Revue des Energies Renouvelables Vol. 15 N°3 (2012) 407 - 415
DOI: https://doi.org/10.54966/jreen.v15i3.331

Adsorption des composés organiques volatils chlorés par l'alumine et le charbon actif

Chahrazed Djilani [1*] , Rachida Zaghdoudi [2,3], Fayçal Djazi [1,3] et Bachir Bouchekima [4]

[1] Faculté de Technologie, Département des Sciences,
[2] Faculté des Sciences, Département des Sciences Fondamentales
[3] Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces, 'LRPCSI'
Université du 20 Août 1955, B.P. 26, Route d'El-Hadaiek, Skikda, Algérie
[4] Laboratoire de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables dans les Zones Arides Sahariennes, 'LENREZA', Université Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie

(reçu le 11 Octobre 2011 - accepté le 29 Septembre 2012)

Résumé - *L'unité monochlorure de vinyle du complexe pétrochimique de Skikda, CP1/K (Algérie), génère des eaux de rejets particulièrement chargées en hydrocarbures chlorés entre autres: chlorure de méthylène, dichloroéthane et tétrachloréthane. Ces eaux sont échantillonnées, traitées par le charbon actif et l'alumine activée dans différentes conditions, puis analysées par la chromatographie en phase gazeuse. Les résultats obtenus montrent des taux de rétention considérables vis-à-vis de la plupart des polluants. Une étude comparative a permis de conclure, quant à l'efficacité des adsorbants utilisés.*

Abstract - *The unit of vinyl monochloride petrochemical complex in Skikda CP1/K (Algeria) generates water discharges particularly loaded with chlorinated hydrocarbons include: methylene chloride, dichloroethane and tetrachloroethane. These waters are sampled, treated by activated carbon and activated alumina under different conditions and analyzed by gas chromatography. The results show considerable retention rates for most pollutants. A comparative study has concluded about the effectiveness of the adsorbents used.*

Mots clés: Composés organiques volatils – Analyse – Traitement- Charbon actif - Alumine activée.

1. INTRODUCTION

L'exploitation des ressources pétrolières à des fins énergétiques est à l'origine de l'essor technologique et du développement économique actuel, dans le monde. Néanmoins, les industries pétrochimiques destinées à la transformation des hydrocarbures présentent un risque majeur pour les écosystèmes et pour la santé humaine, en raison des substances toxiques qui en découlent et qui peuvent être rejetées dans l'environnement de façon volontaire ou accidentelle.

Les composés organiques volatils, 'COV' forment une catégorie de polluants, [1] dont la plupart sont toxiques et qui sont présents dans les gaz se dégageant des usines et de beaucoup de liquides couramment employés en usage domestique et en applications industrielles [2].

* chahrazed_dj@yahoo.fr

De toute évidence et en raison des niveaux élevés de production, l'industrie contribue majoritairement aux émissions des COV de tout type, constituant ainsi une menace certaine pour la santé humaine et l'environnement [3].

Aujourd'hui, des règlements pour contrôler la concentration des COV dans les effluents industriels sont de plus en plus stricts et appliqués avec rigueur dans de nombreux pays [4].

Des efforts considérables sont déployés pour assurer une meilleure protection de l'environnement et les travaux scientifiques s'orientent de plus en plus vers la recherche de moyens de dépollution de plus en plus efficaces et si possible de moins en moins onéreuses [5]. Diverses méthodes, telles que la condensation, l'absorption, l'adsorption, l'oxydation catalytique, et l'incinération ont été mises en œuvre pour la réduction des émissions de COV [6].

L'adsorption est l'une des méthodes les plus pratiques de séparation et de récupération des COV provenant des gaz de combustion industriels ou encore dissous dans les eaux de rejet industrielles [7]. En plus du charbon actif, une large gamme de matériaux adsorbants a été développée ces dernières années afin d'améliorer les performances d'adsorption [8].

L'unité monochlorure de vinyle du complexe pétrochimique de Skikda génère des eaux de rejet particulièrement chargées en composés organiques volatils chlorés qui sont issus du procédé de production du monochlorure de vinyle. Ces eaux sont souvent directement déversées dans la mer, sans aucun traitement au préalable en raison des pannes fréquentes de la station de traitement, ce qui constitue ainsi une menace certaine pour l'homme, la flore et la faune marine.

