

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

BENKAAKAA Sara

CHEBBOUBI Rania

Thème

Synthèse et caractérisation des biomatériaux pour l'adsorption de polluants présent dans les eaux

Nombre de jury (Nom/ prénom)	Grade	Qualité
Belounes Ouarda	Maitre de conférences B-FS - UMBB	Président
Hammadou Souad	Maitre de conférences B-FS - UMBB	Promoteur
Bouriche Rachid	Maitre de conférences B-INCC - USTHB	Co- Promoteur
Saadi Souad	Maitre de conférences B-FS - UMBB	Examineur
Aoudjit Farid	Maitre de conférences B-FSSA- UAMOB	Examineur
Touhri Noura	Maitre de conférences A/B-FS - UMBB	Examineur

Dédicaces

Je dédie cet humble travail à

Ma très chère Mère, à mon cher Père et à

Mes chers beaux parents, en témoignage de ma

Gratitude pour

Leurs dévouements, de leurs soutiens permanents

Durant toute ma vie, leurs sacrifices illimités,

Leur réconfort moral,

Eux qui ont consenti tant d'effort pour

Mon éducation et mon instruction,

Pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes

Affectations sans limite.

Allah vous protège et vous donne la santé et longue vie.

A mes grands-mères et mon grand-père

Vous êtes pour moi une source de vie.

A mes adorables frères Aziz, Youcef et Walid

A toute ma famille,

Mes amis, particulièrement

Milila, Yacine, Mohamed Amine, Zin El Abidine et

Bien sûr mon binôme Rania

*Et enfin à toute personne qui m'a aidé à franchir un horizon dans ma
vie.*

Sara

Dédicaces

Me voilà à la fin d'une étape de ma vie, je fini mon mémoire de master. Mais c'est aussi le commencement d'une autre étape et c'est dans ces moments-là de la vie qu'on doit penser aux personnes qui ont toujours été présent pour nous soutenir et nous aimer. J'aimerais donc dédier ce modeste travail à ces gens-là, si chers et si précieux.

*D'abord, à mes parents **Mohamed** et **Ratiba**, ces deux êtres si merveilleux qui m'ont donné la vie et surtout m'ont appris à l'affronter, je vous dis merci de n'avoir jamais cessé de croire en moi, de m'encourager et de m'aimer autant. Merci pour tous les sacrifices que vous faites quotidiennement pour moi.*

*A mes grands-parents surtout **Mohamed** et **Mimi** paix a leurs âmes.*

*A mes sœurs chéries **Chahinez**, **Sara** et **Imane** et mon frère **Youcef**, pour leur amour et leur soutien.*

*A mes beaux-frères **Amirouche** et **Ismail***

*A mes neveux et nieces **Aya**, **Aymen**, **Kiki**, **Younes** et **Arwa***

*A ma deuxième maman **Keltoum** que dieu lui garde pour moi*

*A mes chers cousins **Walid**, **Rima**, **Hilal**, **Racime** et **Yacine***

*J'aimerais aussi dédier ce travail à mes ami(s)e qui m'ont accompagné tout au long de ces années des études : **Anouar**, **Ali**, **Ahcen**, **Ahmed**, **Dounia**, **Haithem**, **Hadia**, **Ilhem**, **Kheiredidine**, **Rania**, **Lamine**, **Marouane**, **Sara bkk**, **welma** et **Zaki**. A tous les bons moments partagés ensembles.*

Je vous aime.

Rania

Remerciement

Louange à Allah

A l'issue de ce stage, on tient à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à son bon déroulement et qui nous ont aidés lors de la rédaction de ce travail.

On tient à remercier vivement notre promotrice, M^{me} HAMADOU Souad, pour son accueil, le temps passé ensemble et le partage de son expertise et son aide au quotidien qui nous ont permis d'acquérir beaucoup de connaissances. Elle fut d'une aide précieuse dans les moments les plus délicats.

On remercie les ingénieurs de CRD d'avoir accepté de nous accueillir parmi eux, particulièrement le département d'environnement : FEOUI Djamel (notre promoteur de stage), EL MOUSSAOUI Leïth et M^{lle} OGAB Ibtissam. De Département de géochimie minérale : DAHDOUH Mouloud, DIB Mohamed, REKIK Amel et SAOUDI Abderazak.

On souhaite également remercier M^{lle} Soumia qui nous a permis de trouver ce stage qui était en adéquation avec nos attentes.

On adresse également nos sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire de chimie au département de chimie UMBB, pour leur accueil, leur sympathie et tous les moments passés ensemble.

Et bien évidemment on tient à remercier le jury, qui a gentiment discuté ce travail.

Sommaire

I.1.	Introduction	1
I.1.1.	Pollution des eaux.....	1
I.1.2.	Types des polluants	2
I.1.3.	Les polluants et leurs impacts environnementaux	4
I.1.4.	Généralités sur les métaux lourds	4
I.1.5.	Normes et réglementation.....	5
I.1.6.	Le chrome	7
I.2.	Généralités sur les contaminants organiques.....	9
I.2.1.	Généralités sur les colorants	10
I.2.1.1.	Classification des colorants	11
I.2.1.2.	Bleu de Méthylène.....	12
I.3.	Les principales techniques de décontamination	12
I.4.	Méthodes biologiques.....	13
I.5.	Méthodes chimiques.....	13
I.5.1.	L'oxydation électrochimique pour la dépollution	14
I.5.2.	Méthodes thermiques.....	14
I.5.3.	Méthodes physiques	14
II.2.	Description générale de l'adsorption.....	17
II.3.	Cinétique et mécanismes d'adsorption.....	19
✓	Facteurs liés à l'adsorbant	20
▪	Origine de l'adsorbant :	20
▪	Surfaces spécifique :	20
▪	La distribution de la taille des pores :	21
▪	La distribution de la taille des grains.....	21
▪	Surface chimique	21
✓	Facteurs liés à la nature de l'adsorbat.....	21
▪	Solubilité :	21
▪	Dimension moléculaire.....	21
▪	Polarité :	22
✓	Facteurs liés aux conditions opératoires.....	22
▪	Température :	22
▪	pH :	22
II.4.	Les isothermes d'adsorption.....	22

II.4.1.	Isotherme d'adsorption de Langmuir [67]	22
II.4.2.	Isotherme d'adsorption de Freundlich [68]	23
II.4.3.	Isotherme d'adsorption de Temkin [69]	23
II.4.4.	Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [70]	24
Présentation de la division Technologies et Développement		36
1.	Historique	36
2.	Organigramme de la DTD	36
3.	Missions de la Division Technologique et Développement	37
4.	La Direction Assistance aux unités Industrielles.....	37
III.2.	Préparation de charbons actifs.....	38
III.2.1.	Matière première :	40
III.2.2.	Préparation de la matière première :.....	40
III.2.3.	Activations chimiques :	40
III.2.4.	Carbonisation.....	41
III.3.	Caractérisation des adsorbants	41
III.3.1.	Analyse physico-chimiques des charbons bruts et activés	42
•	La teneur en humidité.....	42
•	Taux de cendres.....	42
•	Masse volumique apparente	42
•	Mesure du pH	43
•	Analyse par granulométrie laser	44
III.2. 2.	Analyse structurales des charbons bruts et activés	47
•	Analyse I R T F	47
•	Analyse par fluorescence X.....	48
•	Analyse par diffractométrie des rayons x (DRX).....	50
•	Morphologie des adsorbants.....	51
Caractéristiques de colorant (Bleu de méthylène).....		54
Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène		55
•	Préparation des solutions de colorant BM.....	56
III.A.1.	Essais d'adsorption de la solution BM sur les matériaux adsorbants	56
III.A.1.1.	Quantification de BM par la spectrophotométrie UV-Visible.....	57
III.A.1.2.	Optimisation du procédé d'adsorption par plan d'expériences factoriel complet 2^3	58
•	Présentation de JMP	58
II.A.1.3.1.	Etude de la cinétique d'adsorption	60

