsorption répétée en utilisant des micro-organismes. Ce mécanisme crée une baisse constante du processus de purge des substances organiques [77-78] En outre, il existe trois principaux processus de traitement CAB qui ont été développés [79]. La première phase est caractérisée par le taux élevé

d'adsorption sur le taux de dégradation. La seconde est caractérisée par la similitude des deux taux, dans la dernière phase, le taux de biodégradation dépasse le taux d'adsorption [75].

III-2- Mécanismes de bio-régénération du charbon actif :

II-2-1- Bio-régénération par gradient de concentration :

Dans les systèmes de bio-régénération, le gradient de concentration des composés cibles entre CA et le solvant entraîne une désorption supplémentaire des contaminants. Ce gradient de concentration provoque la désorption des matières organiques dans le solvant, Lorsque les microbes métabolisent les contaminants adsorbés, l'équilibre est déplacé entraînant une désorption supplémentaire.

La différence d'énergie libre de Gibbs entre la phase adsorbée et la phase liquide est un attribut thermodynamique important qui contrôle l'efficacité de la bio-régénération. Lorsque la concentration du substrat atteint une valeur minimale; plan de gradient nul (PGN), le gradient de concentration est nul.

Avec une concentration décroissante du contaminant dans le liquide, le PGN se déplace vers le film liquide. Cela inverse le changement de substrat; le substrat change la direction de la surface de charbon au solvant .Lorsque la concentration des contaminants dans le liquide augmente, le PGN se déplace vers la surface du CA solide et limite la bio-régénération [80].

III-2-2- Bio-régénération due à l'hypothèse exoenzymatiques :

Dans ce mécanisme, le système de bio-régénération comprend la désorption des contaminants à travers la réaction exoenzymes améliorée [81]. Selon la théorie des exoenzymes, les bactéries ayant des tailles de quelques micromètres ne peuvent pas diffuser dans les pores de CA en raison de leur taille.

Cependant, les microbes sécrètent des enzymes qui se diffusent dans les pores et réagissent avec les contaminants organiques. Les exoenzymes s'adsorbent sur le charbon avant de réagir avec les contaminants organiques [82].

On a supposé que sous ses conditions spécifiques, le système entre dans un état d'équilibre (le taux de désorption est égal au taux d'adsorption). Cependant, Xiaojian et al. , s'opposent à cette hypothèse. La théorie qu'ils proposent après expérimentation

suggère que l'adsorption diminue de façon continue après que le produit de réaction avec les exoenzymes se désorbe du charbon [78]. Si la théorie de la bio-régénération et des exoenzymes est valable dans tous les cas, tout le phénol rempli dans CA sera biodégradé lors des réactions de bio-régénération. Les exoenzymes sont probablement trop grandes pour s'approcher des micropores minces, cependant, ils sont capables de réagir avec le phénol adsorbé sur les mésopores et les macropores [83].

III-2-3- Biodégradation après désorption :

La réversibilité du processus d'adsorption est l'élément déterminant de la bio-génération de CA. [84] Lorsque l'équilibre est atteint, le matériau adsorbable est dispersé dans la solution et la surface de CA en poudre (CAP). Cet équilibre est influencé lorsque les microorganismes dégradent le matériau adsorbable, entraînant finalement la désorption. Un tel mécanisme peut continuer jusqu'à dégrader tout le matériau adsorbé et non adsorbé.

Le chargement de CA avec des substances non-désorbables pourrait empêcher le processus de bio-régénération. Ce concept d'irréversibilité est généralement connu sous le nom d'hystérésis ou de non-singularité [75].

Il a été proposé que la quantité d'énergie libre de Gibbs varie entre les molécules dans la solution libre et celles des particules adsorbées dans la structure poreuse et la différence d'énergie est une des principales raisons de la bio-régénération [85]. Aux étapes initiales du processus, une énorme quantité de la substance organique est adsorbée. Par la suite, cela conduit à la diffusion et à la biodégradation des contaminants organiques. Un facteur crucial pour que l'adsorption se produise efficacement et pour dégrader le matériel biologique est la capacité de reproduire de façon répétée la caractéristique d'adsorption de l'adsorbant et de maintenir les sites d'adsorption [6].

L'hypothèse d'une bio-régénération dépendant de la désorption a été confirmée par Jonge et coll. à partir de vastes expériences de lixiviation dans des environnements corrélés à la bio-régénération [86]. En 1984, DiGiano et Speitel ont utilisé de petites quantités de phénol radiomarqué, pour démontrer le processus de bio-régénération en analysant le CO₂ dans le flux d'effluent. Ceci illustre que les particules d'origine ont été initialement désorbées puis biodégradées dans le biofilm [87].

III-3- Facteurs affectant la bio-régénération du charbon actif :

III-3-1- Type d'activation du charbon :

La méthode adaptée pour activer le charbon est aussi importante que le type de CA. Comme mentionné précédemment, les deux principales méthodes utilisées pour régénérer le CA sont soit thermique ou chimique.

Il est indiqué qu'un CAP à base de bois présentait un niveau élevé de réversibilité de l'adsorption et de la bio-régénération lorsqu'il était chimiquement activé par rapport au CAP à base de tourbe bio-régénérée thermiquement [88].

III-3-2- Taille des particules de charbon :

Un autre facteur qui affecte la bio-régénération est la taille des particules du CA. L'application des caractéristiques physiques communes entre CAP et CAG créera une adsorption réversible légèrement similaire et une bio-régénération mineure similaire [75, 83], en plus de la réversibilité de l'efficacité d'adsorption et de bio-régénération. Le CAP, qui est activé thermiquement et chimiquement, montre plus d'hystérésis que le CAG.

En conséquence, avec la formation des macropores supplémentaires, le CAG présente une désirabilité supérieure à celle du CAP. Cependant, les CAP montrent un processus de désorption plus rapide que les CAG, ce qui peut être attribué à la propagation avancée et la prévalence du charbon. En ce qui concerne la bio-régénération par exoenzymes à l'intérieur des pores CA, la taille des pores du charbon doit être au minimum 3 fois plus grand que le rayon de l'enzyme [78].

III-3-3- Porosité du charbon :

Comme énoncée précédemment il existe trois gammes de pore de taille classe en micropores, mésopores, macropores.

L'extension et le degré de bio-régénération dépendent largement de la porosité de CA [85]. Le processus de bio-régénération du CA mésoporeux montre un rôle énergétique qu'une bio-régénération du CA microporeux. La porosité de CA contrôle la vitesse et le degré de bio-régénération [85], et l'étendue de la régénération est déterminée par la taille des pores de basse gamme (5-50 nm), puisque ces pores sont accessibles aux exoenzymes [89, 90]

Il a été rapporté que le CA mésoporeux est plus efficacement bio-généré que CA microporeux adsorbé avec des molécules de grande taille [85]. Il a été trouvé que la résistance au transport diffusif dans le filtre CAG est l'étape limitante de la vitesse dans la régénération biologique. Cependant, la diffusivité ne contrôle que le taux de désorption, mais pas la désorbabilité totale [91]. La régénération biologique pourrait être réduite par l'obstruction des pores en raison de la croissance bactérienne dans le cas de CA commercial qui avait une distribution de taille de pores plus étroite par rapport au CA mésoporeux [92].

III-3-Le gradient de concentration et saturation de charbon :

La quantité de composé cible est un facteur majeur déterminant dans l'étendue de la bio-régénération de CA. Après son activation, la vitesse à laquelle le charbon se régénère est proportionnelle à la concentration en masse du composé cible, c'est-à-dire son chargement. Un équilibre inférieur à l'intérieur d'une colonne du CAB s'est avéré plus favorable à la réduction du taux de bio-régénération [93]. En outre, cette relation entre la bio-régénération et une concentration plus faible du composé contaminant a été jugée liée à la faible charge sur la surface du CA. Ceci est expliqué par les principes d'adsorption où une concentration plus faible du composé cible entraîne une liaison irréversible à haute énergie du composé du CA [93].

III-3-5-La concentration de la biomasse :

L'adsorbant et le support dans ce cas sont le CA sous forme granulaire [94]. Le taux de bio-régénération est influencé par la concentration de charbon en biomasse. Une étude de 24 heures a démontré une augmentation de 50% de la régulation de la bio-régénération de CA lorsque la concentration moyenne d'une suspension solide volatils mixtes(SSVM) a été augmentée de 126 à 963 mg/L[74].L'ajustement des concentrations relatives des solides biologiques et CA produit un changement notable dans l'équilibre de sorte qu'une bio-régénération peut se produire. L'augmentation de la concentration de SSVM entraîne également une présence bactérienne plus élevée dans le charbon dans un système de bio-régénération par lots [95].

III-3-6- Concentration d'oxygène dissous :

Dans les environnements aérobies, la biodégradation est affectée par la disponibilité de l'oxygène dissous (OD). Par conséquent, l'étendue de la bio-régénération dépend logiquement de la présence d'OD. Chudyk et Snoeyink ont trouvé que la quantité d'OD disponible affectait la bio-régénération qui a réussi dans un CAG contenant du phénol avec une concentration initiale de 9 mg /L OD, alors qu'aucune bio-régénération n'a été observée à 4 mg /L. La quantité d'OD était suffisante pour biodégrader le phénol dans le courant seulement, mais incapable de biodégrader le phénol chargé dans le CAG [96].

III-3-7- Type de micro-organismes :

Le type de micro-organismes impliqués pourrait influencer le processus de bio-régénération. Cela s'explique par le fait que certains types de microbes sont utilisés pour dégrader la substance cible en un matériau dit non biodégradable ou biodégradable à un rythme très lent. Une étude réalisée avec l'insecticide atrazine; une substance difficilement dégradable, a montré que les bactéries du CAG avaient une durée de vie prolongée du lit par bio-régénération de CA.

Tableau III.2: Efficacité de la bio-régénération lorsque différents microorganismes sont utilisés pour régénérer les CA contaminés par le phénol [94].

Type de CA	Micro-organisme utilisé	Type de réacteur/ opération	Bio-régénération maximale %
Granulaire	Microorganismes issus du processus de boues activées	Colonne	92-100
poudre	P.putida:ATCC	fermé	87
Poudre et Granulaire	P.putida	fermé	47
poudre	Acclimaté au substrat	Séquentiel	56

II-3-8- Cinétique de désorption :

Fondamentalement, la cinétique chimique se réfère aux taux de processus chimiques en examinant les facteurs affectant la vitesse d'une réaction chimique. La cinétique de la désorption affecte l'étendue de l'irréversibilité de l'adsorption, qui se traduit par le taux d'adsorption. Les composés organiques à adsorption lente montrent une vitesse de bio-régénération lente [74, 88, 97]. Le taux d'adsorption dépend donc des facteurs suivants: la dynamique des fluides, l'activité métabolique des micro-organismes, les milieux de culture, le type et la masse des éléments carbonés [6].

L'activité bactérienne dans un lit de CAG peut atteindre des taux élevés de bio-régénération, qui sont attribués à la partie de surface du CAG qui est accessible aux micro-organismes [99]. La cinétique est intégrée aux modèles mathématiques qui jouent un rôle essentiel pour générer des informations importantes pour la bio-régénération du CA[99].

Deux processus importants doivent être révélés en faveur de la bio-régénération: la cinétique de sorption de la colonne de CA, et la cinétique de croissance bactérienne et de dégradation du substrat [98].

III-3-9- Temps de contact de Substrat- carbone :

Les contacts CA avec les adsorbats se présentent sous deux formes, à flux continu ou en système fermé. L'étendue de la bio-régénération dépend du temps de contact initial. De Jonge et coll.[86].ont montré que l'augmentation du temps de contact entre le composé et le CA peut modifier l'efficacité de la bio-régénération, la réversibilité de l'adsorption étant très liée au temps de contact.

III-3-10- Conditions et applications :

Au cours de la biodégradation, il a été rapporté que la décomposition des micropolluants dans les systèmes de traitement des eaux usées à base biologique est plus rapide dans des conditions aérobies plutôt qu'anaérobies [100, 101]. Cependant, même dans des conditions anaérobies dans un système de traitement, des environnements aérobies peuvent être présents autour d'une prolifération d'algues ou près de la surface.

Cette coexistence de conditions aérobies et anaérobies dans les systèmes de

traitement biologique permet la biodégradation de différents types de polluants organiques [101].

Les microorganismes régénèrent la surface de CA en utilisant un substrat organique absorbé comme source de nourriture et d'énergie. Les composés aromatiques, les hydrocarbures, en particulier les phénols, y compris leurs dérivés chlorés et les eaux usées contenant des composés organiques synthétiques et des eaux souterraines contaminées par des explosifs sont les principales cibles d'élimination dans le processus de bio-régénération.

III-4- composés cibles pour la bio-régénération :

- ✓ Composés organiques synthétiques
- ✓ Eaux usées industrielles
- ✓ Eau souterraine contaminée par les explosifs
- ✓ Désinfectants résiduels

III-5- Méthodes de quantification de la bio-régénération

Des méthodes directes et indirectes sont utilisées pour quantifier l'efficacité de la bio-régénération. En mesure directe, la capacité d'adsorption de CA est déterminée tandis qu'en méthode indirecte, la consommation de contaminant est estimée en mesurant la production de CO₂. Différentes méthodes directes et indirectes utilisées pour la quantification de la bio-régénération sont présentées ci-dessous:

III-5-1-Le degré de l'irréversibilité de l'adsorption :

L'hystérésis de l'adsorption est une caractéristique par laquelle un adsorbant ne désorbe pas tout le contaminant qu'il a adsorbé sous des conditions données. Le degré d'hystérésis est donc une mesure de la réversibilité de l'adsorption. Il est lié aux quantités de contaminants adsorbés et désorbés dans des conditions similaires. La relation entre ces quantités est donnée dans l'équation **(III-31)**.

$$\omega(\%) = \left(\frac{\frac{1}{q_{ads}}}{\frac{1}{q_{des}}} - 1 \right) \times 100 \quad (\text{III} - 30)$$

Où q_{des} et q_{ads} sont les quantités de contaminants lors des processus de désorption et d'adsorption

Ceux-ci sont normalement obtenus en paramétrisant les isothermes mesurées expérimentalement en utilisant des modèles isothermes tels que le modèle de Freundlich. Aktas et Cecen ont montré qu'un dosage plus élevé des CA diminue le degré d'hystérésis. Ceci est dû au fait que le rapport substrat / charbon initial affecte la distribution des entraînements d'adsorption dans les pores de charbon. Les CA usées peuvent également être régénérée par désorption abiotique, où les contaminants sont lessivés par les réactions exoenzymatiques [83].

III-5-2- Isothermes d'adsorption :

Dans cette méthode, la bio-régénération est quantifiée en utilisant les constantes des isothermes et les concentrations à l'équilibre. Ceux-ci sont obtenus à partir des isotherme d'adsorption semi-empiriques, tels que celui de Freundlich. Le CA est initialement équilibré avec une concentration connue d'adsorbat. Une fois l'adsorption terminée, la concentration du contaminant dans le liquide surnageant est mesurée. L'échantillon de carbone est ensuite soumis à la bio-régénération avec des microbes et des nutriments. Les microbes peuvent métaboliser les contaminants adsorbés dans le CA. Enfin, il est récupéré par chauffage dans un autoclave. Ceci termine l'activité des microbes. Le CA stérilisé est ensuite soumis à l'adsorption des contaminants comme dans la première étape [102]. Pour calculer les contaminants adsorbés avant la bio-régénération, la relation suivante est utilisée [103].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III} - 31)$$

Où,

q_e = quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de CA (mg / g),

C_0 = concentration initiale (mg / L),

C_e = concentration d'équilibre (mg / L),

V = volume total de l'échantillon (L),

m = poids ou masse de CA (g).

La capacité d'adsorption et l'intensité dans l'équation 6 sont représentées par K_F et $1/n$. Ceux-ci sont obtenus à partir de l'isotherme mesurée. Dans les unités, s et c représentent le substrat et le carbone, respectivement. Après la bio-régénération, la quantité de substrat adsorbé laissée sur CA a été déterminée par Eq (III-33) :

$$qe = K_F S e^{\frac{1}{n}} \quad \text{(III-32)}$$

Où, S =concentration adsorbée dans le liquide, (M_s / L^3).

III-5-3- Capacités d'adsorption :

Dans cette méthode, la bio-régénération est quantifiée par des mesures directes des capacités d'adsorption pour les CA purs et bio-régénérés, calculées par Eq (III-34)[85].

$$\% \text{ Bio-regeneration} = 100 \frac{\alpha_{reg}}{\alpha} \quad \text{(III-33)}$$

Où α_{reg} et α sont les capacités d'adsorption de CA régénéré et vierge.