Dans une optique de décontamination de ces eaux, l'adsorption semble être une technique appropriée pour l'élimination des hydrocarbures chlorés [2]. Les eaux de rejets sont alors échantillonnées, analysées par chromatographie en phase gazeuse, puis soumises à un traitement au charbon actif et à l'alumine activée [9].

L'analyse des eaux traitées est menée sous différentes conditions afin d'optimiser le taux de rétention des différents polluants.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Matériels et réactifs

Les adsorbants utilisées sont: le charbon actif utilisé est de type 'Norit PK 1-3' et l'alumine activée 'Alumine activée F1'. Les caractéristiques générales de ces deux matériaux sont présentées dans le **Tableau 1**.

Le n-hexane utilisé est un produit, Riedel-de Haën (C_6H_{14}, M = 86,18 g/mol, pureté 95%). La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est menée sur un appareil de type Philips PU4500, muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

2.2 Extraction liquide-liquide

La première partie de ce travail consiste à identifier les différents polluants, puis à déterminer leurs concentrations initiales. A cet effet, les échantillons d'eau, fraîchement, prélevés de la fosse de récupération des eaux de rejet sont soumis à une extraction liquide - liquide, en utilisant le n-hexane comme solvant [1].

La phase organique est séparée de la phase aqueuse, filtrée sur papier filtre puis analysée par CPG. La phase aqueuse est soumise à son tour à différentes analyses physicochimiques.

Tableau 1: Caractéristiques générales du charbon actif et de l'alumine activée

Propriétés	**Charbon actif 'Norit PK1-3'**	**Alumine activée 'F1'**
Surface totale 'BET'	900-1200 m^2/g	240 m^2/g
Forme	Granulé	Poudre
Densité	260 g/l	1.01 g/ml
Cendre	7 %	-
Humidité	2-5 %	-
Indice d'iode	800 mg/l	-
pH	Alcalin	-

2.3 Procédure de l'adsorption

Les échantillons d'eau prélevés sont d'abord traités par le charbon actif et l'alumine activée, parallèlement. Le protocole expérimental utilisé consiste à faire passer l'échantillon sur une colonne de 3,5 cm de diamètre, contenant le lit filtrant (charbon actif ou alumine). Le filtrat est soumis à une extraction au n-hexane. La phase organique obtenue est analysée par CPG, en vue de déterminer les rendements d'élimination des différents hydrocarbures chlorés. Le pourcentage d'élimination des hydrocarbures chlorés pour chaque temps de contact a été calculé selon l'équation [10]:

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \qquad (1)$$

Où, R, est le rendement d'élimination des composés chlorés (%); C_i, la concentration initiale (mg/l) et C_e, la concentration d'équilibre (mg/l).

Cette étude est menée sous différentes conditions afin de voir l'influence de certains paramètres, tels que: le temps de contact, le pH et la masse de l'adsorbant.

2.4 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'indentification du type d'adsorption. La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe.

Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre [11, 12].

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \times b + \frac{C_e}{Q_m} \qquad (2)$$

Où, Q_e, la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g); Q_m, la capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche; b, le coefficient d'adsorption qui se rapporte à l'affinité des sites de liaison.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déterminer les paramètres Q_m et b.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \times bC_e + \frac{1}{Q_m} \quad (3)$$

A partir de la courbe, nous pouvons déduire Q_m à partir de l'ordonnée à l'origine et b à partir de la pente.

Le modèle de Freundlich, est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée [13].

Il peut être décrit par l'équation suivante:

$$Q_e = K_F \times Ce^{1/n} \quad (4)$$

Où, K_F, est la capacité d'adsorption (mg/g) et $1/n$, une constante qui indique l'intensité de l'adsorption.

La forme linéaire de cette équation permet la détermination de K_F et de $1/n$.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

A l'issu de l'extraction liquide-liquide, la phase organique est soumise à une analyse par CPG à partir de laquelle les teneurs des différents produits chlorés sont calculées et présentées dans le **Tableau 2.**

Tableau 2: Teneurs des hydrocarbures chlorés des eaux de rejets

Substances	Teneurs (mg/l)
Monochlorure de vinyle	399,546
1,2-dichloroéthane	140,058
1,1,2,2-tétrachloroéthane	512,524
Chloroforme	11,138
Dichlorométhane	0.820
Tétrachlorure de carbone	7.356

Les teneurs indiquées sont particulièrement élevées, notamment en ce qui concerne le monochlorure de vinyle (VCM), le 1,2-dichloroéthane (EDC) et 1,1,2,2-tétrachloréthane (TCE), sachant que les valeurs limites autorisées des hydrocarbures chlorés sont de (5-7) ppm à l'échelle nationale [14] et de 5 ppm à l'échelle internationale [15].