III.A.1.3. Essai d'adsorption du BM contenu dans l'échantillon d'eau usée	62
III.B.1. Préparations de la solution chromée.....	64
III.B.1.1. Quantification du chrome par l'absorption atomique.....	64
III.B.1.2. Essai d'adsorption	64
III.B.1.3. Essai d'adsorption du chrome contenu dans l'échantillon d'eau usée	66
III.D.1. Paramètres physico-chimique d'échantillon d'eau industrielle.....	69
III.D.1.1. Détermination pH (potentiel hydrogène).....	69
Appareillage	69
III.D.1.2. Détermination La conductivité électrique	69
Principe.....	69
Appareillage	69
III.D.1.3. La Turbidité.....	70
• Principe.....	70
• Appareillage	70
III.D.1.4. Mesure des M.E.S (Matières en suspension).....	71
• Principe.....	71
• Appareillage	71
III.D.1.5. Détermination de la demande chimique en oxygène :.....	71
• Principe.....	71
• Réactifs.....	72
• Appareillage	72
• Mode opératoire	73
• Lecture par colorimétrie	73
III.D.1.6. Détermination de la DBO ₅ :.....	74
• Principe :.....	74
• Réactifs :.....	74
• Appareillages :.....	74
• Mode opératoire :	75
III.D.2. Résultats	76

Abréviation

BET - Brunauer, Emmet et Teller

q_e - quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_{\max}$ - capacité maximale de l'adsorption (mg/g)

K_L -constante de Langmuir

C_e - concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

C_0 - concentration initiale d'impuretés (mg/L)

C - concentration finale d'impureté (mg/L)

B - volume de solution (L)

J - masse d'impuretés adsorbées (mg)

R - constante des gaz parfaits (8,314 J/mol. K)

T - température absolue (K)

A - constante de Temkin (L/g)

b - constante relative à la chaleur d'adsorption (J/mol).

PET – polytéréphtalate d'éthylène

CAC – charbon actif commercial

Cd - cadmium

Cr (VI) – chrome 4

Hg – mercure

KOH – hydroxyde de potassium

CHCl₃- chloroforme

C₁N₅ - herbicide

C₂H₁₂ – herbicide

ZnCl₂ – chlorure de zinc

H₃PO₄ – acide phosphorique

H₂SO₄ – acide sulfurique

PCB – polychlorobiphényles

BM – bleu de mytilène

DBO - Demande biochimique en oxygène (DBO5)

DCO - Demande chimique en oxygène

Liste des figures

Figure I.1 : Nature de la pollution des eaux.....	02
Figure I.2 : diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, à la température de 25° C	08
Figure II.1 : Principale interactions entre un atome et ou une molécule et un solide/liquide.....	17
Figure II.2 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant.....	19
Figure II.3 : Les sept principales familles d'adsorbants non-conventionnels.....	26
Figure II.4 : diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.....	28
Figure II.5 : Une feuille de graphène.....	29
Figure II.6 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif.....	30
Figure II.7 : Fonctionnalités de surface d'un carbone activé.....	30
Figure III.1 : Démarche globale du travail.....	38
Figure III.2 : Les arachides.....	39
Figure III.3 : Appareil de mesure du pH.....	43
Figure III.4 : Granulomètre a laser de type LA 950.....	45
Figure III.5 : Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'adsorbant : a) 2AC, b) 4AC, c) S et d) N.....	46
Figure III.6: Spectrophotomètre infrarouge.....	47
Figure III.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X de différents charbons actifs préparés.....	50
Figure III.8 : Microscope Electronique à Balayage (Quanta 650).....	51
Figure III.9 : Structure des quatre adsorbants par MEB :a) 2AC, b) 4AC, c) S, d) N.....	52
Figure III.10 : Spectre du bleu de Méthylène (10mg/l).....	54
Figure III.11 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	55
Figure III.12 : Taux de polluants adsorbé et la capacité d'absorption (Qe).....	59

Figure III.13 : Désirabilité pour l'optimisation de la capacité d'absorption et du taux de polluant adsorbé.....	59
Figure III.14 : Représentation de la cinétique d'adsorption pour le 1^{er} et 2nd ordre.....	60
Figure III.15 : Représentation de l'isotherme de Tempkin.....	61
Figure III.16 : Structure de l'adsorbant S après désorption avec MEB (Quanta 650).....	65
Figure III.17 : Conductimètre de type HACH.....	66
Figure III.18 : Spectrophotomètre HACH de type DR 2010.....	67
Figure III.19 : Adaptateur de tube DCO sur DR/2000.....	69
Figure III.20 : Spectrophotomètre HACH type DR/1900.....	69
Figure III.21 : Flacons d'échantillons en verre bruns de capacité 500 mL.....	71

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines	03
Tableau I.2 : les valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques en (mg/l) au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration en Algérie correspondant au 11 juin 2009.....	06
Tableau. I.3 : Divers propriétés physiques du chrome.....	08
Tableau I.4: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	10
Tableau II.1: Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique...	19
Tableau III.1 : les différentes méthodes d'activation des quatre charbons.....	41
Tableau III.2 : les différentes méthodes de carbonisation des quatre charbons.....	41
Tableau III.4 : caractéristiques physico-chimique de l'adsorbant S.....	44
Tableau III.5 : Résultats de mesure granulométrique à laser des matériaux synthétisés.....	47
Tableau III.6 : Fonction et nombre d'onde IR.....	48
Tableau III.7 : Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%) des deux échantillons de charbon 2AC et 4AC.....	49
Tableau III.8 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....	54
Tableau III.9 Facteurs étudiés et leurs niveaux.....	59
Tableau III.10 : les résultats des expériences traités avec le logiciel de statistique JMP.....	59
Tableau III.11 Paramètres cinétiques des équations de 1 ^{er} et 2 nd ordre.....	61
Tableau III.12 Paramètres de l'isotherme de Tempkin.....	62
Tableau III.13 les teneurs en BM présent dans l'eau usée avant et après traitement sur le charbon S.....	63
Tableau III.14 Les teneurs en chrome avant et après traitement sur les quatre charbons.....	65
Tableau III.15 les teneurs en chrome présent dans l'eau usée avant et après traitement sur le charbon S.....	66

Tableau III.16 les volumes de prises d'essai d'eau pour différentes marges de DBO.....75

Tableau III.17 Les paramètres physico chimique de l'échantillon d'eau industrielle, sans et avec extraction avant et après traitement sur charbon actif.....76

Introduction générale

L'évolution de la science et de la technologie dans les secteurs sociaux industriels, notre monde atteint de nouveaux horizons, mais cela a eu pour conséquence un désordre environnemental engendrant un grand problème de pollution, surtout avec l'augmentation de la demande en eau, notamment dans le secteur agricole, de l'industrie et domestique qui consomment respectivement 70, 22 et 8% [1] de l'eau douce disponible, ce qui génèrent de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants, tels que les colorants et les métaux lourds, qui sont connus pour ne pas être biodégradables, et particulièrement nocif pour l'être humain et l'environnement.