III-5-4- Extraction de solvant :

Une bio-régénération de CAG contenant jusqu'à deux contaminants dans un réacteur discontinu a été rapportée [72]. Dans cette méthode, le CAG est initialement équilibré avec une concentration connue de contaminant. Le liquide surnageant est retiré et sa concentration est notée. L'évolution temporelle de la quantité d'adsorbat qui reste dans le CAG est ainsi mesurée. Le pourcentage de bio-régénération est calculé comme ci-dessous :

$$\% \text{ Bio-regeneration} = 100 * \frac{(q_i - q_f)}{q_i} \quad \text{(III-34)}$$

Où,

q_i = quantité initiale de substance adsorbée sur le CAG,

q_f = quantité d'adsorbat restant après contact avec la biomasse.

III-5-5- Adsorption simultanée-Biodégradation :

Dans cette méthode de quantification, la bio-régénération peut être déterminée dans des systèmes discontinus où l'adsorption et la biodégradation se produisent simultanément [106]. Les systèmes batch utilisés peuvent être des bactéries immobilisées sur CAG (système CAB) ou sur du sable, des CAG sans aucun microbe ni des cellules bactériennes libres en suspension.

III-5-6- Produits de biodégradation :

Dans cette méthode de quantification, le degré de bio-régénération est déterminé par la mesure du sous-produit de la biodégradation des espèces organiques. Selon les contaminants, la biodégradation produit du CO₂, du chlorure et du méthane. Une détermination rapide et précise du CO₂ provenant du système CAB a été rapportée [86].

III-5-7- Méthode de respirométrie :

Les méthodes respirométriques ont été utilisées dans la quantification de la bio-régénération en contrôlant le taux d'oxygène consommé par les micro-organismes. L'élimination du substrat par biodégradation est déterminée en comparant la consommation d'oxygène avec et sans adsorption. La bio-régénération de CA a été rapportée par la mesure de l'absorption d'oxygène dans les processus de biodégradation de phénols substitués [73].

III-5-8- Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les micro-organismes utilisent leur force essentielle pour former des biofilms dans le cadre de leur stratégie de survie dans des milieux aqueux hostiles, limités en nutriments tels que les lacs et les cours d'eau [104]. La plupart des espèces bactériennes se trouvent dans leur état planctonique dans une solution; une fois attachés à n'importe quelle surface matérielle abiotique ou biotique, ils se développent graduellement en biofilm mûr. Les matières organiques biodégradables sont décomposées par les biofilms

en biomasse, en dioxyde de carbone et en déchets avant leur adsorption sur le CAG. La microscopie MEB permet de mesurer la morphologie du biofilm sur le CA et les régions de fixation. Les colonies microbiennes se développent généralement sur les sites où les contaminants organiques sont concentrés car les microbes s'alimentent de substrats au cours du métabolisme. Le métabolisme microbien dans les surfaces internes et les pores du charbon entraîne la bio-régénération de CA par élimination continue de l'adsorbat dans le liquide. On constate que les biofilms attachés à la face interne du charbon actif sont supposés contribuer plus significativement à l'assimilation des composés adsorbés et à la bio-régénération en induisant une désorption progressive de l'adsorbat vers la solution [72]. Aktas et Cecen ont également utilisé des analyses MEB et vérifié l'excrétion des enzymes extracellulaires à l'intérieur des pores CA. En outre, ils ont utilisé cette imagerie MEB pour l'étude des CAP et ils ont constaté que les micro-organismes se fixent à la fois sur la surface externe et les pores internes [83] ou par la réaction avec les exoenzymes dans les pores CA.

III-6- Efficacité de la bio-régénération :

L'efficacité de la bio-régénération est exprimée comme un rapport entre les quantités adsorbées par les adsorbants régénérés et frais, toutes les deux mesurées dans des conditions identiques. L'efficacité de régénération (RE) est exprimée par [105] :

$$\text{RE (\%)} = \frac{A_r}{A_0} * 100 \quad \text{(III-35)}$$

Où A_r est la capacité d'adsorption à l'équilibre de l'adsorbant régénéré et A_0 est celle de l'adsorbant frais, les deux étant mesurées par unité de poids de l'adsorbant. Des modèles isothermes tels que celui de Freundlich ont été utilisés pour déterminer l'efficacité de la bio-régénération des CA saturés avec le 2-chlorophénol [75]. La quantité d'adsorption dépendant du temps est déterminée en utilisant l'équation ;

$$Q(t) = KC(t)^{\frac{1}{n}} \quad \text{(III - 36)}$$

$C(t)$ est la concentration résiduelle dans le liquide (mg /L) à l'instant t . Pour établir l'adsorption à l'équilibre requise par le modèle de Freundlich, les conditions

expérimentales devraient tenir compte du temps de contact court pour atteindre l'équilibre et du délai de biodégradation découlant de la toxicité du contaminant Ceci est particulièrement vrai pour les CA qui ne sont pas en poudre [73].L'efficacité de la régénération CA dépend de la sélectivité des contaminants en CA ainsi que de la facilité avec laquelle les microbes décomposent les contaminants [94].

CHAPITRE IV
MATERIELS ET METHODES

IV- Principes généraux des méthodes expérimentales utilisées :**IV-1-Introduction :**

Dans ce chapitre, on se propose d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir la méthodologie employée pour la réalisation de nos expériences, le mode de préparation de nos solutions ainsi que les techniques de mesures employées.

IV-2-Matériel et produit utilisés :

1. Plaque chauffante : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque Heidolph.
2. pH-mètre : Le pH de l'eau distillée a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque Hanna muni d'une électrode combinée en verre. Le pH des solutions est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de soude (0,1 N).
3. Centrifugeuse : La séparation du mélange (solution de phénol, charbon) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque Hettich.
4. Balance : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque Scaltec de précision $\pm 0,0001$.

Produits chimiques :

- Acide chlorhydrique (HCl), pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire égale à 36,5g/mol, de marque (Sigma-Aldrich).
- Soude (NaOH), pureté 97%, et de masse molaire égale à 40 g/mol, de marque (Biochem Chemopharma).
- Phénol liquide, pureté 90%, et de masse molaire égale à 94,8g/mol, de marque (Sigma-Aldrich).
- NaCl de masse molaire égale à 58,44g/mol, de marque (Biochem Chemopharma).
- Charbon actif (COGB)

IV-3-Méthodes d'observation et d'analyse de surface :**IV-3-1-Spectrophotomètre UV-VIS :**

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil mono-faisceau de marque UV min-1240 Shimadzu. Il permet de quantifier les molécules présentes en solution, capables d'absorber des photons, dans la gamme de longueurs d'onde 200 -800 nm. L'absorbance (A) de la solution est calculée à partir de la loi de Beer Lambert :

$$A = \epsilon Cl = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{IV-37})$$

Tel que; ϵ : Coefficient d'absorbance ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température ;

C : la concentration de l'espèce absorbant (mol. L^{-1}) absorbant, exprimée en moles par litre

l : le trajet optique (cm);

I_0 : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde (λ_{max}) correspondant au maximum d'absorption du phénol. La valeur de λ_{max} est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 240 et 400 nm sur un échantillon de solution du phénol. Les concentrations résiduelles du phénol dans les différents échantillons étudiés sont déterminées à partir de l'équation de la droite d'étalonnage. Les cuves utilisées pour les mesures ont une longueur de 3cm.



Figure IV.7 : Spectrophotomètre UV-VIS

IV-3-2-La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) sur des poudres de nanocristaux est de plus en plus utilisée depuis une dizaine d'années. Elle permet de déterminer la structure cristallographique d'un composé dans le cas d'échantillons purs [14]. Elle peut aussi donner des informations sur la taille, la forme les défauts des petits domaines au sein même des nanocristaux [72].



FigureIV.8:Appareil DRX

Cette méthode de caractérisation structurale est basée sur l'observation d'interférence constructive des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines. La production d'interférences constructives dépend de l'angle de diffraction des rayons X et de la distance inter-réticulaire d_{hkl} caractéristique de ces plans exprimée par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

IV-38

où :

d_{hkl} : est la distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n : ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller « hkl », on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

Les méthodes diffractométriques exploitent les informations fournies par la diffusion cohérente du rayonnement incident dans les matériaux cristallisés ; les renseignements obtenus sont d'ordre géométrique :

- Structure de la matière, c'est-à-dire paramètre du réseau cristallin et distribution des atomes dans la maille.
- Propriétés morphologiques invisibles à l'œil et au microscope optique. c'est l'aspect ondulatoire des rayonnements qui prévaut dans ces méthodes [73]

La méthode de diffraction des rayons X peut nous donner une idée sur la taille des Particules. La taille des particules est évaluée à partir de la formule de Scherrer :

$$L = \frac{f \cdot \lambda}{\Delta(2 \cdot \theta) \cdot \cos(\theta)} \quad \text{IV-39}$$

Avec:

L : taille moyenne des cristallites (monocristaux) dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) ;

f : facteur de forme (empiriquement estimé à 0.9) ;

λ : longueur d'onde de la radiation émise par l'anticathode du diffractomètre ;

2θ : la position du pic de diffraction (ou angle de Bragg au sommet de raies) ;

$\Delta(2*\theta)$: la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction FWHM (Full Width at Half Maximum) en radians [rad].

La notion de taille de cristallite est distincte de celle granulométrie : un grain de poudre peut être composé de plusieurs cristallites. Il peut exister des particules polycristallines.

Pour ne pas sur-interpréter les résultats obtenus, il faut garder à l'esprit que la méthode de Scherrer suppose que :

- Les imperfections du réseau (déformations, contraintes, dislocations, défauts) sont en quantité négligeable pour ne pas contribuer à l'élargissement ce qui n'est pas toujours le cas ;
- La distribution des tailles n'est pas trop large ou trop hétérogène (la formule de Scherrer donne alors un poids prépondérant aux grandes tailles [74]).

IV-3-3-Infrarouge à transformée de Fourier (F.T.I.R) : [75]

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via les détections des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes sur le matériau.



Figure IV.9: Spectromètre Infrarouge

Principe :

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon. La détection des vibrations des liaisons chimiques entre deux atomes permet l'analyse des fonctions chimiques. Ainsi, une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde correspondant aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituent. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Le spectre obtenu représente

$$\frac{I}{I_0} = f(\tau) \quad \text{IV-40}$$

Avec :

I = intensité absorbée,

I_0 = intensité initiale,

τ : nombre d'onde = $1/\lambda$ exprimé en cm^{-1}

IV-3-4-Mesure de la surface spécifique (BET) :

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécules de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer Emmett et Teller en 1938 (BET) [76].

La quantité adsorbée est calculée par différence entre le flux du gaz entrant et celui sortant à une température donnée en fonction de la concentration initiale du gaz. La mesure est réalisée avec un appareil de marque NOVA 2000e. Avant chaque essai, les poudres subissent un dégazage à 200°C.

IV-4-Protocole expérimental pour l'essai d'adsorption:

Les expériences d'adsorption sont effectuées à différentes valeurs de pH, de la température, de la concentration en phénol et de la masse d'adsorbant. Les expériences de l'adsorption sont exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans une fiole contenant 1000 ml d'une solution de phénol à la concentration désirée

Co(mg/L). Les prélèvements sont effectués toutes les 5 minutes au début puis toutes les 10 minutes, et vers la fin toutes les 20 minutes. L'absorbance de la solution est mesurée par spectrophotométrie uv- visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ($\lambda_{max} = 270nm$).

1. Couvercle
2. Ballon
3. Solution du phénol
4. Barreau magnétique
5. Agitateur magnétique chauffant
6. Bouton de réglage de la température du chauffage
7. Bouton de réglage de la vitesse d'agitation
8. Alimentation électrique
9. Thermomètre
10. bain marin

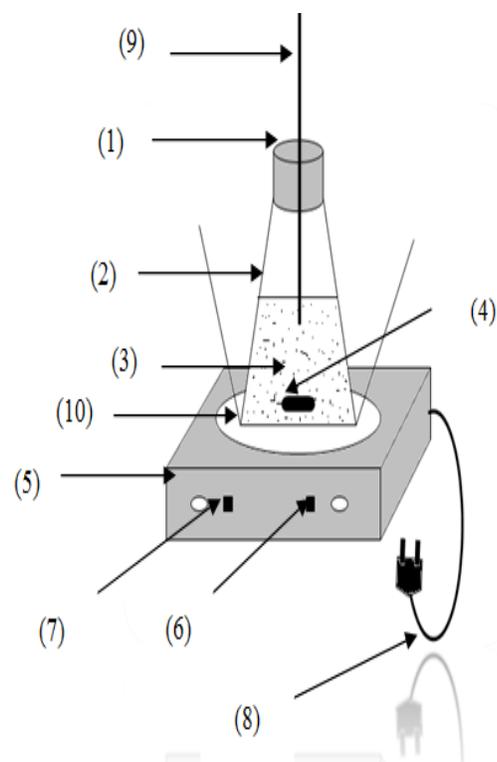


Figure V.10:Dispositif expérimental utilisé

IV-5-Analyses physico-chimiques :

IV-5-1-Densité réelle :

La densité réelle, associée au volume poreux, permet d'évaluer la porosité du charbon actif neuf et saturé. Le mode opératoire consiste en premier lieu à placer un échantillon dans une étuve à 110°C pendant 24 heures. On y prélève une petite quantité

de masse connue (m_{cc}) que l'on met dans un pycnomètre taré rempli ensuite de méthanol (V_m). La connaissance de la tare, de la masse de l'échantillon et du volume du méthanol utilisé permet de calculer la masse volumique réelle ($\rho_{réelle}$) :

$$\rho_{réelle} = \frac{m_{cc}}{V_{mc}} \quad \text{IV-41}$$

Avec :

m_{cc} : masse de charbon connu en g ;

V_{mc} : volume réel de charbon en mL, $V_{rc} = V_t - V_m$;

V_m : volume réel du méthanol en mL ;

V_t : volume total en mL (volume du charbon actif + volume méthanol).

IV-5-2-Masse volumique apparente :

Pour déterminer la masse volumique apparente, on introduit dans une éprouvette, une quantité de charbon actif correspondant à un volume apparent donné. La connaissance de la masse (m_{cc}) et du volume (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente:

$$\rho_{apparente} = \frac{m_{cc}}{V_{app}} \quad \text{IV-42}$$

Avec :

ρ_{app} : Masse volumique apparente en g/mL ;

V_{app} : Volume apparent du charbon actif en mL ;

m_{cc} : Masse du charbon actif en g.

IV-5-3-Volume poreux totale (V.P.T) :

Le volume poreux total (V.P.T) en mL/g est déduit de la relation suivante :

$$VPT = \frac{1}{\rho_{apparente}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \quad \text{IV-43}$$

IV-5-4-Taux d'humidité :

Le taux d'humidité des charbons est déterminé en faisant séjourner pendant 24 heures les échantillons de charbon de masse connue dans une étuve réglée à 110°C. Au bout de 24 heures, les échantillons sont pesés et le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité \%} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} * 100 \quad \text{IV-44}$$

Où ;

m₁: masse de charbon avant étuvage.

m₂: masse du charbon séché à 110°C pendant 24 heures.

IV-5-5-Porosité :

La porosité du charbon actif peut se calculer par la relation suivante :

$$\xi = 1 - \frac{\rho_{\text{apparente}}}{\rho_{\text{réelle}}} \quad \text{IV-45}$$

IV-6-Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH [111] .qui consiste à placer 50 cm³de solution de NaCl 0,01 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,15 g d'échantillon de charbon à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant

48 h, et le pH final est alors déterminé. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$.

IV-7-Préparation de la biomasse :

IV-7-1-microorganisme et culture :

La souche bactérienne utilisée dans ce travail (**Escherichia coli RV412_A1_2010_06a LBK**) a été collectée et isolée de la station de traitement des eaux usées de BeniMessous (Alger). La culture bactérienne a été stockée à 4 ° C. Pour toutes les expériences, la biomasse cultivée a été inoculée dans 100 mL du milieu de culture pendant 24 h à 30 ° et récupérée par centrifugation (3000 trs / min pendant 30 minutes). La biomasse obtenue est rincée avec une solution de NaCl à 5% puis centrifugée à nouveau, à la fin les microorganismes rincés sont mis en suspension dans du NaCl à 5% [111]. Toutes les cultures ont été réalisées à 1% V / V à une densité optique (DO) à 600nm de 0,09.

IV-7-2-La biodégradation du phénol et acclimatation de la souche :

Les expériences de biodégradation ont été réalisées dans des conditions aseptiques, 1 mL de la culture conservée a été inoculé dans 100 mL de milieu bouillon nutritif pendant 24h à 30°C et la biomasse obtenue est mise en suspension dans des solutions NaCl 0,5% comme précédemment définies. La densité initiale a été mesurée par spectrophotométrie à 600 nm de 2,5 à 2,9 pour obtenir une fois inoculée dans un erlenmeyer de 250 mL contenant 100 mL de milieu salin à $DO_{600\text{ nm}} = 0,09$.