La phase aqueuse, quant à elle est soumise à une série de mesures, les résultats obtenus, l'appareillage et les techniques [16,17] utilisées figurent dans le **Tableau 3**.

3.1 Influence du temps de contact

Les essais d'adsorption, en fonction du temps, sont réalisés sur 1000 ml de solution en utilisant une masse fixe d'adsorbant égale à 10 g.

L'évolution du rendement d'adsorption (Fig. 1) montre que le processus d'adsorption du monochlorure de vinyle sur l'alumine activée est meilleur que celle du 1,2-dichloroéthane, cependant, un effet contraire est noté dans le cas du charbon actif.

Nous constatons aussi que le temps d'équilibre relativement plus court, dans le cas de l'alumine activée, est de 10 minutes pour le monochlorure de vinyle, de 20 minutes pour le 1,2- dichloroéthane et de 15 minutes pour le 1,1,2,2- tétrachloroéthane.

De plus, le monochlorure de vinyle est mieux retenu sur l'alumine activée que sur le charbon actif.

Tableau 3: Paramètres physico-chimiques des eaux de rejets de l'unité monochlorure de vinyle

Paramètres	Teneurs	Valeurs limites
pH	12	5,5 – 8,5
Température (°C)	32	30
Conductivité (µs/cm)	179	2500
DCO (mg.O_2/l)	1069,306	120
DBO5 (mg.O_2/l)	3	40
MES (mg/l)	3525,5	30
Chlorures (mg/l)	1085,16	200

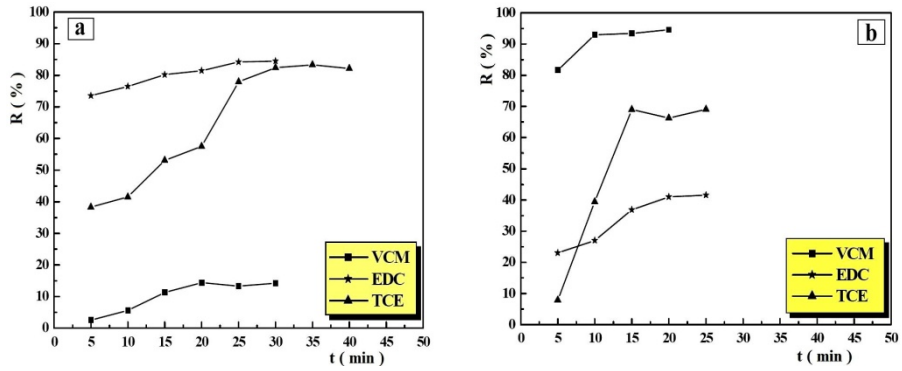

Fig. 1: Variation des rendements d'élimination des hydrocarbures chlorés en fonction du temps de séjour, **a-** charbon actif, **b-** alumine activée

3.2 Influence de la valeur du pH du milieu

Le pH des eaux de rejet est basique. Pour cette raison, il est alors ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique, aux valeurs: pH = 6,5 - 7 et 8. Les essais d'adsorption sont

réalisés sur 100 ml de solution et une masse d'adsorbant égale à 10 g. Après extraction et analyse, les résultats obtenus sont représentés dans la figure 2.

Les résultats de mesure ont révélé que la nature du milieu joue un rôle très important dans la fixation des hydrocarbures chlorés. La rétention maximale des trois dérivés chlorés sur charbon actif correspond à un pH de 6,5. Le même résultat est observé dans le cas de l'alumine sauf pour le 1,2-dichloroéthane dont le rendement maximal est atteint à pH=7.

La fixation du monochlorure de vinyle sur l'alumine est meilleure que sur charbon actif. Ainsi, l'alumine présente plus d'affinité pour le monochlorure de vinyle aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique.