Des normes et réglementations ont été mises en place pour assurer la protection de la santé publique et la survie de notre planète ; afin de satisfaire ces différentes normes, de nombreuses méthodes et techniques de dépollutions ont été développés au cours de ces dernières années. Plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques; parmi eux les procédés d'adsorptions, qui sont les plus attractifs et les plus utilisés en raison de leurs efficacités, sélectivités et leurs coûts de revient faible. L'utilisation de charbons actifs comme adsorbent, présente un intérêt certain dans le traitement des eaux usées, grâce à sa disponibilité dans la nature, la rapidité de sa cinétique et sa surface spécifique élevée...etc.

Dans ce travail, on s'intéresse à l'élimination du chrome et du bleu de méthylène par un charbon actif naturel, issu de la valorisation du tégument de cacahuète. L'objectif de cette étude est donc de valoriser un déchet agrico-alimentaire en un bio-adsorbant, afin d'éliminer des métaux lourds et des colorants présents dans les eaux usées de la tannerie.

Ce mémoire s'articule autour de deux grands volets :

- Le premier volet comporte deux chapitres qui présentent une synthèse bibliographique concernant la pollution par des composés organiques et inorganiques, ainsi que les différentes techniques de décontaminations dont l'adsorption aura un intérêt particulier.
- Le deuxième volet présentera les différentes méthodes expérimentales réalisées au laboratoire, complété par la discussion et l'interprétation des résultats obtenus.
- Ce manuscrit sera clôturé par une conclusion et des perspectives

Synthèse Bibliographique

Chapitre 1 : Pollution des eaux par des substances organiques et inorganiques

I.1. Introduction

La pollution de l'eau est un problème majeur qui présente un vrai danger pour la vie humaine et la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées mais intimement liées à l'activité humaine : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. La pollution peut être de nature chimique ou microbiologique. Nous présenterons dans ce chapitre, les différentes familles de polluants, ainsi que la réglementation en vigueur concernant l'utilisation ou les rejets de polluants. Les procédés principaux impliqués dans le traitement des eaux seront ensuite décrits. Puis l'accent sera mis sur les différents adsorbants avant de nous intéresser aux procédés impliquant des bio-adsorbants.

I.1.1. Pollution des eaux

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les rejets des procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit (**Figure I.1.**)

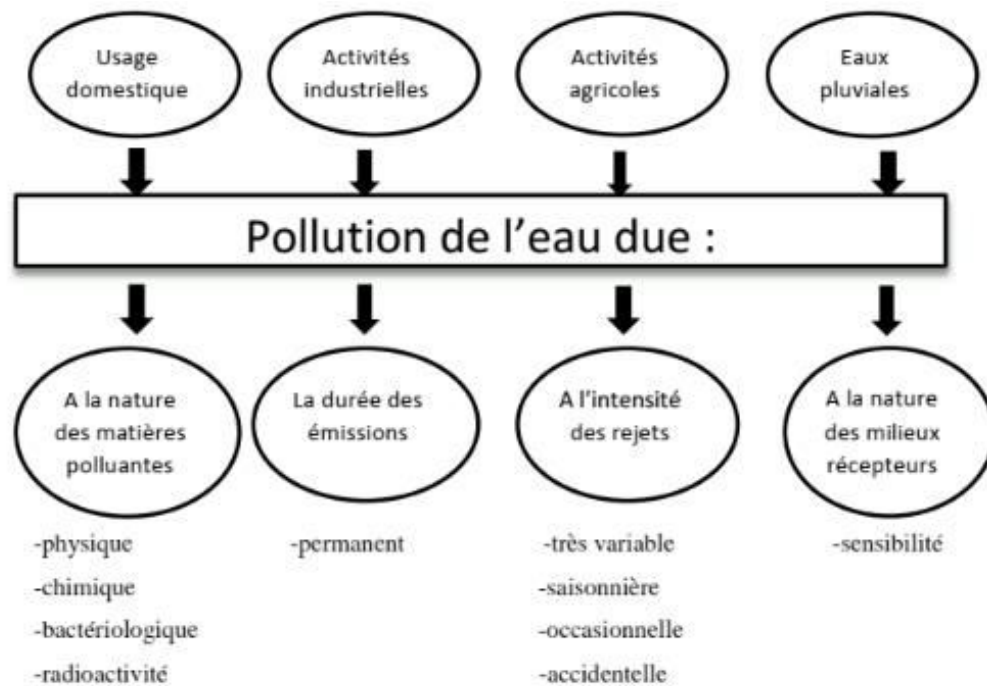


Figure I.1 : Nature de la pollution des eaux

I.1.2. Types des polluants

On distingue généralement trois grands groupes de polluants: inorganiques, organométalliques et organiques [2].

- Les polluants inorganiques ou minéraux sont les métaux lourds et les métalloïdes comme As, Cr, Fe, Mn, Cd, Pb, Se,... ou des composés anioniques comme les nitrate, fluorure, cyanure...
- Les polluants organométalliques sont des molécules mixtes dans lesquelles un ion métallique est lié à un groupement organique (méthylmercure). Les grandes familles sont les organostanniques, les organomagnésiens, les organolithiens, les organocuvireux et cuprates, les organozinciques et les organomercuriels.
- Les polluants organiques que nous avons choisis comme cibles dans ce travail ont des effets très variables qui dépendent de leur nature, certains sont biodégradables et d'autres persistants.

Les eaux résiduaires peuvent contenir des polluants chimiques qui peuvent être organiques, minéraux ou métalliques. A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et de l'état physico-chimique du polluant dans l'eau : il peut être soit insoluble dans l'effluent (on a alors des matières flottantes, des précipités ou

des matières en suspension donnant des systèmes hétérogènes), soit soluble (présence de matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue). Dans certaines conditions, des polluants peuvent se rassembler sous forme de colloïdes, c'est-à-dire des agrégats dont la stabilité dépend des conditions physico-chimiques (concentration, pH, présence de tensio-actifs). Le devenir des molécules polluantes dépend également de leur accessibilité. De plus, certains polluants peuvent être présents dans le milieu sous des formes qui les rendent non disponibles. Pour les êtres vivants. Ils peuvent par exemple être adsorbés fortement par différents substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité. On comprend alors pourquoi un traitement de dépollution ne peut être unique. En matière de procédés de traitement, la nature variable des effluents (pollution particulière, pollution soluble...) et notamment la présence de polluants différents impliquent donc de mettre en œuvre des procédés ciblés en fonction de la nature de l'effluent (nature chimique, concentration).

Le tableau I.1 résume les principaux polluants des eaux.