La composition du milieu de culture est ($g\ l^{-1}$): NaH_2PO_4 : 3, KH_2PO_4 : 3, $MgSO_4$: 0,1 et $(NH_4)_2SO_4$:1, la source de carbone a été variée de 200 à 700 $mg\cdot L^{-1}$ pour le phénol permettant une acclimatation de la souche à de grandes concentrations du substrat. Le pH a été ajusté à 7 pour tous les essais. Toutes les expériences ont été effectuées à une température ambiante.

IV-7-3-Réalisation des essais de bio-régénération :

Les expériences de bio-régénération sont effectuées dans une fiole contenant 1000mL d'une solution contenant les milieux salins de composition similaire à celle de la culture précédente (sans source de carbone) et une masse de 1,5 g du charbon préalablement saturé en phénol. Les prélèvements sont effectués deux fois tous les jours.

L'absorbance de la solution est mesurée par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale du phénol ($\lambda_{\text{max}}=270\text{nm}$) et à l'absorbance maximale des bactéries ($\lambda_{\text{max}}=600\text{nm}$).

CHAPITRE V
DISCUSSIONS DES
RESULTATS

Discussion des résultats

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier les paramètres influents sur la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif et d'appliquer les modèles cinétiques et d'équilibre cités dans la partie théorique dans un premier temps et d'étudier la bio-régénération en second lieu.

❖ L'ETUDE DE L'ADSORTION :

V-1-Characterisation du Charbon Actif :

V-1-1-Préparation du Charbon Actif :

Le charbon actif (CA) utilisé dans nos expériences est commercial, fourni par l'Entreprise Nationale COGB Labelle de Bejaia. Il se présente à l'origine sous forme de granules et son analyse dimensionnelle est réalisée par tamisage dans une série de tamis de différents diamètres afin d'obtenir les granulométries désirées. Pour tous les essais, nous avons pris une granulométrie comprise entre 0,805 et 1,075 mm.

V-1-2-Characteristiques physiques :

Les différentes caractéristiques ont été déterminées en utilisant les techniques citées auparavant dans le chapitre IV.

Tableau V-3 : Caractéristiques physiques du charbon actif utilisé.

caractéristiques du charbon actif utilisé	Neuf	Bio-régénéré
Diamètre moyen des particules	0,805 < dp (mm) < 1,075	
Taux d'humidité %	18	18
Masse volumique réelle (g.mL ⁻¹)	1,297	1,13
Masse volumique apparente (g.mL ⁻¹)	0,5	0,55
Volume poreux total (mL.g ⁻¹)	1,22	0,93
Porosité %	0,61	0,51

V-1-3-Spectrométrie Infrarouge :

Le spectre infra rouge de la figure (V.11) a été obtenu pour le charbon actif neuf avant l'opération d'adsorption. Son analyse a permis d'obtenir les résultats rassemblés dans le tableau V.4 avec les bandes d'absorption les plus significatives.

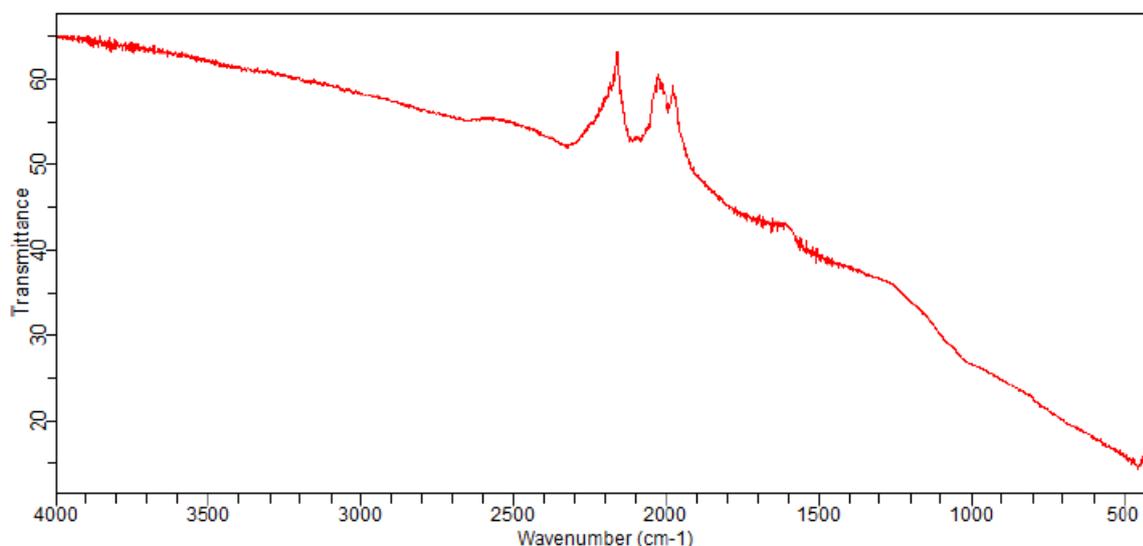


Figure V.11: Spectre Infrarouge du CA neuf.

Tableau V.4 : Bandes de vibration infrarouge du CA

Bandes observées (cm ⁻¹)	Attribution
3300-3800	-OH (alcool, acide carboxylique, phénol...)
1500	Double liaison (C=C)
1050-1180	Carbone simple (=C-H)
1650	C=O (carbonyle)

V-2-Étude du procédé d'adsorption du phénol sur le Charbon actif:

Cette étude est réalisée en faisant varier quelques paramètres opératoires supposés les plus influents comme la concentration de l'adsorbât C_0 , le pH de la solution, la masse de l'adsorbant m et la température. Le procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif est réalisé dans un réacteur batch thermostaté contenant la suspension de charbon actif en contact avec la solution de phénol de concentration connue. Le suivi de cette opération a été menée par la mesure de la concentration résiduelle du phénol à intervalles de temps déterminés jusqu'au régime permanent. Les performances de cette adsorption sont mises en évidence par le calcul de la quantité adsorbée par gramme de CA sous des conditions opératoires bien déterminées (pH, T, et C_0) en fonction du temps de contact ainsi que le rendement d'adsorption ou taux d'adsorption Y définis tous les deux par les relations suivantes :

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \text{ et } Y\% = 100 \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Avec :

C_0 et C : concentration initiale et à l'instant t du phénol,

m : la masse de charbon dans le réacteur,

V : le volume de la solution.

V-2-1-Influence de la masse de l'adsorbant :

On a étudié l'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée par la mise en contact des solutions de phénol de concentration initiale de 50 mg/L avec des masses variables de CA: 1,5 ; 2 et 2,5g. La vitesse d'agitation a été maintenue à 200 tr/min le volume de la solution est de 1L.

Les résultats de cette analyse sont représentés sur la figure V.12.

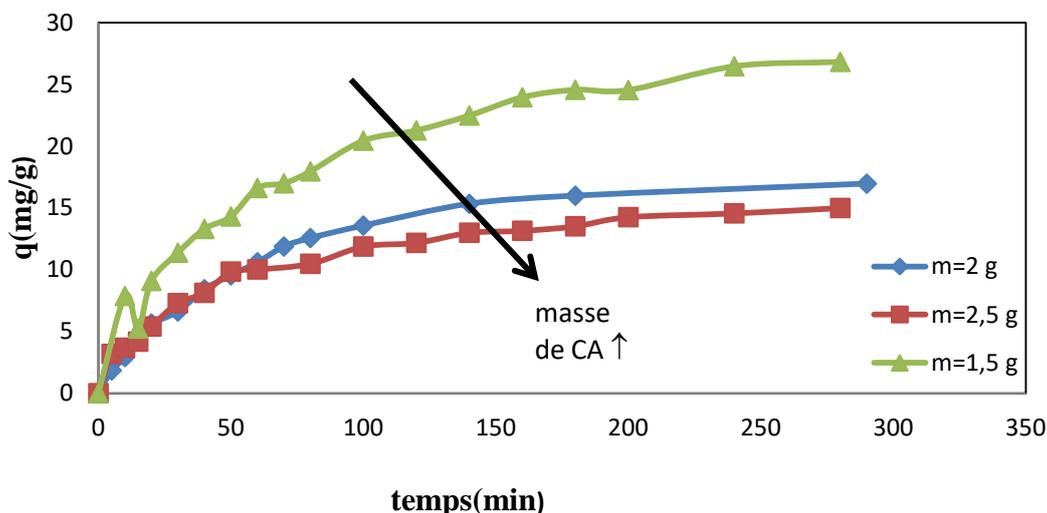


Figure V.12: Influence de la masse de la suspension de CA sur la quantité adsorbée en fonction de temps de contact ($C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=5$ et $w=200\text{tr/min}$, $T=25^\circ\text{C}$).

Comme on peut le constater sur la figure (V.12), la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse de CA. En effet, lorsque la masse de l'adsorbant augmente le nombre de sites actifs disponibles augmente. Par conséquent, la masse optimale du CA est de 1,5 g ; elle correspond à la quantité maximale de phénol adsorbée. On remarque que lorsqu'on augmente la masse du charbon, le taux d'adsorption augmente de 73,22% pour 1,5 g à 85,55% pour 2,5g. Ce qui implique une plus grande surface du charbon et un plus grand nombre de sites actifs disponibles pour la rétention des molécules de phénol.

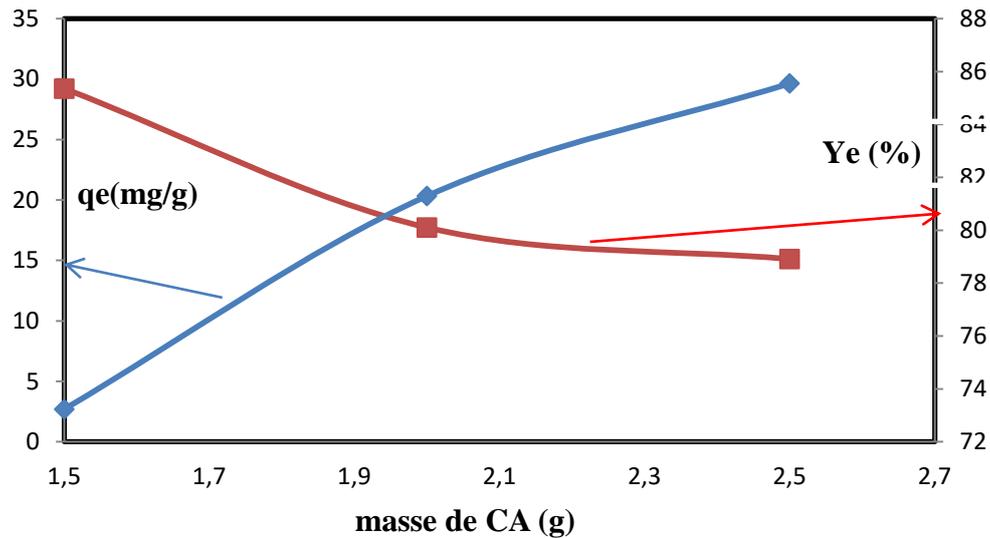


Figure V.13: Evolution de la quantité adsorbée (q_e) et du taux d'adsorption ($Y_e\%$) à l'équilibre en fonction de la masse du charbon en suspension ($C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=5$ et $w=200\text{tr/min}$).

V-2-2- Influence de la température :

La température est un paramètre important comme dans tout processus mettant en jeu une réaction chimique. Elle a pour effet d'homogénéiser la solution, de diminuer l'énergie d'activation et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant favorisant ainsi l'adsorption d'un soluté. L'effet de la température sur la quantité du phénol adsorbée par le Charbon Actif est réalisé en maintenant la température à la valeur désirée, dans la gamme de 20° à 40°C à l'aide d'un bain- marie. Les autres conditions opératoires sont maintenues fixes. Les résultats de cette analyse sont représentés dans la figure V.14.

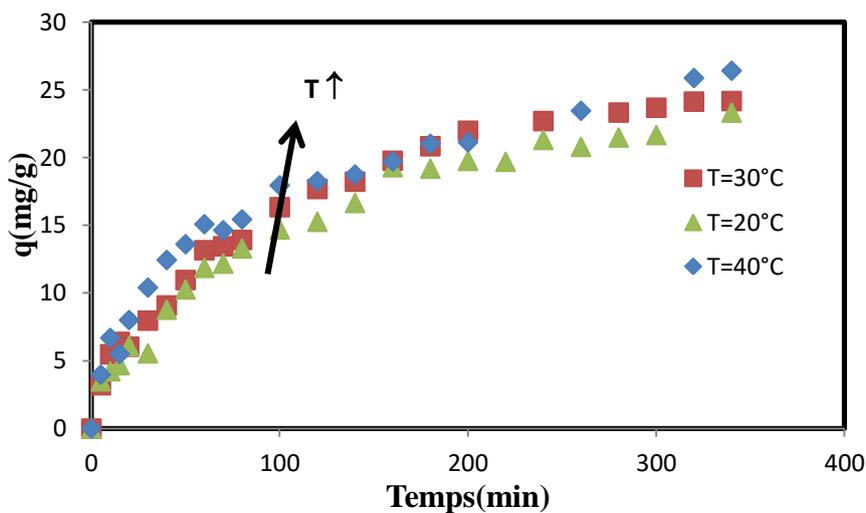


Figure V.14: Influence de la température de la solution sur l'opération d'adsorption du phénol sur le Charbon Actif ($C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=3$ et $w=200\text{tr/min}$, $m=1,5\text{g}$).

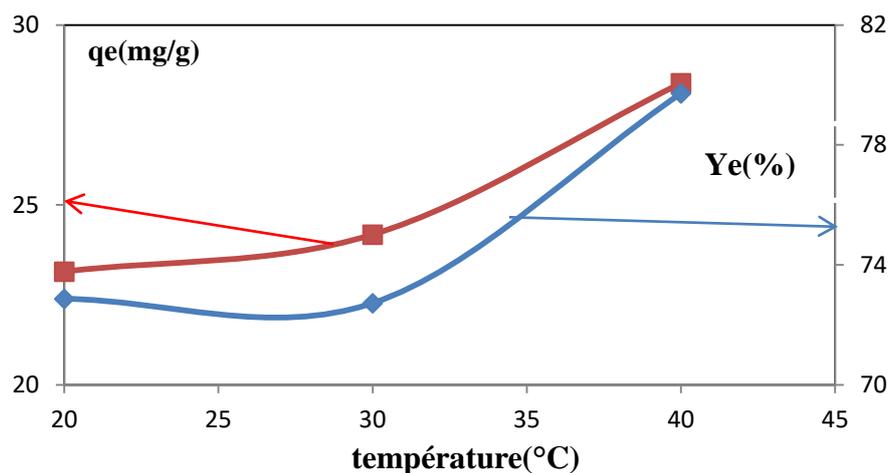


Figure V.15: Evolution de la quantité de phénol adsorbée (q_e) et du taux d'adsorption (Y_e %)

à l'équilibre en fonction de la température de la solution ($C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=3$ et $w=200\text{tr/min}$).

Comme on peut le voir sur cette figure, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente de 23,14 mg/g à 26,41mg/g quand la température de la solution phénolique passe de 20 °C à 40°C. Cette faible variation nous laisse penser qu'il s'agit plutôt d'une physisorption où seules les forces d'interactions moléculaires de type de Van Der-Walls interviennent. Le calcul des paramètres thermodynamiques le confirmera par la suite. L'augmentation de la température accélère la vitesse de la diffusion et donc le déplacement des molécules du phénol vers la surface des particules.

V-2-3- Influence du pH de la solution :

Le pH de la solution est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption puisqu'il peut affecter aussi bien la charge superficielle de l'adsorbant que le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution. Par conséquent, le procédé d'adsorption dépend du pH du milieu réactionnel.

a- Calcul du pH zéro :

La figure V.16 représente la variation du pH initial (pH_i) en fonction de la différence entre les pH initial et final ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$), la valeur du pH zéro est donc approximativement de 5. Les résultats obtenus par la suite permettront de confirmer que la quantité adsorbée est plus élevée à des pH acides et notamment <5 .

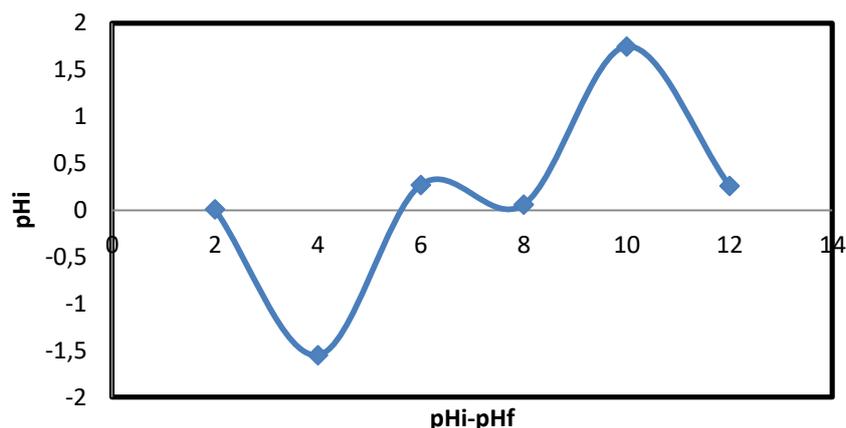


Figure V.16 : Mesure du pH zéro du CA à T=25 C

b- Quantité adsorbée en fonction du pH initial de la solution phénolée :

Cette présente étude est réalisée dans l'intervalle de pH de 2 – 10. Le pH de la solution (eau- Phénol) est ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl (0,1N) ou de NaOH (0,1N). Nous avons gardé constantes les autres conditions expérimentales ($C_0=50\text{mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$ et $w=200\text{tr/min}$, $m=1,5\text{ g}$). Les résultats sont représentés sur la figure V.17.