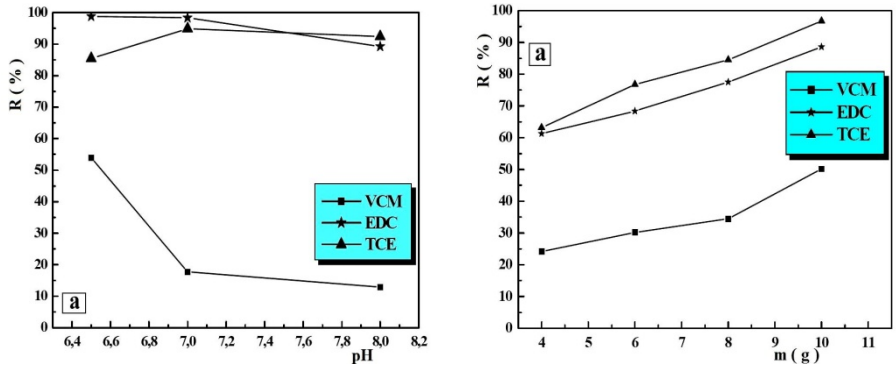

Fig. 2: Influence du pH sur les rendements d'élimination des Hydrocarbures chlorés sur: **a-** le charbon actif et **b-** l'alumine activée

3.3 Influence de la masse de l'adsorbant

Des essais d'adsorption des hydrocarbures chlorés ont été réalisés en faisant varier la masse des deux adsorbants de: 4, 6, 8 et 10 g. Les taux de rétention obtenus sont représentés dans la figure 3.

Les résultats obtenus confirment la grande capacité d'adsorption du CAG. Les rendements de rétention des trois composés chlorés augmentent avec l'augmentation du poids du charbon actif. Ces résultats sont valables aussi pour l'alumine activée**.**

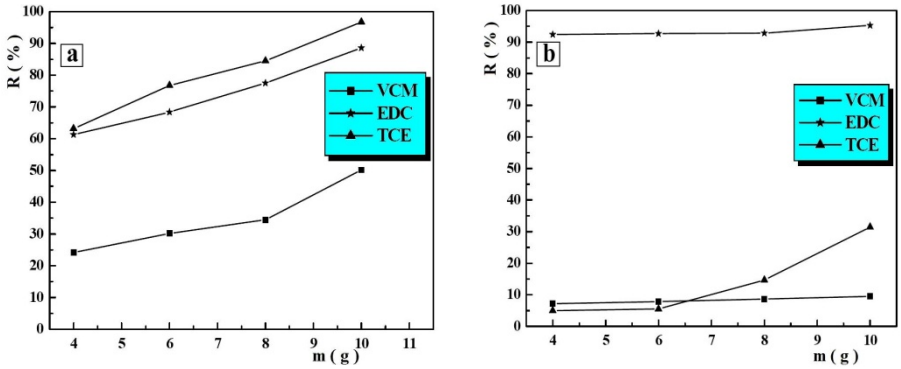

Fig. 3: Influence de la masse sur les rendements d'élimination des hydrocarbures chlorés sur **a-** le charbon actif et **b-** l'alumine activée

3.4 Isotherme et modélisation d'adsorption

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'isotherme est de type I et IV pour la figure 4.

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. En effet, les coefficients de corrélation trouvés sont meilleurs dans le cas de l'alumine activée pour 1,2-dichloroéthane et pour le 1,1,2,2-tétrachloroéthane dans le cas du charbon actif, contrairement à celui de Langmuir avec lequel tous les cas ne concordent pas [18, 19].