Tableau I.1 : Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines

TYPES DE POLLUTION	NATURE	SOURCES
➤ Physique		
Pollution thermique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques
Pollution radioactive	Radio-isotopes	Installations nucléaires
➤ Matière organique	Glucides, lipides, protides	Effluents domestique, agricoles, agro-alimentaires
	Ammoniac, nitrates	Elevages et piscicultures
➤ Chimique		
Fertilisants	Nitrates, phosphates	Agriculture, lessives
Métaux métalloïdes	Mercure, chrome, cadmium, plomb, aluminium, arsenic...	Industries, agriculture, pluies, acides, combustion
Pesticides	Insecticides, herbicides, fongicides	Agriculture, industries
Organochlorés	PCB, solvants	Industries
Composées organiques de synthèse	Nombreuses molécules	Industries
Détergifs	Agents tensio-actifs	Effluents domestiques
Hydrocarbures	Pétrole et dérivés	Industrie pétrolière, transport
➤ Microbiologique	Bactéries, virus, champignons	Effluents urbains et d'élevage

I.1.3. Les polluants et leurs impacts environnementaux

Dans cette partie de l'étude, on s'intéresse aux polluants organiques et inorganiques ayant une forte solubilité dans l'eau ainsi que certaines formes de solutions des métaux lourds. Les polluants organiques solubles sont les plus nombreux et les plus dangereux. Les plus répandus classés en phénol, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides forment de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. La majorité des polluants organiques provient des effluents d'usines de grandes activités industrielles : le raffinage du pétrole, les charbonnages, la synthèse organique et la manufacture des produits synthétiques, la fabrication des pesticides, l'industrie textile, l'industrie de la pâte à papier, etc. [3].

Le rejet de ces eaux usées dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.1.4. Généralités sur les métaux lourds

Un métal lourd est tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxiques pour l'homme sont: le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes. Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques.

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources [4-5] :

- Origine naturelle caractérisée par des teneurs moyennes dans la croûte terrestre
- Roches ignées (magmatiques)
- Roches sédimentaires et métamorphiques
- Roches primaires : sont désignées ainsi les roches indemnes de toute oxydation ou altération ultérieures, notamment celles des agents météorologiques.
- Roches de la zone d'oxydation
- Les sols

En toxicologie, ce sont des métaux à caractère cumulatif ayant des effets très néfastes sur les organismes vivants. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés minéraux présents à très faible concentration. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme. La présence des métaux dans les eaux usées et l'environnement réduit fortement l'activité microbienne, en affectant par le processus biologique du traitement d'eau. La toxicité de métaux lourds dans les eaux usées dépend des facteurs comme concentration en métal, pH et solubilité des ions métalliques [6].

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux. Les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution [7]. La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds. La biocénose réunit l'ensemble des populations vivant selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes. La liste des métaux à surveiller varie selon les milieux considérés : émission atmosphérique, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge. Ces éléments, sous forme de traces, s'adsorbent préférentiellement sur les particules solides et peuvent s'accumuler dans certaines zones favorables à la sédimentation.

I.1.5. Normes et réglementation

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs. Décret exécutif n° 09-209 du 17 JoumadaEthania1430 correspondant au 11 juin 2009 fixant les modalités d'octroi de l'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration, pour la protection de l'environnement. Le tableau I.2 donne les valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques en (mg/l) au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration en Algérie correspondant au 11 juin 2009. Le tableau I.2

Tableau I.2 : les valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques en (mg/l) au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration en Algérie correspondant au 11 juin 2009

Paramètres	Valeurs limites maximales (mg/l)
Azote global	150
Aluminium	5
Argent	0.1
Arsenic	0.1
Béryllium	0.05
Cadmium	0.1
Chlore	3
Chrome trivalent	2
Chrome hexavalent	0.1
Chromates	2
Cuivre	1
Cobalt	2
Cyanure	0.1
Demande biochimique en oxygène (DBO5)	500
Demande chimique en oxygène (DCO)	1000
Etain	0.1
Fer	1
Fluorures	10
Hydrocarbures Totaux	10
Matières en suspension (MES)	600
Magnésium	300
Mercure	0.01
Nickel	2
Nitrites	0.1
Phosphore total	50
Phénol	1
Plomb	0.5
Sulfures	1
Sulfates	400
Zinc et composés	2

* Température : inférieure ou égale $\pm 30^{\circ}$ C

* pH : compris entre 5,5 et 8,5

I.1.6. Le chrome

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexa valent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Cependant, le stockage inadapté et des structures défailantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. Le sol étant le plus touché avec 900 tonnes de chrome rejetées par an. Viennent ensuite les eaux de surface qui récupèrent environ 140 tonnes par an et l'atmosphère avec 30 tonnes par an.

Le chrome est utilisé à profusion dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. Le chrome est aussi utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaies, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaies. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux Cr (VI), le contrôle de la corrosion Cr (III), le tannage Cr (III) et la finition du cuir, le traitement du bois Cr (VI) et la production dépigmentes Cr (VI) et Cr (III) [8].

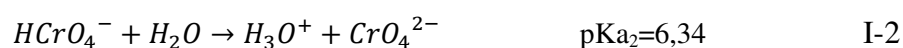
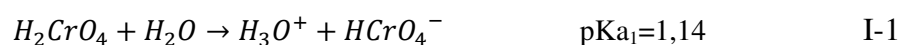
Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Le chrome peut exister sous plusieurs formes de valence pouvant aller de -2 à +6. Les formes les plus couramment rencontrées avec les valeurs de pH et de potentiel redox trouvées dans l'environnement sont les formes Cr (VI) et Cr (III).

Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [9]. Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau I.3.

Tableau. I.3 : Divers propriétés physiques du chrome

Propriété	Valeur
Etat ordinaire	Solide
Rayon de covalence	139±0.05 Å°
Configuration électronique	[Ar] 3d54s1
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	Acide
Point de fusion	1875 C°
Point d'ébullition	2671C°
Energie de fusion	16.9 KJ mol-1
Energie de vaporisation	344.3 KJ mol-1
Volume molaire	7.23 ×10-6 m-3mol-1
Pression de vapeur	990 Pa à 1856.85 C°

Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H_2CrO_4 qui se dissocie sous ionique ($HCrO_4^-$ et CrO_4^{2-}) selon les équations suivantes:



Le diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, à la température de 25° C, est donné par la **Figure I.2** :

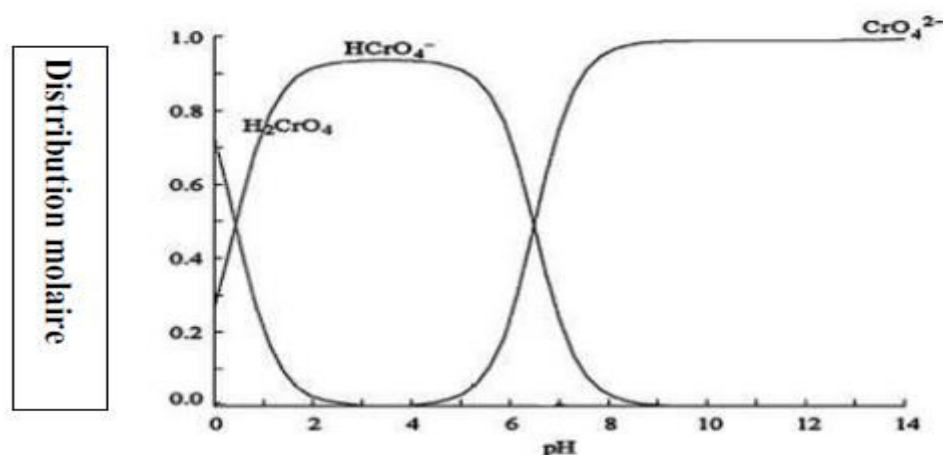


Figure I.2 : diagramme de la répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, à la température de 25° C

✓ Sources de contamination par le Chrome

Le chrome est un élément présent dans l'environnement surtout à l'état trivalent ou hexavalent. Ces formes possèdent chacune des propriétés particulières (solubilité, toxicité...etc. Son rejet est dû essentiellement à ses multiples utilisations dans diverses activités industrielles, parmi lesquelles on peut citer, la métallurgie, la chimie, la pharmacie, production d'aciers inoxydables et réfractaires, les pigments, la préservation du bois, le tannage des cuirs [10]. Le Chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde : il est au 4ème rang en tonnage, avec une production annuelle de 10 millions de tonnes. [11].