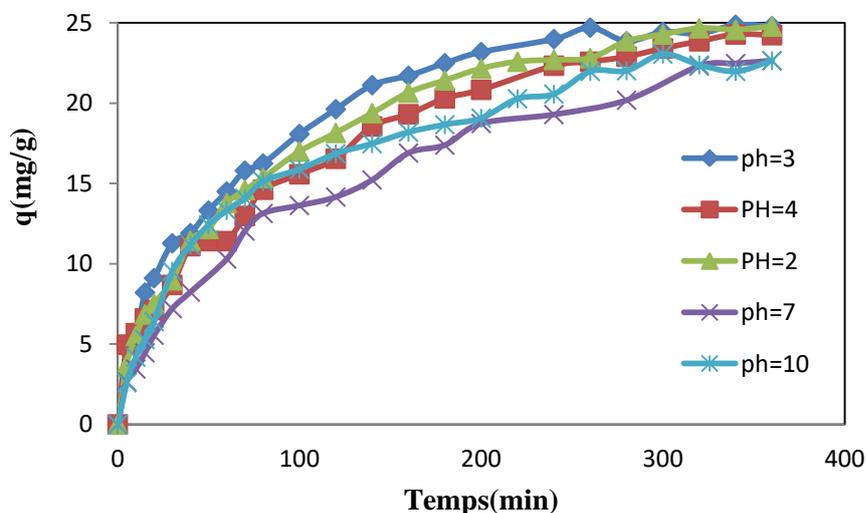


Figure V.17: Influence du pH sur l'adsorption du phénol par le charbon actif ($C_0=50\text{mg/L}$; $m=1,5\text{g}$; et $w=200\text{tr/min}$; $T=25^\circ\text{C}$).

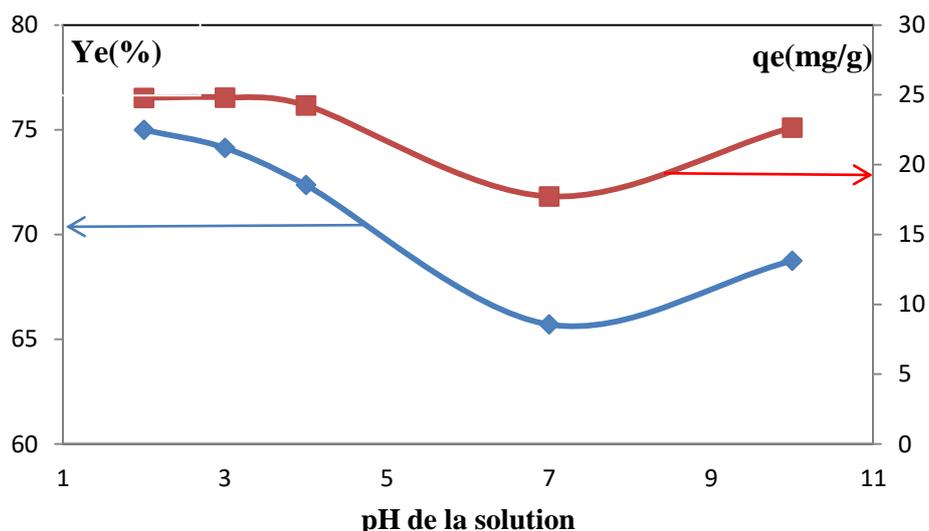


Figure V.18: Evolution de la quantité adsorbée et du taux d'adsorption à l'équilibre en fonction du pH ($m=1,5g$; $w=200tr/min$ et $Co=50mg/L$).

Sur la figure V.17, nous pouvons voir clairement que la quantité de phénol adsorbée est maximale en milieu acide pour des pH <7 , elle diminue quand le pH augmente. Et pour le milieu basique pour des pH >7 la quantité de phénol adsorbée.

La quantité de phénol adsorbée diminue de $25mg/g$ à $23mg/g$ quand le pH passe de 2 à 10, alors que les taux d'adsorption atteints sont respectivement de 75% et de 69%. Le procédé d'adsorption est fortement lié à la nature anionique du phénol et à la charge superficielle de charbon actif. Ainsi, en milieu aqueux, les équilibres acido-basiques interviennent selon le pH du milieu : les groupements en surface peuvent être neutres en milieu acide et ionisé en milieu basique. Pour le système charbon-phénol, nous déduisons donc que la disponibilité des sites destinés à fixer les molécules de phénol dépend du pH. Aux pH acides, les sites actifs de nature anionique se trouvent protonés, favorisant ainsi la réaction d'échange ionique. Cependant, en milieu basique, l'adsorption est moins favorable.

V-2-4- Influence de la concentration initiale du phénol :

L'étude est réalisée dans des conditions maintenues fixes : $pH=3$, masse de l'adsorbant égale à $1,5g$, la vitesse d'agitation de $200tr/min$ et à la température $40^{\circ}C$. Les concentrations choisies de phénol sont variées de 20 à $100 mg/L$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :

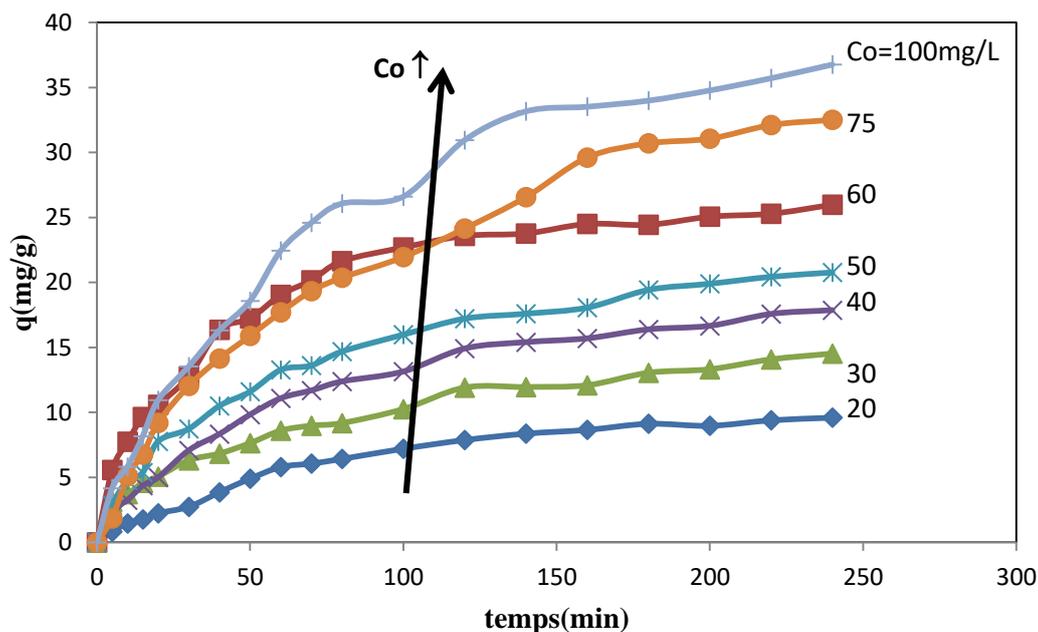


Figure V.19 : Influence de la concentration initiale du phénol sur le procédé d'adsorption ($T=40^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=3$, $m=1,5\text{g}$, $w=200\text{tr/min}$).

La figure **V.19**, montre que la vitesse d'adsorption du phénol par CA évolue rapidement pendant les premières 20 min, puis plus lentement au cours du temps jusqu'à atteindre l'équilibre.

La cinétique d'adsorption rapide enregistrée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de CA ainsi qu'à un gradient de concentration élevé au début du processus d'adsorption. Avec le temps, la vitesse d'adsorption diminue suite à l'occupation des sites actifs et à la limitation diffusionnelle.

Cependant, la quantité réelle du phénol adsorbée par unité de masse d'adsorbant augmente avec la concentration initiale Co . En effet, cette variation s'explique par l'augmentation du gradient de concentration de l'adsorbât en solution et à la surface de l'adsorbant.

Sur cette (figure **V.20**) on remarque que le taux d'adsorption diminue de 80% à 57% quand la concentration initiale du phénol augmente de 20mg/L à 100mg/L alors que les quantités adsorbées par gramme de CA passent de 10 mg/g à 40mg/g. Ces résultats indiquent que la concentration initiale en phénol a une grande influence sur la capacité d'adsorption de charbon actif.

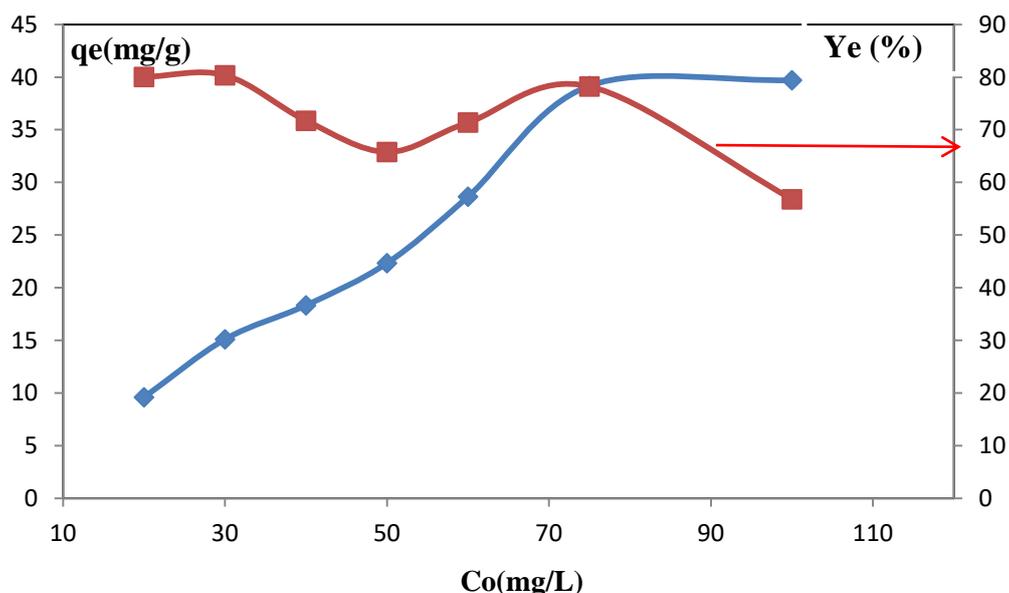


Figure V-20 : Evolution de la quantité adsorbée et du taux d'adsorption à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du phénol. Mêmes conditions que la figure V-19

V-3-Les modèles cinétiques :

Afin de comprendre le mécanisme de la cinétique d'adsorption, nous avons exploité les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

V-3-1-Cinétique de pseudo-premier ordre :

La cinétique d'adsorption pseudo-premier ordre est réalisée par le tracé de la courbe $\ln(q_e - q) = f(t)$. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (V.5). L'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques des quantités adsorbées à l'équilibre est donné par la relation suivante :

$$\Delta q = \left| \frac{q_{exp} - q_{th}}{q_{exp}} \right| \times 100$$

Tableau V.5 : les paramètres de la cinétique de pseudo-premier ordre.

C_o (mg/L)	$(q_{e, exp})(mg/g)$	$(q_{e, cal})(mg/g)$	$K_1 \text{ min}^{-1}$	Δq (%)	R^2
20	9,61	10,82	0,0168	11,22	0,881
30	14,35	15,59	0,0137	7,95	0,876
40	15,72	18,29	0,0122	14,04	0,973
50	20,00	20,89	0,0118	4,29	0,934
60	20,88	21,65	0,0104	3,53	0,935
75	41,11	38,03	0,0079	8,09	0,969
100	36,69	37,18	0,0113	1,33	0,979

On constate que les valeurs des coefficients de corrélation R^2 varient entre 87% à 97% sont légèrement faible indiquant que les traces de $\ln(q_e - q) = f(t)$ ne sont pas linéaires, aussi les Ecart entre les valeurs $(q_{e, \text{exp}})$ et $(q_{e, \text{cal}})$, sont élevé ; ce qui signifie que l'adsorption du phénol sur charbon actif n'obéit pas à la cinétique du premier ordre.

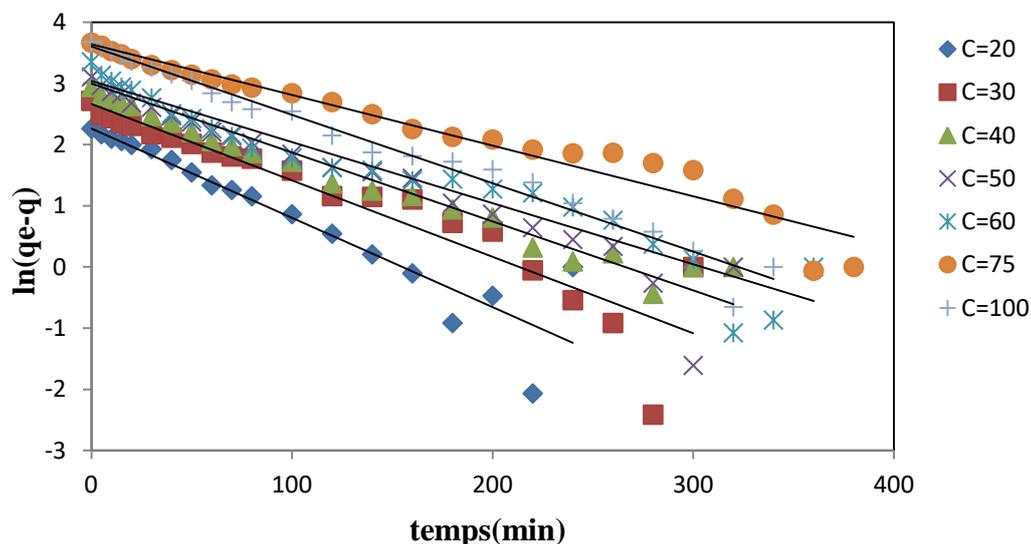


Figure V.21 : Application de la forme linéaire du modèle de la cinétique de pseudo 1^{er} ordre pour les résultats expérimentaux obtenus pour différentes concentrations initiales du phénol.

L'observation de la figure ci-dessus démontre que le modèle cinétique de pseudo 1^{er} ordre, n'est pas conforme aux résultats expérimentaux.

V-3-2-Cinétique de pseudo-second ordre :

Pour trouver les paramètres de l'équation de vitesse de pseudo 2nd ordre, on trace t/q en fonction du temps de contact (voir figure V-22). Les paramètres de cette cinétique sont déterminés partir des valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine de ces droites. Les valeurs de ces paramètres ainsi que les erreurs relatives et les coefficients de corrélation sont regroupées dans le tableau (V.6).

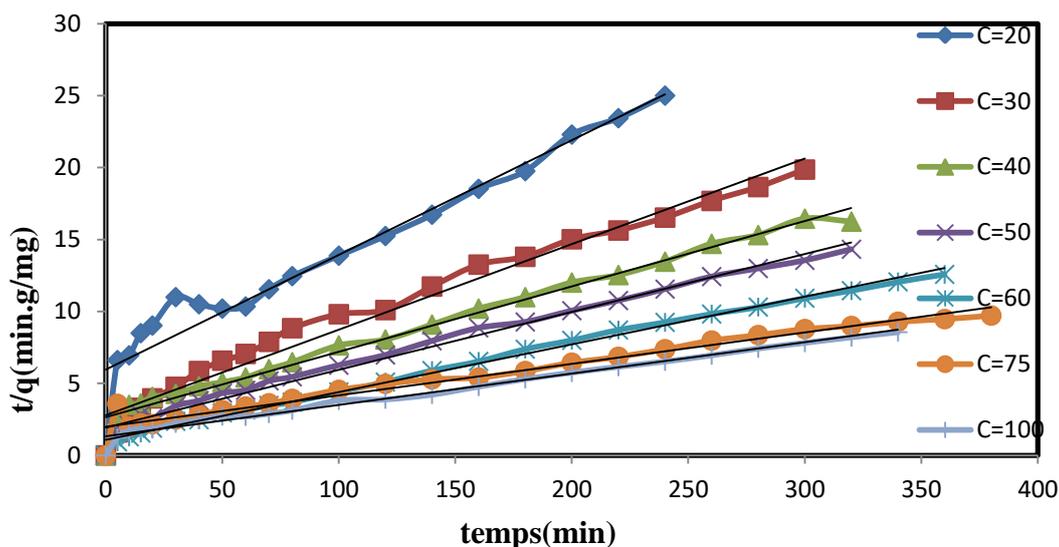


Figure V.22 : application du modèle de cinétique de pseudo 2nd ordre

Tableau V.6: Les valeurs des paramètres du modèle cinétique de pseudo-second ordre

Co (mg/L)	($q_{e,exp}$) (mg/g)	($q_{e,cal}$) (mg/g)	K2	Δq (%)	R ²
20	13,51	13,52	0,00079	0,0399	0,984
30	17,54	17,34	0,00105	1,182	0,983
40	22,73	22,60	0,00066	0,580	0,998
50	25,64	25,60	0,00070	0,168	0,995
60	30,30	30,65	0,00088	1,139	0,994
75	45,87	47,69	0,00019	3,966	0,961
100	45,87	47,47	0,00035	3,483	0,983

On remarque que les coefficients de corrélation R² sont proches de 1. Les quantités adsorbées du phénol calculées ($q_{e,cal}$) à partir du modèle du pseudo second-ordre sont voisines des valeurs expérimentales ($q_{e,exp}$). et les écarts entre ces quantités sont très faibles. En conclusion, la cinétique d'adsorption du phénol sur CA suit le modèle de pseudo-second ordre.