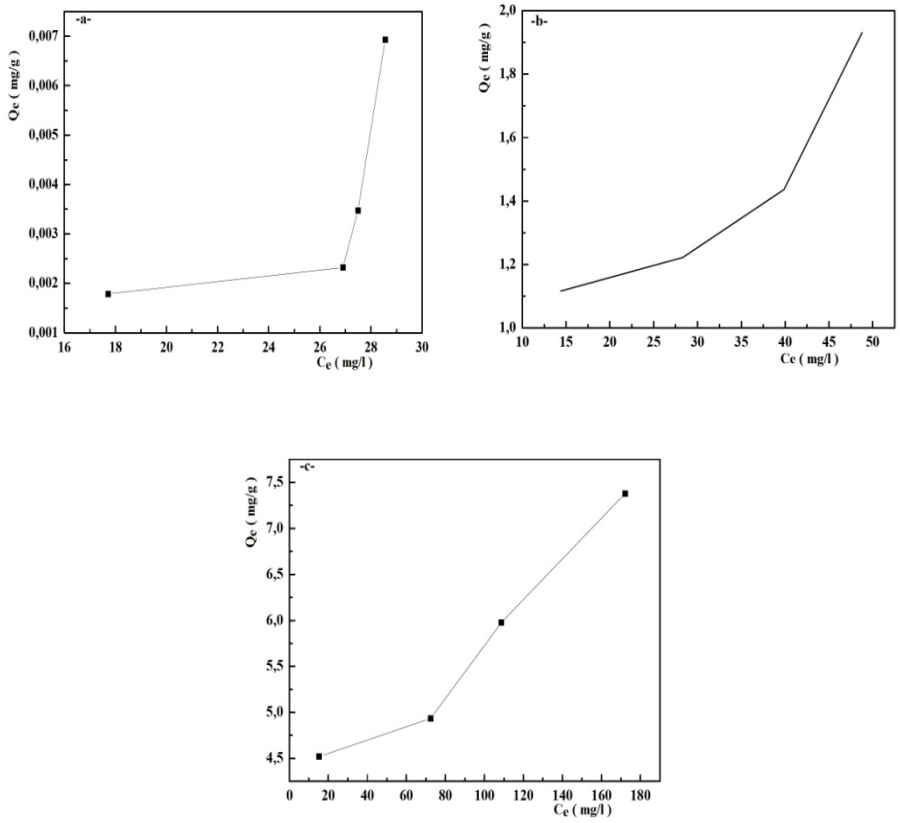

Fig. 4. Isotherme d'adsorption **a-** du monochlorure de vinyle sur l'alumine activée, **b-** 1,2-dichloroéthane sur le charbon actif et **c-** 1,1,2,2- tétrachoroéthane sur le charbon actif

4. CONCLUSION

L'adsorption est le procédé le plus employé dans le traitement des eaux usées. A cet effet, le charbon actif est le matériau le plus utilisé et le plus efficace, mais son coût élevé limite son utilisation. Ceci nous incite à chercher des matériaux de substitution plus accessibles et à efficacité comparable.

L'étude que nous avons réalisée a montré d'une part que l'alumine activée présente des capacités d'adsorption considérables et d'autre part, elle manifeste une affinité

particulière vis-à-vis du monochlorure de vinyle. Ce qui nous amène à conclure que la combinaison alumine-charbon actif donnerait probablement de meilleurs rendements d'élimination.

NOMENCLATURE

COV: Composés organiques volatils	VCM: Monochlorure de vinyle
FID: Détecteur à ionisation de flamme	EDC:1,2- Dichloroéthane
T: Température	TCE: 1,1,2,2- Tétrachloréthane
DCO: Demande chimique en oxygène	CPG: Chromatographie phase gazeuse
DBO_5: Demande biologique en oxygène pendant 5 jours	R: Rendement d'élimination des composés chlorés
C_i: Concentration initiale, mg/l	C_e: Concentration d'équilibre, mg/l
Q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant, mg/g	Q_m: Capacité d'adsorption à saturation, mg/g et correspond à la formation d'une monocouche
K_F: Capacité d'adsorption, mg/g	
b: Coefficient d'adsorption se rapportant à l'affinité des sites de liaison	1/n: Constante indiquant l'intensité de l'adsorption

REMERCIEMENTS

Ce présent travail a été réalisé au laboratoire central du Complexe Pétrochimique de Skikda et au laboratoire du Département de Technologie de l'Université de Skikda. Les auteurs tiennent à remercier Mr Boutalab Zahi pour son aide précieuse et son soutien chaleureux.

REFERENCES

[1] J. Dewulf and H. van Langenhove, '*Chlorinated C-1- and C-2-Hydrocarbons and Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Waters: An Overview on Fate Processes, Sampling, Analysis and Measurements*', Water Research, Vol. 31, N°8, pp. 1825 - 1838, 1997.

[2] M.E. Ramos, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, M.M.L. Ribeiro Carrot and P.J.M. Carrot, '*Adsorption of Volatile Organic Compounds onto Activated Carbon Cloths Derived from a Novel Regenerated Cellulosic Precursor*', Journal of Hazardous Materials, Vol. 177, N°1, pp. 175 – 182, 2010.

[3] J. Dewulf, M. Van Langenhove, M. Everaert and H. Vanthournout, '*Volatile Organic Compounds in the Scheldt Estuary Along the Trajectory Antwerp-Vlissingen: Concentration Profiles, Modelling and Estimation of Emissions into the Atmosphere*', Water Research, Vol. 32, N°10, pp. 2941 - 2950, 1998.

[4] T. Huybrechts, J. Dewulf and H. Van Langenhove, '*Priority Volatile Organic Compounds in Surface Waters of the Southern North Sea*', Environmental Pollution, Vol. 133, N°2, pp. 255 – 264, 2005.