I.2. Généralités sur les contaminants organiques

La couleur et le colorant ont toujours joué un rôle important dans la vie de l'homme depuis des époques préhistoriques. Nous devons seulement ouvrir nos yeux et regarder autour pour observer l'importance de la couleur dans nos vies quotidiennes et rendre compte qu'elle a de l'influence sur nos modes et sur nos émotions. Elle augmente généralement la manière dont nous apprécions notre environnement [12]. En outre, il y a une infinité d'exemples de couleurs synthétiques, produits de l'industrie chimique. Ces couleurs ont généralement un but purement décoratif ou esthétique, mais les couleurs dans certains cas spécifiques peuvent être employées pour donner l'information essentielle, par exemple en feux de signalisation et câbles électriques de code à couleur [13].

I.2.1. Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [14]. En générale, il consiste en un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques [15]. Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV-visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées [16]. L'auxochromes est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur un support, peut améliorer la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux [16]. Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans spectre visible (380 à 750 nm) [17].

Dans l'ultraviolet, on observe une absorption associée à la présence de groupes chromophores non saturés présentant des électrons π et / ou des doublets libres d'électron dits non liants situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités déstructurées comme la conjugaison de liaison multiples qui est simultanément déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmente l'intensité d'absorption [15].

Tableau I.4: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [15].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amine tertiaire ($-NR_2$)
Azométhine($-CH=N-$)	Amine secondaire ($-NHR$)
Azoxy ($-N=N=O$)	Amine primaire ($-NH_2$)
Nitro($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Hydroxyl ($-OH$)
Nitroso ($-N=O$ ou $-N-OH$)	Métoxy ($-OCH_3$)
Carbonyl ($=C=O$)	Iode ($-I$)
Thio ($>C=S$)	Brome ($-Br$)
Ethényle ($-C=C-$)	Chlore ($-Cl$)

Les colorants organiques sont couramment utilisés dans de nombreuses activités industrielles tels que les teintures du cuir, du papier, du textile, du bois, de la soie, des plastiques, ainsi que dans les industries cosmétiques, alimentaires et pharmaceutiques.

Le bleu de méthylène est l'un des colorants le plus utilisé dans la teinture de plusieurs supports, notamment la soie, le coton et le bois et pour la coloration temporaire du papier[18]. Il est utilisé comme indicateur coloré redox, colorant histologique, antiseptique en traitement des plaies superficielles [19]. Par contact, le BM est susceptible de provoquer des brûlures oculaires chez l'homme ou l'animal. L'inhalation induit des difficultés respiratoires et l'ingestion buccale des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [19-23] rapportent que les colorants organiques sont à la base de plusieurs effets sur la santé humaine ; certains colorants sont cancérogènes, mutagènes et tératogènes et sont susceptibles d'entraîner plusieurs affections comme les nausées, les hémorroïdes, les ulcères de la peau et de la muqueuse, des sévères irritations du système respiratoire. Madhura et al. (2014) indiquent que les eaux usées issues des procédés utilisant les colorants organiques présentent une DBO et DCO élevées, des matières solides élevées. Près de 5 à 25% des colorants appliqués sur les tissus ne sont pas fixés et se retrouvent dans les eaux usées et sont susceptibles de polluer les eaux, les espèces aquatiques notamment la faune et la flore.

I.2.1.1. Classification des colorants

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou synthétique [18].

▪ Classification des colorants selon leurs natures

Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procédés simples comme le chauffage ou le broyage ; ou synthétique [24]. Ces derniers sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimique, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes

d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final.

I.2.1.2. Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine, de formule générale $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de point moléculaire $PM = 319,85$ g/mol a été pris comme polluant model pour notre étude. Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Quelques usages de BM:

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Antiseptique [24], un antirhumatismal [25].
- Coloration du coton, bois, soie et papier [26,27] Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [28].
- Photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes [29].
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [30]...etc.

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit sur l'environnement et comme médicament [31], néanmoins, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [30]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [32] et les eaux [26].

I.3. Les principales techniques de décontamination

Les colorants organiques sont des polluants persistants. Leur élimination appelle des méthodes appropriées [33]. L'élimination des colorants organiques ainsi que celles d'autres polluants organiques ou inorganiques des eaux usées s'avère donc nécessaire. Plusieurs techniques d'élimination des colorants organiques des eaux usées sont utilisées et incluent des méthodes biologiques, chimiques et physiques. Ces méthodes englobent entre autres procédés la floculation, la précipitation, la filtration sur membrane, l'échange d'ions, l'ozonation, l'irradiation et l'adsorption[34-37]. La plupart de ces méthodes sont coûteuses, exigent beaucoup d'énergie, produisent d'énormes quantités de boues ou génèrent des dérivés parfois plus toxiques que les produits initiaux eux-mêmes [38].

Comme déjà mentionné, un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent à traiter et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut être inadapté contre un autre type de pollution. De plus, la concentration de matières organiques ou inorganique et le débit de l'effluent sont des facteurs importants à prendre en considération. Les principales méthodes de traitement des effluents aqueux chargés de polluants organiques seront brièvement discutées.

I.4. Méthodes biologiques

La décomposition des composés organiques par voie biologique est assurée par l'action des microorganismes. C'est une technique stable, économique et extrêmement efficace pour le traitement des effluents industriels sans utilisation de réactifs chimiques. Toutefois, cette technique connaît des limites :

- (i) si la biodégradation de la matière organique par voie biologique peut être complète, elle exige souvent des volumes de rétention importants [39].
- (ii) Cette technique n'est pas toujours applicable sur les effluents industriels lorsque de trop fortes variations de concentration de polluant se produisent car les microorganismes sont lents à s'adapter aux variations de la toxicité [8]. De plus, la méthode produit des quantités importantes de boues souvent très difficiles à traiter ou à stocker et peuvent conserver une toxicité résiduelle [10]. D'autres méthodes sont donc nécessaires pour éliminer la matière organique des eaux usées.

I.5. Méthodes chimiques

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le chlore et ses dérivés, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide); des oxydants plus spécifiques sont parfois utilisés parmi lesquels on peut citer le permanganate et le ferrate. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due au pouvoir d'oxydation faible [40].

On peut constater que les techniques conventionnelles (biologiques, physico-chimiques et thermiques) ne sont pas toujours efficaces pour le traitement des polluants organiques persistants en raison de leur grande dilution, ce qui implique la nécessité de développer de nouveaux procédés de traitement plus efficaces et plus propres. Les techniques électrochimiques sont susceptibles de faire face à ces problèmes. Ces procédés sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ils offrent de nombreux avantages en comparaison avec les procédés biologiques, physico-chimiques et thermiques ; ils utilisent l'électron qui est le réactif le moins onéreux. Comme ce travail repose essentiellement sur l'oxydation électrochimique des polluants organiques, cette technique va être traitée séparément des précédentes et de façon plus approfondie.