A l'aide de la relation linéarisée $\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ il est possible d'estimer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption et par la suite caractériser le type d'adsorption (physique ou chimique). En effet, à partir de la pente du graphe $\ln K_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (Annexe), la valeur de $E_a = 6,4198 \text{ kJ. mol}^{-1}$. Cette valeur indique que le processus d'adsorption est physique [113].

V-3-3-La diffusion intra-particulaire :

L'application de l'équation du modèle de la diffusion intra-particulaire aux données expérimentales est réalisée par le tracé de $q = f(\sqrt{t})$. Les résultats obtenus, pour les différentes concentrations initiales, sont représentés dans le tableau (V.7) :

Tableau V.7: Valeurs des constantes du modèle de diffusion intra-particulaire et les erreurs relatives correspondantes

Co (mg/L)	($q_{e,exp}$) (mg/g)	($q_{e,cal}$) (mg/g)	Kd1	b1	R ²	Kd2	b2	R ²	Kd3	b3	R ²	Δq (%)
20	9,62	9,86	0,51	-0,13	0,99	1,31	-4,81	1,00	0,49	2,22	0,96	2,49
30	15,11	15,41	1,02	0,49	0,99	0,64	4,38	0,97	-	-	-	1,88
40	18,33	18,58	1,32	-0,48	0,98	1,20	1,51	0,98	0,57	8,72	0,93	1,36
50	22,34	22,16	1,65	-0,26	0,99	0,80	8,34	0,97	-	-	-	0,8
60	28,65	28,49	2,43	0,05	1,00	0,66	15,97	0,98	-	-	-	0,56
75	39,17	40,50	2,43	-1,74	0,99	1,36	11,56	0,93	-	-	-	3,39
100	45,29	43,70	3,09	-2,59	0,98	3,59	-9,03	0,97	1,09	19,61	0,99	3,51

Dans le tableau (V.7) sont reportées les valeurs des paramètres du modèle de diffusion interne obtenues pour chaque tranche linéaire de la courbe expérimentale. On remarque que les coefficients de corrélation sont proches de 1 et les erreurs sont faibles. Il faut rappeler que lorsque le tracé de $q = f(\sqrt{t})$ est une droite qui passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante du processus d'adsorption [36].

Il paraît évident, d'après les courbes obtenues pour différentes concentrations initiales, que l'adsorption du Phénol se déroule en trois étapes. La première étape est attribuée au transfert de matière du Phénol au sein de la solution vers la surface du Charbon Actif à travers le film liquide entourant les particules. La deuxième correspond à la diffusion de l'adsorbât dans les macrospores qui forment le grain de charbon actif. Pour la troisième étape, elle correspond à la diffusion du Phénol dans les méso et micropores du Charbon Actif. Cette dernière étape est l'étape limitante pour des temps suffisamment longs et c'est l'étape la plus lente du processus.

Néanmoins, la forme linéaire de ce modèle suggère comme c'est indiqué sur la figure (V.23), qu'approximativement, comme les points expérimentaux semblent alignés et les droites q en fonction de \sqrt{t} ; passant par l'origine, que la résistance interne est prédominante.

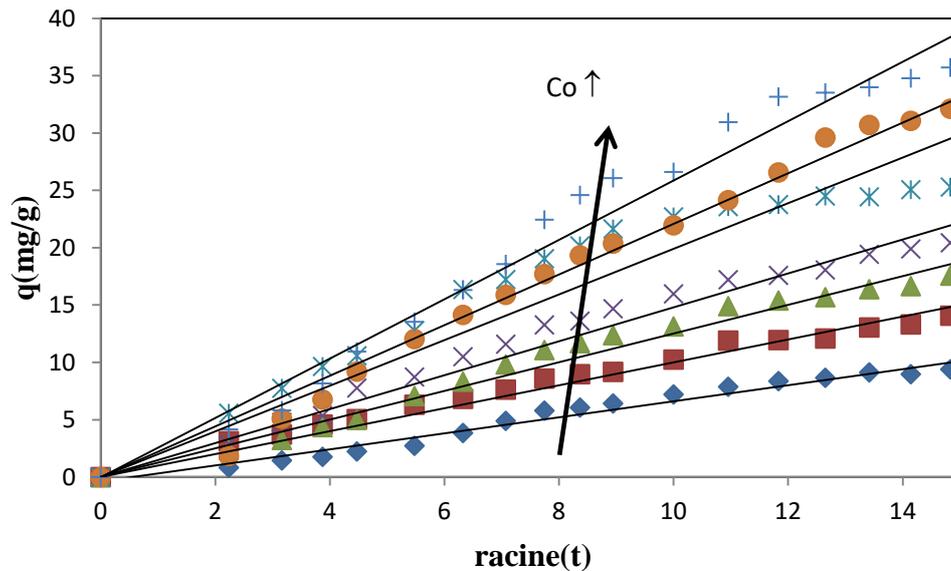


Figure V.23 : Application du modèle de diffusion intra-particules pour les différentes concentrations.

V-4- Isothermes d'adsorption :

V-4-1-Type d'isotherme :

L'isotherme d'adsorption est obtenu en représentant la quantité de phénol adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle en solution à $\text{pH} = 3$ et à la température $T = 40^\circ\text{C}$. La figure (V.24) montre que l'isotherme d'adsorption du phénol augmente plus au moins rapidement pour des faibles concentrations en solution, puis se stabilise pour atteindre un palier qui correspond à une saturation des sites d'adsorption.

Cette isotherme est comparée aux modèles donnés dans la classification de Giles et coll. [19]. C'est une isotherme de type L3 qui indique une adsorption en monocouche avec une faible compétition entre les molécules du phénol et les molécules de solvant pour l'occupation des sites actifs. [20, 112].

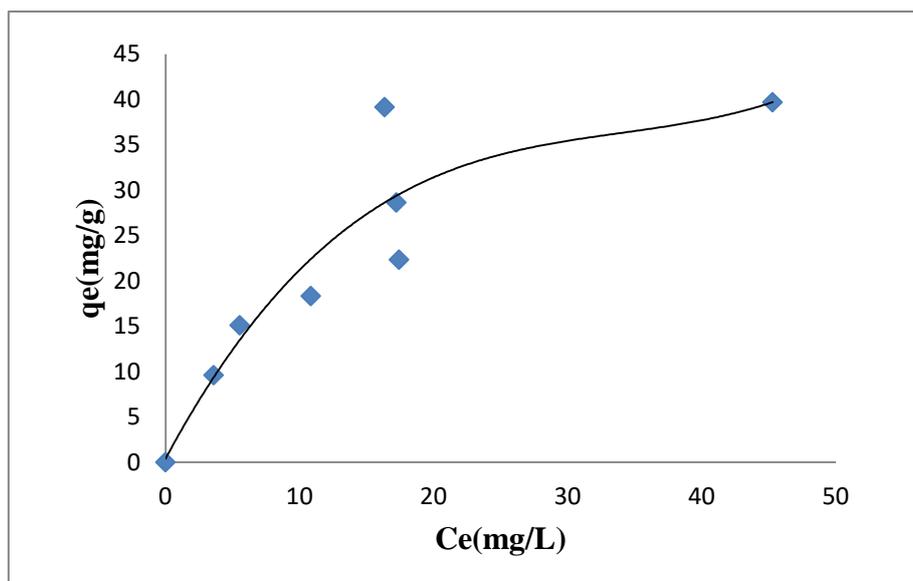


Figure V.24: Isotherme d'adsorption du phénol sur CA. (T=40mg/L; pH=3, m=1,5g, w=200tr/min).

V-4-2- Modélisation des isothermes d'adsorption :

Afin de modéliser l'isotherme d'adsorption du phénol sur CA, nous avons fait appel aux équations les plus répandues dans ce domaine à savoir celles de: Freundlich, Langmuir, Tempkin et Dubinin-Radushkevich. Les valeurs des paramètres de ces modèles sont rassemblées dans le tableau V-8.

La modélisation des isothermes d'adsorption du phénol sur le charbon actif par le modèle de Langmuir, est réalisée sous sa forme linéarisée $C_e/q_e=f(C_e)$ [23]. Le facteur de séparation R_L varie de 0,2290-0,7893; ce qui indique que l'adsorption est favorable. On note que l'adsorption est plus favorable à des concentrations faibles du phénol vu les valeurs de R_L qui diminuent quand la concentration du phénol augmente. La constante de Langmuir $K_L=0,0743$ est faible ce qui indique une faible affinité du phénol par rapport au charbon actif [24].

La valeur du facteur d'hétérogénéité du modèle de Freundlich : $\frac{1}{n} < 1$ ce qui veut dire que le processus d'adsorption du phénol sur le charbon actif est favorable.

Le modèle de Tempkin nous a permis de calculer la chaleur d'adsorption : $B_T = 11,60 \text{ J. mol}^{-1}$ [26].

Et pour le modèle de Dubinin-Radushkevich, nous avons calculé une énergie d'activation $E_a = 0,3348 \text{ kJ/mol}$; cette valeur inférieure à 20 kJ/mol, est une caractéristique de la physisorption [26].

Tableau V.8: valeurs des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés.

Modèle	Paramètres	Valeurs
Langmuir	Q_{\max} (mg/g)	54,0540
	K_L (L/g)	0,0681
	R_L (L/mg)	0,2448-0,8034
	$\Delta q(\%)$	13,26
	R^2	0,851
Freundlich	K_F (L/mg)	5,0466
	$\Delta q(\%)$	1,24
	n_F	1,7633
	R^2	0,8334
Tempkin	K_T	0,5998
	B_T (J/mol)	12,256
	$\Delta q(\%)$	2,262
	R^2	0,769
Dubinin-Radushkevich	B_{D-R}	$3 \cdot 10^{-6}$
	q_s (mg/g)	30,3076
	E (kJ. mol ⁻¹)	0,4082
	R^2	0,7598
	$\Delta q(\%)$	2,264

Les erreurs $\Delta q(\%)$ obtenues sont très faibles; elles varient de 1,24% pour le modèle de Freundlich à 13,26% pour le modèle de Langmuir. On note aussi que les coefficients de corrélation obtenus varient de 0,7598 pour Langmuir à 0,851 pour le modèle de Freundlich. Ainsi, les quatre modèles décrivent bien le procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif étudié. Cependant, le meilleur modèle est celui qui assure un coefficient de corrélation élevé et une erreur Δq la plus faible, ainsi le modèle de Langmuir et de Freundlich sont ceux qui simulent le mieux ce procédé.

V-4-3 Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du phénol sur CA :

La figure (V.25) représente les courbes théoriques des quatre modèles étudiés superposées sur les points expérimentaux. Dans le tableau suivant, nous avons reporté les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre données par l'expérience ($q_{e,exp}$) et celles estimées par les différents modèles.

Tableau V.9: Comparaison des quatre modèles d’isotherme d’adsorption avec l’expérience

Co	Ce	(q _{e,exp})(mg/g)	q _L	q _F	q _T	q _D
20	3,59	9,60	10,83	11,37	10,70	8,60
30	5,54	15,11	14,39	14,07	14,51	15,44
40	10,84	18,33	20,46	19,60	20,40	21,99
50	17,43	22,34	24,55	24,77	24,56	23,90
60	17,22	28,65	24,46	24,63	24,46	23,87
75	16,35	39,17	24,03	24,00	24,00	23,72
100	45,29	39,71	30,78	39,68	32,95	25,05

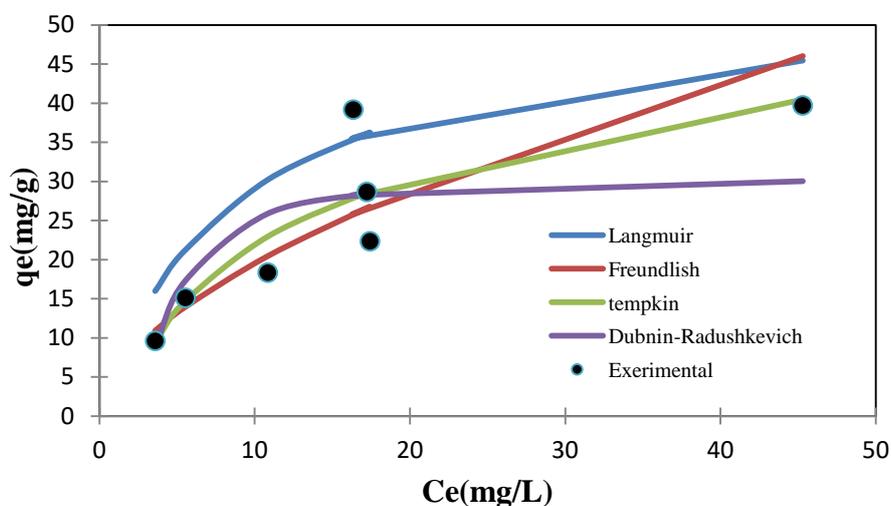


Figure V.25: Isothermes d’adsorption du phénol sur le charbon actif, comparaison des modèles avec l’expérience

V-5-Calcul des paramètres thermodynamiques :

L’étude thermodynamique est réalisée en se basant sur l’équation de Van’t Hoff. Ainsi, les valeurs des paramètres thermodynamiques déterminées à partir du tracé

$\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$ Sont regroupées dans le (tableau V.10)

Tableau V.10: Calcul des paramètres thermodynamique

T (°K)	ΔG° (kJ. Mol ⁻¹)	ΔS° (kJ. mol ⁻¹ K ⁻¹)
293	-1,4372	6,2273
303	-1,5433	6,2273
313	-2,4907	6,2273
ΔH° (kJ. mol ⁻¹)	-13,8560	

L'énergie libre d'adsorption est calculée à partir de l'équation de Gibbs: $\Delta G^\circ_{(T)} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$. La valeur négative ($\Delta G^\circ < 0$) démontre que l'adsorption du phénol sur CA est spontanée et la diminution des valeurs de ΔG° montre que ce processus devient moins favorable lorsque la température augmente. En outre, la valeur négative de $\Delta H^\circ = -13,8560(\text{kJ. mol}^{-1})$ suggère que le processus est de nature exothermique. La valeur de l'entropie $\Delta S^\circ = 6,2273(\text{KJ. mol}^{-1})$ indique une augmentation de l'aspect aléatoire des interactions dans la couche de diffusion durant le processus d'adsorption.

❖ Etude de la bio-régénération :

V-6- Résultats de l'étude de la bio-régénération

V-6- 1-Essais de saturation :

Pour étudier la bio-régénération, nous avons procédé en premier lieu à saturer notre charbon actif. Dans ce but, on a pris 10 g du charbon actif en suspension dans une solution contenant 1g/L de phénol. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante et correspondent à la courbe du 1^{er} cycle. Dans ce premier cycle, la quantité maximale adsorbée de 7,8mg/g est atteinte au bout d'un temps de séjours de 200 min environs.

Dans le 2^{ème} cycle, le CA déjà utilisé est remis en contact avec une nouvelle solution de phénol de concentration de 1g/L. la capacité d'adsorption diminue alors jusqu'à 3,6 mg/g. Le charbon n'est saturé qu'au bout du 3^{ème} cycle car après avoir atteint un maximum d'adsorption, la concentration résiduelle en solution commence à augmenter. Cette source supplémentaire est sans aucun doute liée à la désorption des molécules préalablement fixées sur la surface des particules et qui viennent concentrer la solution.