[5] H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, M. Drouiche, A. Pauss and N. Mameri, '*Fluoride Removal with Electro-Activated Alumina*', Desalination, Vol. 161, N°3, pp. 287 – 293, 2004.

[6] Z. Xiang, Y. Lu, X. Gong and G. Luo, '*Absorption and Desorption of Gaseous Toluene by an Absorbent Microcapsules Column*', Journal of Hazardous Materials, Vol. 173, N°1-3, pp. 243 - 248, 2010.

[7] J.H. Tsai, K.H. Lin, C.Y. Chen, N. Lai, S.Y. Ma and H.L. Chiang, '*Volatile Organic Compound Constituents from an Integrated Iron and Steel Facility*', Journal of Hazardous Materials, Vol. 157, N°2-3, pp. 569 - 578, 2008.

[8] J.H. Tsai, H.M. Chiang, G.Y. Huang and H.L. Chiang, '*Adsorption Characteristics of Acetone, Chloroform and Acetonitrile on Sludge-Derived Adsorbent, Commercial Granular Activated Carbon and Activated Carbon Fibers*', Journal of Hazardous Materials, Vol. 154, N°1-3, pp. 1183 - 1191, 2008.

[9] F. Bouanga, J. de Laat and M. Doré, '*Mode d'Elimination de Composés Organiques Polaires par une Alumine Activée en Milieu Aqueux. Comparaison avec le Charbon Actif*', Environmental Technology Letters, Vol. 5, N°1-12, pp. 239 - 254, 1986.

[10] C. Escudero, C. Gabaldon, P. Marzal and I. Villaescusa, '*Effect of EDTA on Divalent Metal Adsorption onto Grape Stalk and Exhausted Coffee Wastes*', Journal Hazardous Materials, Vol. 152, N°2, pp. 476 - 485, 2008.

[11] R. Devi and R.P. Dahiya, '*COD and BOD Removal from Domestic Wastewater Generated in Decentralised Sectors*', Bioresource Technology, Vol. 99, N°2, pp. 344 - 349, 2008..

[12] N. Feng, X. Guo and S. Liang, '*Adsorption Study of Copper (II) by Chemically Modified Orange Peel*', Journal of Hazardous Materials, Vol. 164, N°2-3, pp. 1286 - 1292, 2009.

[13] A. El Nemr, O. Abdelwahab, A. El Sikaily and A. Khaled, '*Removal of Direct Blue-86 from Aqueous Solution by New Activated Carbon Developed from Orange Peel*', Journal of Hazardous Materials, Vol. 161, N°1, pp. 102 – 110, 2009.

[14] Journal Officiel de la République Algérienne (JORA). N°26, Avril 2006.

[15] Journal Officiel de la République Française, Décret n°2001-1052 du 05/11/01 portant publication de la décision OSPAR 98/4 sur les '*Plafonds d'Emission et de Rejets Applicables à la Fabrication du Chlorure de Vinyle Monomère (CVM), y Compris la Fabrication du 1,2-Dichloroéthane (DCE) (Ensemble Un Appendice)*', prise par la commission OSPAR, signée à Sintra le 22 Juillet 1998, N°263 du 13 Novembre 2001.

[16] Journal Officiel de la République Algérienne (JORA), '*Annexe des Valeurs Limites Maximales des Paramètres de Rejet des Installations de Déversement Industrielles*', N°46, Juillet 1993.

[17] O. Bordjiba, F. Bekhouche, A. Hassaine et R. Djenidi, '*Impact de la Pollution Par Les Hydrocarbures Sur la Qualité des Eaux Usées Dans la Région de Skikda (Nord-Est Algérien)*', European Journal of Scientific Research, Vol. 26, N°1, pp. 80 – 90, 2009.

[18] M. Boufatit, H. Aït-Amar and W.R. Mcwhinnie, '*Development of an Algerian Material Montmorillonite Clay. Adsorption of Phenol, 2-Dichlorophenol and 2,4,6-Trichlorophenol from Aqueous Solutions onto Montmorillonite Exchanged with Transition Metal Complexes*', Desalination, Vol. 206, N°1-3, pp. 394 - 406, 2007.

[19] M.A. Abdullah, L. Chiang and M. Nadeem, '*Comparative Evaluation of Adsorption Kinetics and Isotherms of a Natural Product Removal by Amberlite Polymeric Adsorbents*', Chemical Engineering Journal, Vol. 146, N°3, pp. 370 – 376, 2009.