I.5.1. L'oxydation électrochimique pour la dépollution

Diverses techniques électrochimiques permettent de réduire la quantité de composés organiques indésirables en solution comme : la séparation par électrofloculation [41], par électrocoagulation [25] ou les procédés d'oxydation avancée électrochimiques. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans ce cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie, soit directement (oxydation anodique).

I.5.2. Méthodes thermiques

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Cette méthode est couramment utilisée pour des effluents contenant une grande fraction de composés non biodégradables, elle repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à hautes températures. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils nécessitent dans la plupart des cas la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises [24].

I.5.3. Méthodes physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. On peut citer comme exemple la floculation, la filtration, la flottation

et l'adsorption. Ces techniques de séparation ne modifient pas la nature des espèces et sont dites non destructives.

- **Filtration membranaire :** La filtration membranaire est une technique de filtration basée sur l'application d'une différence de pression (ou de potentiel électrique) de part et d'autre d'une membrane dont les propriétés sont spécifiques. Elle permet de séparer des substances contenues dans l'eau ; le spectre de ces substances va des particules solides jusqu'aux molécules. La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi ces procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les procédés les plus adaptés à l'élimination des molécules organiques [17]. Ces procédés, en dépit de leur efficacité, présentent plusieurs inconvénients qui sont la faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane et la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface externe de la membrane [40]. Ainsi, cette technique ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec d'autres méthodes.
- **Coagulation/floculation :** La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants : elles permettent de rassembler des ions, des molécules ou des colloïdes par un jeu complexe de phénomènes physico-chimiques (précipitation, adsorption...) dans le but de réduire la demande chimique en oxygène (DCO) avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. La coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable les substances organiques malgré leur état dissous [18]. Toutefois, ce procédé génère des quantités importantes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.
- **Adsorption :** Parmi les procédés de traitement des eaux polluées par les colorants organiques ou des substances inorganique, l'adsorption s'avère être le plus efficace [42]. Le charbon actif est l'un des adsorbants le plus utilisé à ce sujet [43].

L'adsorption est un procédé de séparation simple et très efficace. La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé organique a tendance à se

lier en raison d'interactions préférentielles. L'élimination des polluants organiques dans les solutions aqueuses par adsorption a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [11, 44]. L'adsorption des molécules organiques, telles que celles des colorants et des produits phénoliques, sur charbon actif est une technique de traitement efficace. Cependant, les applications de cette technique se limitent au traitement de solutions très diluées en raison de la capacité d'adsorption limitée des adsorbants et de leur coût. De plus, cette technique ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. Cette technique, non destructive, nécessite des opérations postérieures onéreuses de régénération et de traitement des déchets solides. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est elle aussi une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité [20-22].

Chapitre 2 : Généralités sur l'adsorption et les bio-adsorbants

II.1. Introduction

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations. Dans le présent chapitre nous exposerons les différents types d'adsorption, son mécanisme, les facteurs influents sur celle-ci et pour finir les isothermes d'adsorption.

II.2. Description générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

- **Adsorption chimique (ou chimisorption) :** Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [45]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [46,47]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption.
- **Adsorption physique (ou physisorption) :** Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent

sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [46,47]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [48, 49]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

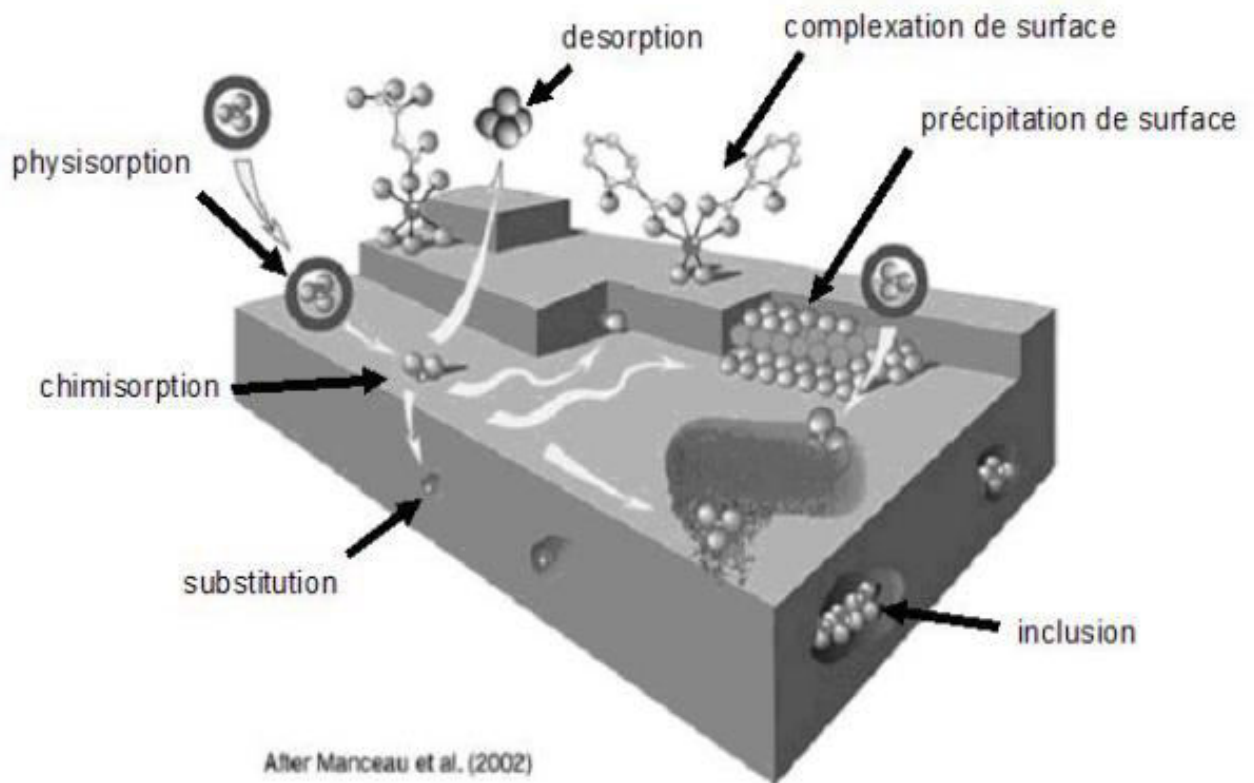


Figure II.1 : Principale interactions entre un atome et ou une molécule et un solide/liquide

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau II.1

Tableau II.1:Principales différences entre l’adsorption physique et l’adsorption chimique.

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Vander Waals ou pont	Covalente ou ionique
adsorbant – adsorbat	d’hydrogène	
Nombres de couches	Une ou plusieurs	Souvent une monocouche
Adsorbées	couches superposées	
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Spécificité	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l’adsorbant
		et l’adsorbat
Cinétique d’adsorption	Rapide	Très lente, en particulier en
		dessous de la température d’activation

II.3. Cinétique et mécanismes d'adsorption

Par définition, la cinétique d'adsorption exprime l'évolution du processus d'adsorption des contaminants sur la surface adsorbante en fonction du temps. C'est un critère crucial qui est pris en considération pour l'évaluation des performances de l'adsorbant choisi. En effet, un bon adsorbant ne devrait pas seulement avoir une bonne capacité d'adsorption, mais aussi une bonne vitesse d'adsorption [50]. D'une façon générale, le processus d'adsorption sur un matériau adsorbant poreux se déroule essentiellement en trois étapes (Figure II.2) [51]:

* **1^{ère} étape (Diffusion externe)** : Diffusion externe ou la diffusion de film où la solution est transférée sur la surface extérieure de l'adsorbant à travers la couche limite extérieure. Cette étape est relativement rapide.