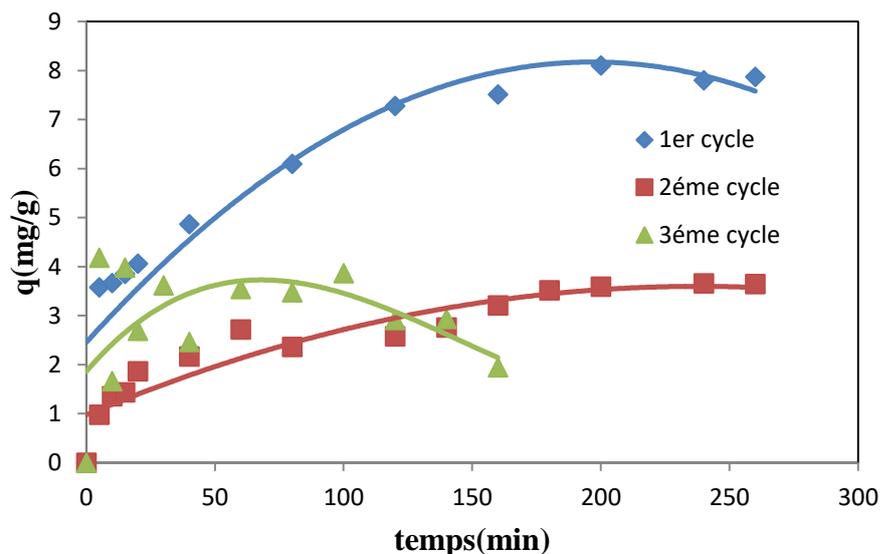


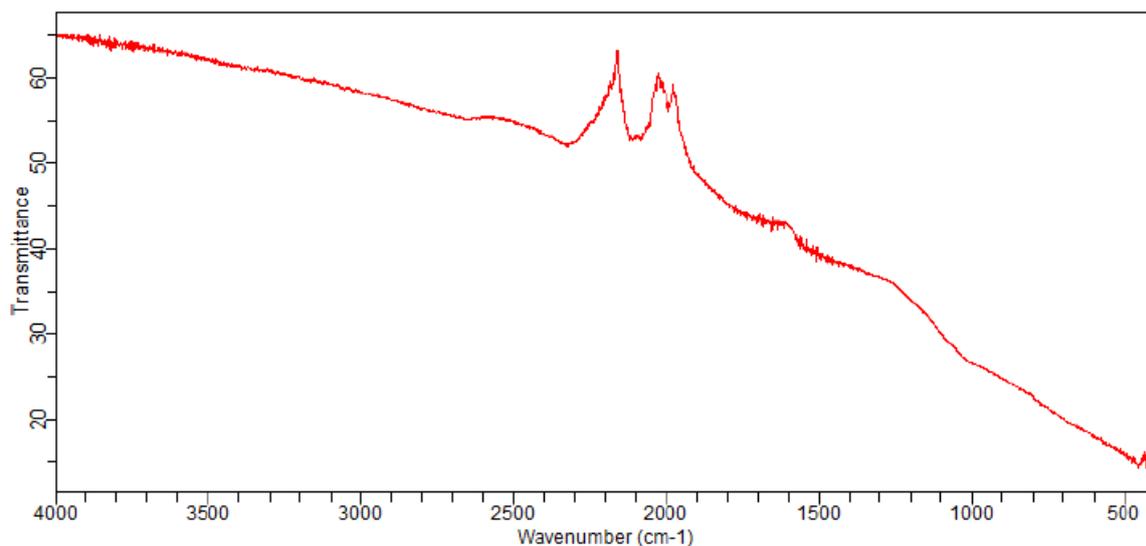
Figure V.26 : Evolution de la quantité adsorbée sur le CA en fonction du temps lors des opérations de saturation. Conditions opératoires ($T=40^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=3$, $\text{Co}=1\text{g/L}$, $m=10\text{g}$, $w=200\text{tr/min}$).

V-6-2 –Régénération :

L'opération de régénération consiste à mettre en contact les suspensions de CA saturé ($1,5\text{g/L}$) avec une solution bactérienne issue de la souche précédemment isolée au CRAPC. Ainsi, quatre essais sont réalisés au cours desquels des échantillons de la solution sont analysés simultanément par UV visible aux longueurs d'onde de 270nm et 600nm . La première longueur d'onde correspond à l'absorption du phénol et la seconde à la population microbienne. La durée de ces expériences s'est étalée durant un mois pour pouvoir suivre l'évolution de la croissance des bactéries consommatrices de phénol et la variation de la concentration du phénol en solution. Une expérience témoin a consisté à suivre l'absorbance de la solution contenant le CA saturé en absence de microorganismes.

a- Analyse de surface du CA :

Afin de pouvoir caractériser les fonctions existant sur le CA avant et après régénération, nous avons analysé un échantillon de CA issu de l'opération d'adsorption de saturation précédente. La figure (V.27): représentent les résultats de l'analyse de l'IR réalisée sur le CA régénéré.



La Figure (V.27): Représente les résultats de l'analyse de l'IR réalisée sur le CA régénéré.

De l'analyse du spectre infrarouge du charbon actif régénéré, les bandes d'absorption les plus significatives sont données dans le tableau V-11 :

Tableau V.11 : Bandes de vibration infrarouge du charbon actif régénéré

Bandes observées (cm ⁻¹)	Attribution
3300-3800	-OH (alcool, acide carboxylique, phénol...)
1590	Double liaison (C=C)
1050-1180	Carbone simple (=C-H)
1650	C=O (carbonyle)

Ces résultats montrent la présence des fonctions phénol et Alcool, et cétone aliphatique et aromatique, des fonctions rencontrées dans l'analyse du spectre du CA neuf (voir tableau V.11).

b- Essais de régénération

La figure V-28 représente les résultats des mesures de l'absorbance à la longueur d'onde de 270nm, des échantillons de la solution bactérienne, mises en contact avec le CA saturé. Il est facile de constater que la concentration du phénol en solution augmente rapidement jusqu'au 20^{ème} jour, puis semble un peu décroître au bout d'un mois. La comparaison avec les données témoins obtenues lors de la mise en contact du CA saturé dans de l'eau, permet de mettre en évidence l'effet que jouent les microorganismes pour accélérer le relargage du phénol adsorbé. On peut donc supposer que la diminution de la teneur en

phénol à partir du 20^{ème} jour est liée à sa dégradation par les bactéries et cette opération semble se faire préférentiellement en solution. Un examen MEB de la surface de CA est nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

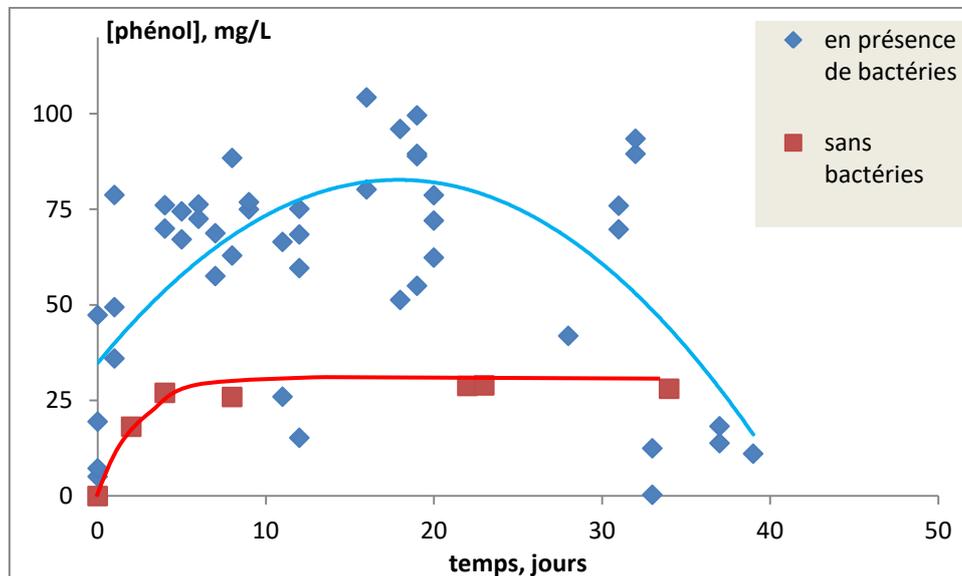


Figure V.28 : Variation de la concentration de phénol en solution contenant la suspension de CA saturé en absence et en présence des microorganismes.

Sur la figure V.29 suivante, on a représenté la variation de l'absorbance mesurée à la longueur d'onde de 600nm, afin de suivre la croissance bactérienne. On remarque que pour des temps de contact avec le CA saturé inférieurs à 10 jours, la population microbienne ne change pas et cette période peut donc être considérée comme étant la phase de latence durant laquelle les bactéries s'adaptent à leur environnement. A partir de ce 10^{ème} jour, la croissance augmente très rapidement pour atteindre un palier correspondant à la phase stationnaire au bout du 30^{ème} jour. L'application du modèle de Gombertz à ces données expérimentales montre que cette phase s'étend jusqu'au 40^{ème} jour. Pour vérifier si les bactéries continueront à activer le nettoyage du CA, il aurait été nécessaire d'aller encore au-delà de ce temps.

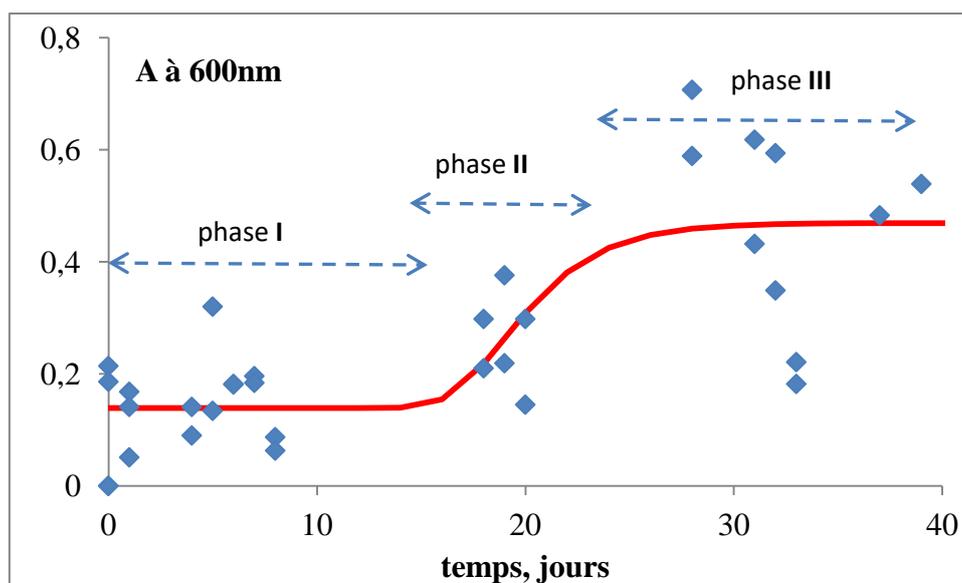


Figure V.29 : Analyse de l'absorbance à 600 nm de la solution bactérienne contenant la suspension de CA saturé. Application du modèle de croissance de Gompertz montrant les trois phases : I : latence, II ; croissance, III : stationnaire.

En conclusion, l'hypothèse d'un mécanisme de biodégradation après désorption s'avère plus adéquat aux résultats obtenus.

c- Essais d'adsorption

Le CA qui a été mis en contact avec les bactéries est séché puis remis en solution contenant 50mg/L de phénol et sous les mêmes conditions que les essais effectués dans la première partie de ce chapitre, à savoir : une température de 40°C, un pH de 3, une agitation de 200trs/min et une masse de CA de 1,5g/L. Un essai témoin est réalisé sous les mêmes conditions mais avec le CA mis en autoclave dans le but de le stériliser. Des analyses de l'absorbance à 270 nm sont aussi effectuées pour une eau contenant le CA saturé. Les résultats de ces quatre essais sont représentés sur la figure suivante.

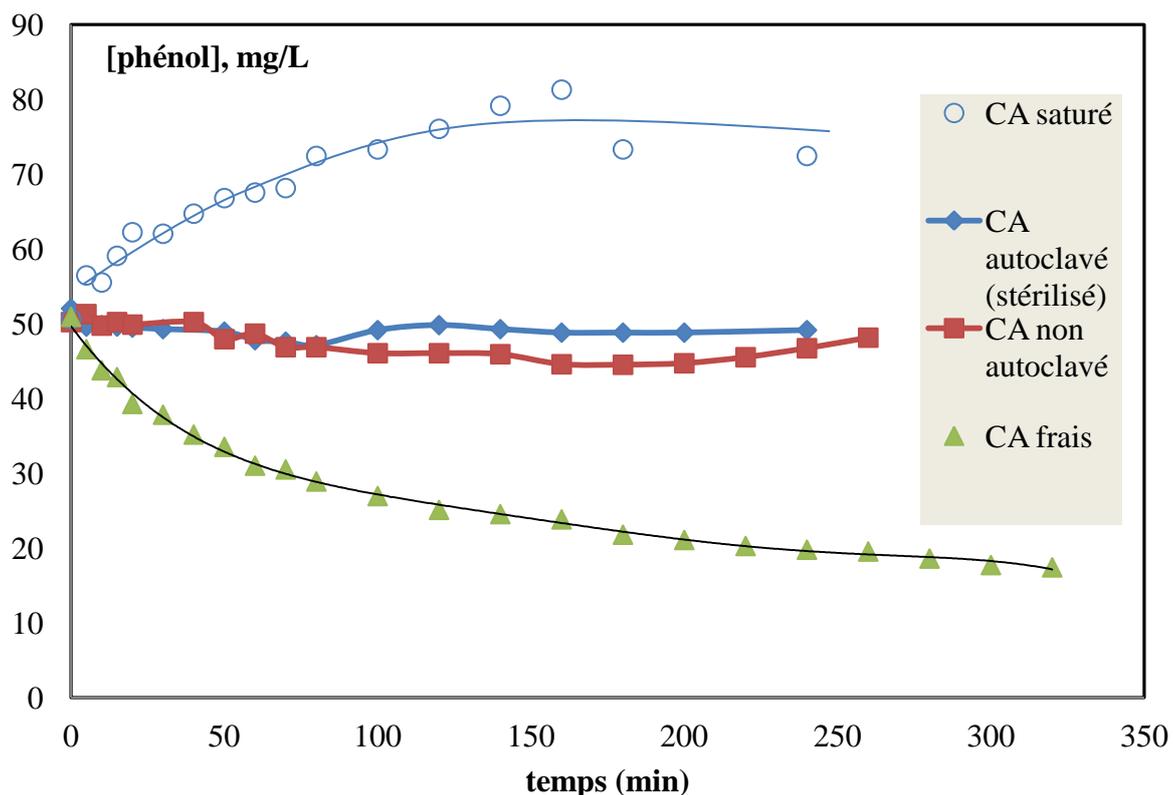


Figure V-30 : Evolution de la concentration résiduelle du phénol en solution contenant du CA frais, saturé et régénéré avec ou sans autoclavage.

Il est facile d'observer que le CA saturé continue de désorber le phénol jusqu'à environ 200 min de temps de séjours, la concentration supplémentaire enregistrée qui est supérieure à la teneur initiale de 50mg/L est liée donc à cette quantité désorbée. Le CA frais a démontré son efficacité pour l'adsorption, au bout de 200 min le rendement d'adsorption atteint est de 58%. On constate aussi que les essais d'adsorption sur du charbon ayant subi une Bio-régénération avec et sans autoclavage sont presque similaires.

L'autoclavage est une opération qui permet de détruire les bactéries 'fixées' sur le charbon régénéré. Cette opération a été réalisée à la température de 120 °C sous la pression de 1 atm pendant 20 min. Le charbon actif bio-régénéré non autoclavé présente une efficacité un peu plus supérieure que celui qui a subi la stérilisation, cela laisse penser à la possibilité d'une fixation des bactéries sur la surface du CA régénéré et leur rôle dans la dégradation du phénol.

Le comportement du charbon actif saturé qui continue de désorber aux cours de l'expérience a permis de confirmer l'intervention des bactéries en solution qui ont contribué à récupérer une partie de la capacité d'adsorption du charbon.

L'application de la formule suivante permet de quantifier le pourcentage de la Bio-régénération :

$$RE (\%) = \frac{A_r}{A_0} * 100$$

Où A_r et A_0 sont les capacités d'adsorption de l'adsorbant régénéré et frais respectivement.

Tableau V. 12: Efficacité de la bio-régénération

Effacité de la bio-régénération	CA non autoclavé	CA autoclavé
RE(%)	18,18	17,93

La figure V.31 représente les spectres de DRX pour chacun des CA : neuf, saturé, régénéré avec et sans autoclavage.