* **2^{ème} étape diffusion interne** Diffusion des molécules du contaminant de la surface extérieure vers l'intérieur de l'adsorbant, des macropores jusqu'aux micropores (diffusion intra

particulaire): c'est une étape lente et dure plus longtemps que l'étape précédente. Elle est souvent considérée comme l'étape limitante de l'adsorption.

* **3^{ème} étape diffusion de surface :** L'adsorption proprement dite des molécules de contaminant sur la surface adsorbante et dans les pores de l'adsorbant. C'est là où s'établissent les liaisons d'interaction adsorbat-adsorbant. Normalement, cette étape est plus rapide que les deux étapes précédentes.

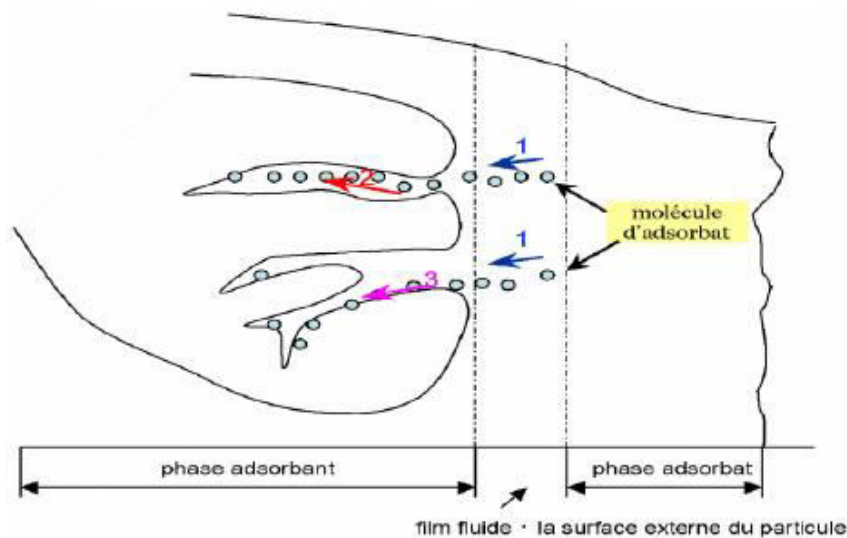


Figure II.2 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant [52]

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci – après.

✓ **Facteurs liés à l'adsorbant**

- **Origine de l'adsorbant :** La capacité d'adsorption de tout charbon actif dépend essentiellement de la nature de la matière première, cela a été étudié en faisant une comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb. [53]. Les charbons actifs de bonne qualité peuvent être fabriqués à partir de diverses matières premières (bois, noix de coco, lignite, résidus agro – alimentaires) [54].
- **Surfaces spécifique :** La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption [55]. Certains solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques élevées variables avec l'état physicochimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés). Ainsi

certaines argiles comme les bentonites, ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 100 m²/g [56].

- **La distribution de la taille des pores :** La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. L'activation chimique peut augmenter la distribution des pores ainsi que la surface spécifique de l'adsorbant en utilisant différents activateurs chimiques. [57-59]. La nature du précurseur, du matériau adsorbant ainsi que les méthodes et conditions utilisées pour la fabrication du charbon, déterminent la distribution de la taille des pores finale ainsi que les propriétés d'adsorption du matériau [60]. La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption de composés organiques aromatiques. C'est ainsi que C – THsieh et Coll [61], ont étudié l'influence de la distribution de la taille des pores du charbon actif sur l'adsorption du phénol en milieu aqueux. En considérant des charbons actifs de structure poreuse différente, ils ont montré que la capacité d'adsorption de ces charbons n'est pas proportionnelle à leurs surfaces spécifiques. Ces résultats démontrent clairement l'influence de l'hétérogénéité de la surface du charbon qui peut être attribuée aux différences d'énergies liées aux différences de tailles des micropores.
 - **La distribution de la taille des grains :** La distribution de la taille des particules est une caractéristique importante de l'adsorbant car la surface spécifique est d'autant plus élevée que le solide est divisé en particules plus petites, d'où la règle : « toujours appliquer la granulation minimale possible ».
 - **Surface chimique :** L'existence d'une grande variété de groupements fonctionnels de surface fait que l'activité des charbons va dépendre essentiellement de leur origine et de type d'activation [62]. Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et le potentiel électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires [63].
- ✓ **Facteurs liés à la nature de l'adsorbat**
- **Solubilité :** D'après Lundelius: « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [64].
 - **Dimension moléculaire :** Selon Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues. Ceci est dû à la dimension des molécules et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne [65].

- **Polarité** : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire [66].
- ✓ **Facteurs liés aux conditions opératoires**
- **Température** : L'adsorption est un phénomène exothermique d'où les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de température du type d'Arrhenius [66].
- **pH** : L'adsorption est maximum au point isoélectrique car les liaisons avec l'eau sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

II.4. Les isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse de charbon activé et la concentration d'impuretés en solution. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire on introduit des quantités connues de charbon activé dans des volumes d'eau à traiter et après un temps de contact donné on mesure la concentration résiduelle d'impuretés en solution. On peut calculer la quantité d'impuretés adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$J = (C_0 - C)B \quad \text{[II.1]}$$

Où C_0 : concentration initiale d'impuretés (mg/L)

C : concentration finale d'impureté (mg/L)

B : volume de solution (L)

J : masse d'impuretés adsorbées (mg)

2.1.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir [67]

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- a) Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon activé.
- b) Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon activé.

- c) Chacun des sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- d) L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{C_e} = K_L \cdot q_{max} \cdot \frac{1}{q_e} - K_L \quad [\text{II.2}]$$

Où : q_e est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_{max} est la capacité maximale de l'adsorption (mg/g)

K_L la constante de Langmuir

C_e la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

2.1.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich [68]

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = KC^{1/n} \quad [\text{II.3.a}]$$

Où

q_e est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

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

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad [\text{II.3.b}]$$

2.1.3. Isotherme d'adsorption de Temkin [69]

Ce modèle est fondé sur l'hypothèse d'une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement de la surface. L'isotherme est exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad [\text{II.4.a}]$$

Où

R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol. K)

T la température absolue (K)

A la constante de Temkin (L/g) et b est une constante relative à la chaleur d'adsorption (J/mol).

La forme linéaire est donnée par l'équation :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad [\text{II.4.b}]$$

2.1.4. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [70]

Brunauer, Emmet et Teller ont développé, en 1938, un modèle¹⁸ permettant de décrire l'adsorption multicouche. L'équation BET est une généralisation du modèle de Langmuir et permet une description quantitative des isothermes d'adsorption de type II. Ce modèle admet donc la formation de multicouches d'adsorbat. Tout comme la théorie de Langmuir, celui-ci découle d'arguments cinétiques et sa validité semble aller au-delà de la validité des approximations très restrictives introduites pour établir le modèle. La surface est ici définie comme un ensemble de sites localisés présentant une distribution homogène. La première hypothèse est donc que la monocouche de Langmuir sert de site d'adsorption pour la couche suivante. On considère l'existence d'une énergie d'adsorption relative à la première couche et une seconde pour la formation des couches suivantes. La surface de l'adsorbant peut être considérée comme la somme des parties de surface couverte par la monocouche de molécules adsorbées. L'isotherme peut alors être représentée par l'équation [I.14], où n^a est la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant à la pression relative d'équilibre $\frac{p}{p_0}$, n_m^a est le nombre de molécules d'adsorbable nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant par une monocouche. Cette équation est définie pour $\frac{p}{p_0} < 0.35$ et lorsque le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini.