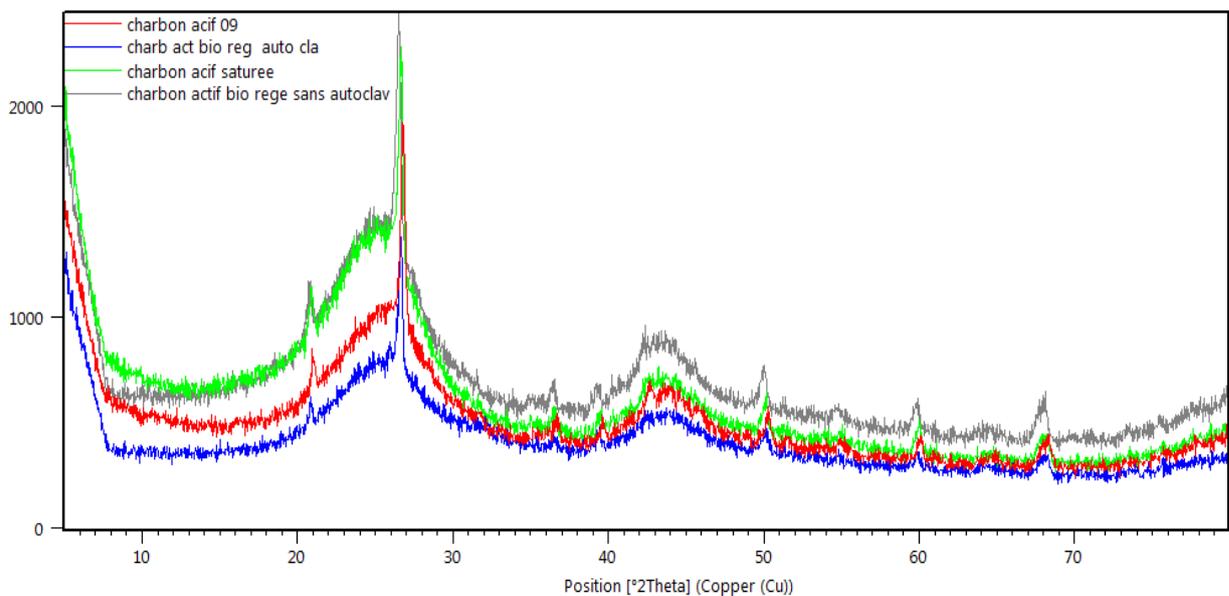


Figure V.31 : Diffractogrammes (DRX) des quatre types de CA : Neuf (en rouge), bio-régénéré autoclavé (bleu), bio-régénéré non autoclavé (brun) et saturé (vert).

Ces spectres indiquent une forme de carbone amorphe typique et montrent de larges pics asymétriques à des valeurs de 2θ comprise entre 20 et 30 et entre 40 et 50 qui peuvent correspondre à un plan graphitique désordonné. On remarque aussi que les pics représentés dans la figure V.31 sont similaires ce qui indique que le charbon actif bio-régénéré n'a pas changé de structure cristallographique (amorphe) après la bio-régénération.

CONCLUSION

Conclusion

Ce travail a porté à la fois sur l'adsorption du phénol sur charbon actif, l'étude de la cinétique et de l'équilibre de l'adsorption, de la thermodynamique ainsi que la faisabilité de la bio-régénération d'un charbon actif saturé avec du phénol.

Les expériences de l'adsorption du phénol sont réalisées en réacteur batch sur du charbon actif en suspension. L'étude de l'influence des différents paramètres physico-chimique sur ce procédé, nous a permis de déterminer les valeurs optimales suivantes :

- Concentration initiale du phénol =50 mg/L
- pH de la solution =3
- masse de l'adsorbant =1,5g
- Température de la solution =40°C

La modélisation des résultats expérimentaux, par les équations de la cinétique, a montré que le modèle du deuxième ordre semble le plus représentatif ($R^2=0,998$), suivi de celui de la diffusion interne ($R^2=0,996$). Pour les différents modèles cinétiques utilisés, les valeurs des capacités d'adsorption maximales calculées augmentent toutes avec l'augmentation de la concentration en phénol.

Le meilleur modèle décrivant l'équilibre de cette adsorption est celui de Langmuir et Freundlich avec un R^2 de 85% et 83% une erreur de 13,26% et 1,24%. Les valeurs des paramètres d'équilibre R_L sont comprises entre 0 et 1 indiquant que cette adsorption est favorable. La valeur de l'énergie dans le modèle de D-R inférieure à 20 kJ, ce qui caractérise la physisorption.

La valeur de $\frac{1}{n}$ dans le modèle de Freundlich étant inférieure à 1, le type L est confirmé selon la classification de Gill, les molécules du phénol s'adsorbent donc en monocouches.

L'étude thermodynamique a permis d'estimer l'enthalpie de ce procédé ($\Delta H=-13,856\text{kJ/mol}$) et a confirmé qu'il est exothermique. La valeur négative de l'énergie libre ΔG confirme que cette adsorption est un processus spontané.

Nous avons utilisé différentes méthodes physiques d'analyse telles que la Diffraction des Rayons X (DRX), la mesure de la surface spécifique (BET) et l'Infrarouge à Transformée de Fourier pour déterminer la morphologie et la composition du charbon actif.

Pour ce qui est du mécanisme de bio-régénération, il semble que le plus adéquat à notre expérience est celui de désorption suivie de la biodégradation. L'efficacité de l'opération de la bio-régénération du CA est approximativement de 18,18% pour le charbon

non autoclavé et de 17,93% pour le charbon autoclavé. D'un autre côté, pendant un mois, elle est presque invariable.

REFERENCE
BIBLIOGRAPHIQUE

Référence

- [1] : Schborn, E. Catalogue des normes de pollution, V3. <http://www.gtz.de/publika/vol363.HTM> (1995).
- [2] : Nemerow, L.N. Industrial Water Pollution - Origin, Characteristics and Treatment. Addison-Wesley, London. (1978).
- [3] : Vinitnantharat, S., Baral, A., Ishibashi, Y., Ha, S.R. Quantitative bioregeneration of granular activated carbon loaded with phenol and 2,4-dichlorophenol. Environmental Technology 22, (2001) 339–344.
- [4] : Walker, G.M., Weatherley, L.R. (1998). Bacterial regeneration in biological activated carbon systems. Process Safety and Environmental Protection 76, 177– 182.
- [5] : Kumaran P., Paruchuri, Y.L. Kinetics of phenol biotransformation. Water Research. 31, (1997) 11-22.
- [6] : Abu-Salah K., Shelef G., Levanon D., Armon R., Dosoretz, C.G. Microbial degradation of aromatic and polyaromatic compounds adsorbed on powdered activated carbon. Journal of Biotechnology. 51, (1996) 265-272.
- [7] : Kim H.W., Nishijima W., Shoto F., Okada M. Competitive removal of dissolved organic carbon by adsorption and biodegradation on biological activated carbon. Water Science and Technology. 35, (1997) 147– 153.
- [8] : Sirotkin AS, Koshkina LY, Ippolitov KG The BAC-process for treatment of wastewater containing non-ionogenic synthetic surfactants. Water. Research. 35, (2001) 3265–3271.
- [9] : J. Reungoat ; « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluent aqueux industriels » ; Thèse doctorat ; Université de Toulouse France (2007).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[10] : El Azouzi M ; « Persistance, mobilité et photo dégradation de l'imazapyr dans le sol eau » ; Thèse de doctorat d'état ; Université. Mohamed V ; faculté des sciences de rabat Maroc (1990).

[11] : E. Mecherafi ; « Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux » ; Thèse de doctorat ; Université ; Mohamed V faculté des sciences ; rabat Maroc ; (2002).

[12] : W.J. Weber; Ginley P.M. Mc ; Katz ; Water Res. 25;(1991); 499-528.

[13] : Thèse de Doctorat en Sciences de Mme HAMAIDI Née MAOUCHE Nassima.

[13]: W.J. Weber, B.M. Vanvliet; In « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous.

[14] : E. Ferrage ; « Etude expérimentale de l'hydratation par simulation des raies 001 de diffraction des rayons X. implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne » ; Thèse doctorat ; Université Joseph Fourier- Grenoble I ; France (2004).

[15] : I. I. Salam, T. J. Bandor; « Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon»; journal of colloid and interface science; 264 ; (2005); 37-312.

[16]: sylvain. Letarte ; « Etude de l'adsorption du furane sur deux types de substrats et des effets produits par un bombardement électronique de faible énergie » ; Thèse de Doctorat ; université de Laval ; Faculté des Sciences et de Génie université Laval ; (1999).

[17]: M. L. Sekrika ; « Etude comparative de la capacité d'adsorption du charbon activé du noyau de datte » ; Mémoire Magister ; Anaba ;(2000).

[18]: M. Babane ; « Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption » ; Edition Elsevier Paris ;(2000).

[19]: R. Papin. C ; Lorrain technique d'ingénieur ; J2730.

REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

[20]: A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review»; *Chemosphere*; 58; (2005); 1049-1070.

[21]: M. Belmouden ; « contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols », Thèse de Doctorat Faculté des sciences d'Agadir, (2000).

[22]: F. Rouesac, A. Rouesac ; «Analyse chimique, méthode et technique instrumentales modernes » ; Edition Dunod ; Paris ; (2000).

[23]: R. Baccara et al; *Journal of Hazardous Materials*; 162; (2009); 1522-1529.

[24]: C. H. Giles, D. Smith; « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical »; *Journal of Colloid and Interface Science* 47; (1974); 755-765.

[25]: O. Hamdaoui, J. Hazard; *Materials*; 135; (2006); 264–273.

[26]: W. Fritz, E.U. Schlunder; *Chem. Eng. Sci*; 29; (1974); 1279–1282.

[27]: C.J. Radke, J.M. Prausnitz; *Ind. Eng. Chem. Fund*; 11; (1972); 445–45.

[28]: J. Toth, J; *Colloid Interf. Sci*; 225; (2000); 378–383.

[29]: C. W. Cheung; J.F. porler; G. Mckay; « Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char »; *J. chem technol. Biotechnol*; 75; (2000); 963-970.

[30]: Y. S. Ho, J. C. Ng, G. Mackay; « kinetics of pollutants sorption by biosorbents : review. Separation purify »; *methods* 29; (2000); 189-232.

[31]: E. L. Cochrane et al; « A comparaison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media »; *Journal of hazardous materials* 137; (2006); 198-206.

[32]: F. A. Batzias; D. K. Sidoras; « dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems » *bioresource technology* 98; (2007); 1208-1217.

REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

- [33]: Y. S. Al- Degs et al; « Sorption of Zn (II), Pb (II) and Co (II) using naturel sorbents: equilibrium and kinetics studies » *Water Research* 40; (2006); 2645-2658.
- [34]: V. C. Srivastava et al; « adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics »; *Colloids and surfaces A physicochem. Eng. Aspect* 272; (2006); 89-104.
- [35]: Y. Önal, C, Akmil. Baçar, ç. SariciOzdemir; « investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite Green into activated carbon »; *journal of hazardous materials*; 146; (2007); 194-203.
- [36]: V. Smirnov ; « Géologie des minéraux utiles » ; Ed Technip ; (1988).
- [37]: Carvalho, M.F., et al., Adsorption of fluorobenzene onto granular activated carbon: Isotherm and bioavailability studies. *Bioresourcetechnology*, 2007. 98(18): p. 3424-3430.
- [38]: Manocha, S.M., Porouscarbons. *Sadhana*, 2003. 28(1): p. 335-348.
- [39]: *J. Omlin, L. Chesaux*, 2010, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduairesurbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [40]: *M .A. SLASLI*, 2002, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel
- [41]: *A. Elabed*, 2007, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Thèse Doctorat, Université Mohammed V, Maroc.
- [42]: F. R. Reisono, M. M. Sabio, Activated carbons from lignocellulosics materials by chemical and/or physical activated: an overview. *Carbon* 30 (1992) 1111-1118.
- [43] : G. Couderc, Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones poreux et non poreux. Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, 2002.
- [44] : E. F. Ibanez, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, 2002.

REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

- [45] : V. danel, intoxication par le plomb, physiopathologie, épidémiologie, diagnostic, 1997.
- [46] : O. Simon, A. Martin-Garin, Fiche radionucléide (Cadmium et environnement). IRSN, 2004.
- [47] : S. Lantrette, Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de o- et N-glycosylation. Thèse doctorat, université de Limoges, 2004..
- [48]: I. Salame, T. Bandosz, Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. Journal of colloid and interface science 210 (1999) 367-374.
- [49] : H. Le pape, Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion. Thèse doctorat, Université de Limoges 2003.
- [50]: Küntzel, J., R. Ham, and T. Melin, Regeneration of hydrophobic zeolites with steam. Chemical engineering & technology, 1999. 22(12): p. 991-994.
- [51]: Scamehorn, J.F., Removal of vinyl chloride from gaseous streams by adsorption on activated carbon. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1979. 18(2): p. 210-217.
- [52]: Urano, k., E. Yamamoto, and H. Takeda, Regeneration rates of granular activated carbons containing adsorbed organic matter. industrial and engineering chemistry process design and development., 1982. 21(1): p. 180-185.
- [53]: Li, Q., Y. Qi, and C. Gao, Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for the pharmaceutical industry. Journal of Cleaner Production, 2015. 86: p. 424-431.
- [54]: Cazetta, A.L., et al., NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. Chemical Engineering Journal, 2011. 174(1): p. 117-125.

REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

- [55]: Lu, P.-J., et al., Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011. 42(2): p. 305-311.
- [56]: Karanfil, T. and S.A. Dastgheib, Trichloroethylene Adsorption by Fibrous and Granular Activated Carbons: Aqueous Phase, Gas Phase, and Water Vapor Adsorption Studies. *Environmental Science & Technology*, 2004. 38(22): p. 5834-5841.
- [57]: Zhang, H., Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. *Chemical Engineering Journal*, 2002. 85(1): p. 81-85.
- [58]: Menéndez, J.A., et al., Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 2010. 91(1): p. 1-8.
- [69]: Liu, X., et al., Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation. *Carbon*, 2004. 42(2): p. 415-422.
- [60]: Quan, X., et al., Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbons with microwave irradiation. *Water Research*, 2004. 38(20): p. 4484-4490.
- [61]: Ania, C.O., et al., Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration. *Carbon*, 2004. 42(7): p. 1383-1387.
- [62]: Ania, C.O., et al., Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. 85(1): p. 7-15.
- [63]: Naito, K., et al., New system for electric power generation by wet oxidation of biomass ethanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2001. 34(12): p. 1545-1548.,
- [64]: Jin, F., et al., Effect of lignin on acetic acid production in wet oxidation of lignocelulosic waste. *Chemistry Letters*, 2004. 33: p. 910-911.
- [65]: Joglekar, H.S., S.D. Samant, and J.B. Joshi, Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. *Water Research*, 1991. 25(2): p. 135-145.

REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

- [66]: Chiang, L.-C., J.-E. Chang, and T.-C. Wen, Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research*, 1995. 29(2): p. 671-678.
- [67]: Cheng, H., K. Scott, and P.A. Christensen, Electrochemical hydrodehalogenation of chlorinated phenols in aqueous solutions I. Material aspects. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. 150(2): p. D17-D24.
- [68]: Kim, J.-S., et al., Electrosorption and Separation of Co^{2+} and Sr^{2+} Ions from Decontaminated Liquid Wastes. *Carbon letters*, 2002. 3(1): p. 6-12.
- [69]: Han, Y., et al., Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations. *ElectrochimicaActa*, 2007. 52(9): p. 3075-3081.
- [70]: Huang, L., et al., Study on mechanism and influential factors of the adsorption properties and regeneration of activated carbon fiber felt (ACFF) for Cr(VI) under electrochemical environment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014. 45(6): p. 2986-2994.
- [71]: Narbaitz, R.M. and J. Cen, Alternative methods for determining the percentage regeneration of activated carbon. *Water research*, 1997. 31(10): p. 2532-2542.
- [72]: Ha, S.R. and S. Vinitnantharat, Competitive Removal of Phenol and 2,4-Dichlorophenol in Biological Activated Carbon System. *Environmental Technology*, 2000. 21(4): p. 387-396.
- [73]: Ng, S.L., C.E. Seng, and P.E. Lim, Quantification of bioregeneration of activated carbon and activated rice husk loaded with phenolic compounds. *Chemosphere*, 2009. 75(10): p. 1392-1400.
- [74]: Goeddertz, J.G., M.R. Matsumoto, and A. Scott Weber, Offline bioregeneration of granular activated carbon. *Journal of Environmental Engineering*, 1988. 114(5): p. 1063-1076.

REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

- [75]: Aktaş, Ö. and F. Çeçen, Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2chlorophenol with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 141(3): p. 769777.
- [76]: Kalinske, A.A., Enhancement of biological oxidation of organic wastes using activated carbon in microbial suspension. *Water and Sewage Works*, 1972. 119(6): p. 62-64.
- [77]: Ehrhardt, H.M. and H.J. Rehm, Phenol degradation by microorganisms adsorbed on activated carbon. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1985. 21(1-2): p. 32-36.
- [78]: Xiaojian, Z., W. Zhansheng, and G. Xiasheng, Simple combination of biodegradation and carbon adsorption—the mechanism of the biological activated carbon process. *Water Research*, 1991. 25(2): p. 165-172.
- [79]: Sirotkin, A.S., L.Y. Koshkina, and K.G. Ippolitov, The BAC-process for treatment of waste water containing non-ionogenic synthetic surfactants. *Water Research*, 2001. 35(13): p. 3265-3271.
- [80]: de sa, F.A.C. and J.F. Malina, bioregeneration of ganular activated carbon. . *water science and technology*., 1992. 26: p. 2293-2295.
- [81]: Kim, D.-J., T. Miyahara, and T. Noike, Effect of C/N ratio on the bioregeneration of biological activated carbon. *Water science and technology*, 1997. 36(12): p. 239-249.
- [82]: Li, A.Y.L. and F.A. DiGiano, Availability of sorbed substrate for microbial degradation on granular activated carbon. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1983: p. 392-399.
- [83]: Aktaş, Ö. and F. Çeçen, Effect of activation type on bioregeneration of various activated carbons loaded with phenol. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006. 81(7): p. 1081-1092.
- [84]: Klimenko, N., et al., Bioregeneration of activated carbons by bacterial degraders after adsorption of surfactants from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003. 230(1): p. 141-158.

REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

[85]: Klimenko, N., et al., Role of the physico-chemical factors in the purification process of water from surface-active matter by biosorption. *Water research*, 2002. 36(20): p. 5132-5140.

[86]: de Jonge, R.J., A.M. Breure, and J.G. van AnDEL, Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds. *Water Research*, 1996. 30(4): p. 875-882.

[87]: DiGiano, F.A., K. Dovantzis, and G.E. Speitel. Influence of Adsorbtion on Biofilm Development. ASCE

[88]: de Jonge, R.J., A.M. Breure, and J.G. van AnDEL, Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC). *Water research*, 1996. 30(4): p. 883-892.

[89]: Dobrevski, I. and L. Zvezdova, Biological regeneration of activated carbon. *Water Science and Technology*, 1989. 21(1): p. 141-143.

[90]: Ustinova, V.F., E.L. Podliashuk, and S.S. Rodionova, [Combined treatment of the diffuse form of pigmented villonodularsynovitis]. *Meditinskaiaradiologiiia*, 1986. 31(3): p. 27-31.

[91]: Nath, K., M.S. Bhakhar, and S. Panchani, Bioregeneration of spent activated carbon: effect of physico-chemical parameters. 2011.

[92]: Martin, M.J., et al., Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment. *Carbon*, 2004. 42(7): p. 1389-1394.

[93]: Putz, A., D. Losh, and G. Speitel, Removal of Nonbiodegradable Chemicals from Mixtures during Granular Activated Carbon Bioregeneration. *Journal of Environmental Engineering*, 2005. 131(2): p. 196-205.

[94]: Nath, K. and M. Bhakhar, Microbial regeneration of spent activated carbon dispersed with organic contaminants: mechanism, efficiency, and kinetic models. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011. 18(4): p. 534-546.

REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

- [95]: DeWalle, F.B. and E.S.K. Chian, Biological regeneration of powdered activated carbon added to activated sludge units. *Water Research*, 1977. 11(5): p. 439-446.
- [96]: Chudyk, W.A. and V.L. Snoeyink, Bioregeneration of activated carbon saturated with phenol. *Environmental science & technology*, 1984. 18(1): p. 1-5.
- [97]: Speitel Jr, G.E., et al., Biodegradation of trace concentrations of substituted phenols in granular activated carbon columns. *Environmental science & technology*, 1989. 23(1): p. 6874.
- [98]: Morley, M.C., G.E. Speitel, and M. Fatemi, Enhanced desorption of RDX from granular activated carbon. *Water environment research*, 2006. 78(3): p. 312-320.
- [99]: Speitel Jr, G.E. and F.A. DiGiano, The bioregeneration of GAC used to treat micropollutants. *Journal (American Water Works Association)*, 1987: p. 64-73.
- [100]: Garcia-Rodríguez, A., et al., The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014. 21(20): p. 11708-11728.
- [101]: Hijosa-Valsero, M., et al., Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. *Water Research*, 2010. 44(5): p. 1429-1439.
- [102]: Vinitnantharat, S., et al., Quantitative bioregeneration of granular activated carbon loaded with phenol and 2, 4-dichlorophenol. *Environmental technology*, 2001. 22(3): p. 339-344.
- [103]: Çeçen, F. and Ö. Aktaş, Fundamentals of adsorption onto activated carbon in water and wastewater treatment. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*, 2011: p. 13-41.
- [104]: Johansen, C., P. Falholt, and L. Gram, Enzymatic removal and disinfection of bacterial biofilms. *Applied and environmental microbiology*, 1997. 63(9): p. 3724-3728.
- [105]: Martin, R.J. and W.J. Ng, The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon. *Water research*, 1987. 21(8): p. 961-965.

REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

- [106]: Walker, G.M. and L.R. Weatherley, Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Journal*, 1999. 75(3): p. 201-206.
- [107]: N. Mimi ; « Les Nanomatériaux : Contribution à la Synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré », Mémoire de magister de l'université de Bejaïa, 2006 .
- [108] : F. Moulai ; « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », Mémoire de magister de l'université de Sétif, 2010.
- [109]: JOUENNE C. A.; *Traité de céramiques et matériaux minéraux* ; Ed. Septima, (1990).
- [110] :Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Moreno-Castilla, C, 2001, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J, Chem, Technol, Biotechnol*, 76 (12), 1209-1215.
- [111] : Hamitouche, A., Amrane, A., Bendjama, Z . and Kaouah, F. 2010. Effect of the Ammonium Chloride Concentration on the Mineral Medium Composition – Biodegradation of Phenol by a Microbial Consortium. *Int. J. Environ. Res.* 4(4) : 849-854.
- [112]:F. Boudrahem ; « Contribution à l'étude de l'adsorption des ions pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé » ; Thèse de Magistère ; université de Bejaïa, Algérie. (2006).
- [113]:sylvain. Letarte ; « Etude de l'adsorption du furane sur deux types de substrats et des effets produits par un bombardement électronique de faible énergie » ; Thèse de Doctorat ; université de Laval ; Faculté des Sciences et de Génie université Laval ; (1999).

ANNEXES

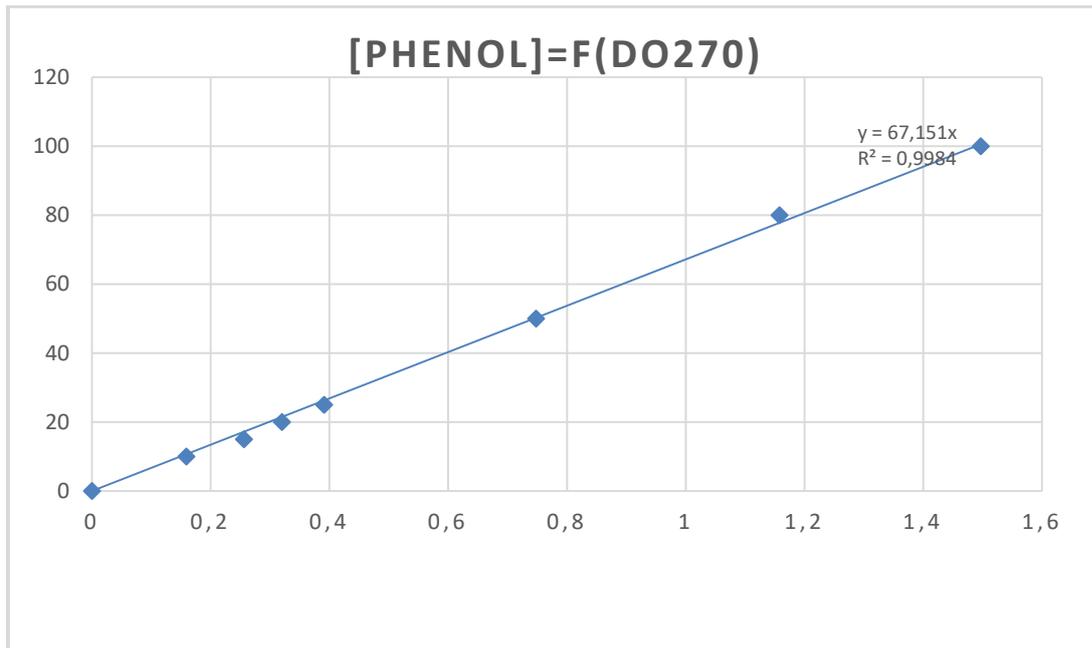


Figure 1: Courbe d'étalonnage du phénol à une longueur d'onde égale à 270 nm.

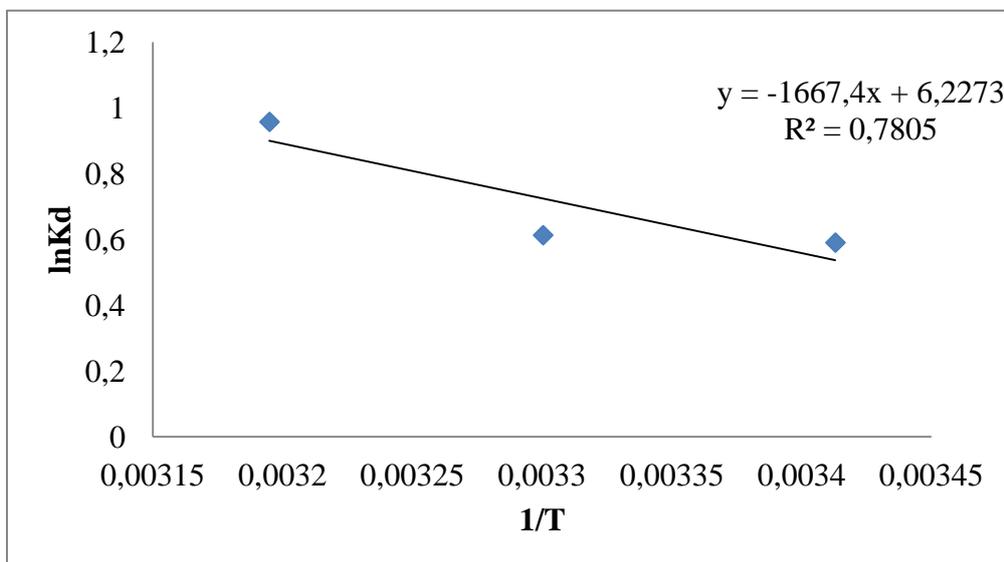


Figure 2: graphe de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

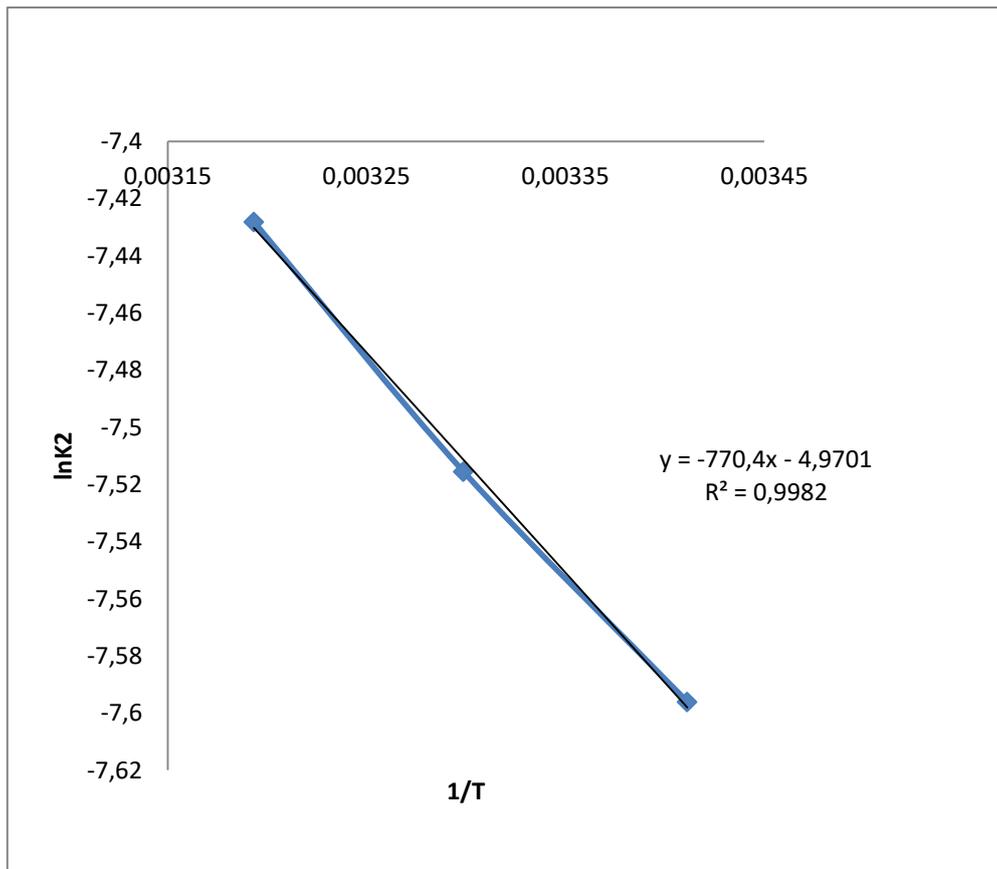


Figure 3: courbe d'Arrhenius $\ln K_2$ en fonction de $1/T$

Résumé

Les recherches sur la régénération microbiologique ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années, mais il faut encore plus de contribution d'autres disciplines, y compris l'ingénierie des procédés, la biochimie et les sciences des matériaux pour optimiser les performances du processus.

Ce présent travail, est une tentative d'investigation sur la régénération d'un charbon actif –saturé après un procédé d'adsorption- au moyen de bactéries préalablement sélectionnées. La première partie de ce mémoire traite tout d'abord du procédé d'adsorption du phénol sur un charbon actif maintenu en suspension dans un réacteur agité fermé. Ce procédé d'élimination du phénol en solutions aqueuses diluées, a été étudié du point de vue de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption. Une étude systématique de ce procédé a été effectuée afin de déterminer les conditions opératoires les plus appropriées pour maximiser la quantité adsorbée ou le rendement final. Ainsi, il en ressort qu'un pH de 3, une température de 40°C, une concentration de phénol de 50mg/L et une suspension à 1,5g/L.

La modélisation de la cinétique a été réalisée par le biais des modèles de pseudo premier ordre, second ordre et de diffusion intra particulaire. La confrontation des résultats théoriques et expérimentaux a montré que ce dernier représente le mieux notre système, précédé de celui du second ordre. Les isothermes d'adsorption qui décrivent le mieux l'équilibre sont ceux de Freundlich et de Langmuir. La valeur calculée de l'enthalpie a montré qu'il s'agit d'une physisorption.

La bio-régénération utilise le métabolisme microbien dans lequel les microbes consomment les substrats organiques disponibles (contaminants) pour générer de l'énergie. Ainsi, nous avons mis en évidence le mécanisme de bio-régénération et la relation entre réversibilité de l'adsorption et l'efficacité de la bio-régénération. Le mécanisme de ce dernier qui semble le plus adéquat à notre expérience est celui de désorption suivie de la biodégradation. L'efficacité de l'opération de la bio-régénération du CA est approximativement de 18,2% pour le charbon non autoclavé et de 17,9% pour le charbon autoclavé.

Mots clé : Adsorption, phénol, cinétique, isotherme, bio-régénération, bactéries , charbon actif saturé.

Abstract

Among the know physical , chemical and biological methods for the treatments of phenolic wastewater, adsorption seems the most appropriate. In this work, the effectiveness of activated carbon to remove phenol in dilute solutions has been studied in a batch reactor. Adsorption kinetics were studied using different models namely first-

order, second –order and intra-particle scattering .the one that better represents the phenomenon is that diffusion followed by that second order .The adsorption isotherms appear to be better described by the freundlich and Langmuir model. The calculated value of enthalpy shows us that is a physisorption. After we spent using bacteria to regenerate the saturated carbon which called bio-regeneration that use microbial metabolism in which microbes use available organic substrates (contaminants) to generate energy. In this review we emphasize the mechanism of bio-regeneration ,the relationship between reversibility of adsorption and efficiency of bio-regeneration, the general aspects affecting bio-regeneration the principles and target compounds ,the different methods established for quantify bio-regeneration and its effectiveness .research on microbiological regeneration has attracted a lot of attention in recent years ,but more impute is needed from other disciplines, including process engineering, biochemistry and materials science to optimize performance

Key words: Adsorption, phenol, kinetic, isotherm, bio-regeneration, microbes ,saturated carbon