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{c}{(1-\frac{p}{p_0})} \frac{\frac{p}{p_0}}{(1+(c-1)\frac{p}{p_0})} \quad [\text{I.14}]$$

2.2. Les matériaux adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les aluminés, les gels de silice et les argiles activées. Grâce à leur structure cristalline, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables. Nous pouvons trouver plusieurs matrices adsorbantes commercialisées, nous citons dans ce qui suit les plus utilisées.

- **Le charbon actif** : Le charbon actif est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Il peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m^2/g) et une porosité également très élevée [71]. Ce matériau adsorbant a été utilisé récemment pour la dénitrification des eaux par adsorption sur le matériau sous forme de grain et sous forme de poudre [72] et l'adsorption du butylparaben sur charbon actif [73].
- **Les argiles** : L'intérêt accordé aux argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [74]. Ces derniers confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles. Nous pouvons distinguer :
 - ✓ **La montmorillonite** : La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à 800 m^2/g [75]. La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH^- [74]. Elle développe une grande affinité à adsorber les métaux lourds [76]
 - ✓ **La kaolinite** : Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide [77]. Elle a été utilisée récemment dans l'adsorption du colorant bleu de méthylène [78] et l'adsorption des métaux lourds tels que le Zinc [79].
 - ✓ **L'illite** : C'est une argile très répandue dans les sols. Elle a fait l'objet d'une étude sur sa capacité d'adsorption des colorants cationiques [80].
 - ✓ **La bentonite** : Les bentonites ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de les maintenir à un état échangeable [74]. Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de

gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.) [81]. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest algérien et qui ont fait l'objet de plusieurs investigations sur leur potentialité de matrice adsorbante [82]. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [83]. M. Larakeb et al ont prouvé que cette bentonite est un meilleur adsorbant pour le Zinc dans leur dernière étude [84].

- ✓ **Les zéolithes :** Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants [85].
- **Les adsorbants minéraux :** On peut citer les alumines et les oxydes métalliques divers. Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur méso porosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs. Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxyhydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc... [86].
- **Les adsorbants organiques :** Ce sont les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 m².g⁻¹. Ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer [87].

2.2.1. Adsorbants non-conventionnels

Il existe, dans la littérature, une multitude de matériaux appelés adsorbants non-conventionnels pouvant être utilisés pour dépolluer des effluents. Ils sont apparus suite au coût de production du charbon actif est assez souvent très élevé. Plusieurs travaux sont menés par de nombreux scientifiques du monde entier pour la préparation des matériaux adsorbants peu coûteux en utilisant des matériaux précurseurs peu coûteux, disponibles

localement à partir des sources naturelles renouvelables, comme les déchets agro-industriels [88-91] .

Le choix des adsorbants non-conventionnels est vaste puisqu'il va des adsorbants minéraux jusqu'aux polymères synthétiques, en passant par les charbons non-conventionnels et les adsorbants végétaux. On peut citer, par exemple, les argiles, les écorces d'arbres, les sous-produits industriels comme la bauxite, ou encore les polymères naturels comme la cellulose. On peut classer ces matériaux en sept catégories **Figure II.3**

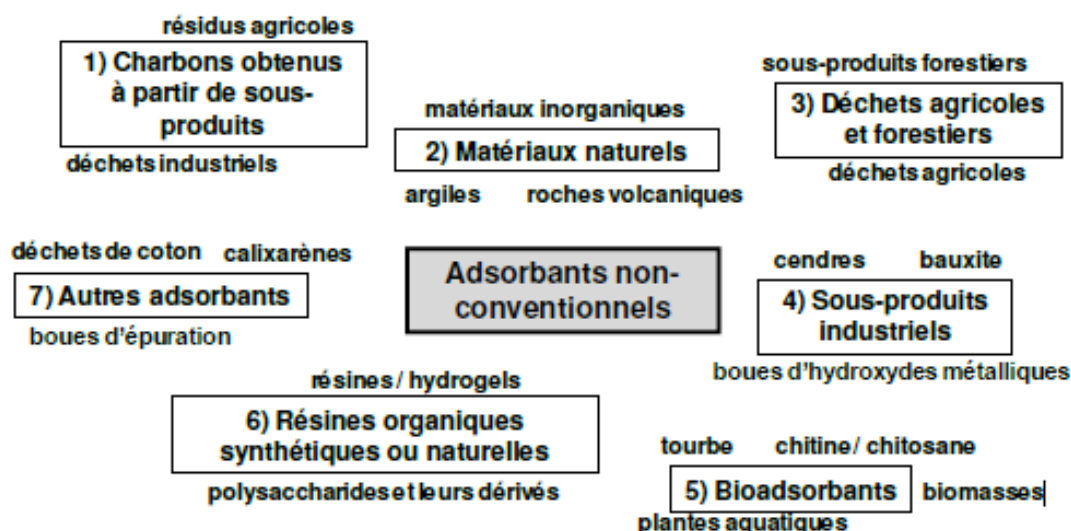


Figure II.3 : Les sept principales familles d'adsorbants non-conventionnels

Il existe des charbons dits non-conventionnels car issus de ressources elles-mêmes non conventionnelles. En effet, il y a actuellement une recherche très active autour de la possibilité d'utiliser de nouveaux matériaux précurseurs de charbons comme des déchets agricoles ou industriels, des vieux journaux, des noyaux d'olives, des pneus usés ou encore des bouteilles d'eaux en PET. L'idée est de recycler des coproduits/déchets provenant des activités humaines. Il a été montré, par exemple, que les charbons synthétisés à partir de pelures de fruits possèdent des capacités d'adsorption aussi intéressantes que celles obtenues à partir des CAC : 1 g de charbon permet d'adsorber 158 g de Cd et 131,56 g de Cr(VI) il a aussi été montré que le charbon produit à partir de boues d'épuration permet d'adsorber le mercure efficacement contenu dans une solution (175,4 g d'Hg par g de charbon). Des charbons obtenus à partir de sciures de bois, de papiers recyclés ou de pneus donnent également de très bonnes performances. Les mécanismes d'adsorption ne sont pas encore entièrement connus mais il semble, que comme dans le cas des charbons commerciaux, les

résultats en termes de capacité d'adsorption dépendent essentiellement de la texture du matériau.

2.2.2. Les précurseurs utilisés pour la préparation du charbon actif

Plusieurs matériaux, d'origine naturelle ou synthétique, peuvent être utilisés comme précurseurs pour la fabrication d'adsorbants. Les caractéristiques des charbons actifs diffèrent selon le précurseur et le mode de fabrication appliqué car les changements qui s'opèrent ne sont pas les mêmes d'un polymère à un autre. En général, le choix du précurseur repose sur divers critères dont [92-95] :

- la faible quantité en matières inorganiques ;
- la facilité d'activation (par exemple le coke calciné est difficile à activer contrairement au charbon de bois) ;
- la disponibilité et le faible prix de revient ;
- être bon marché et facilement disponible ;
- posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- présenter de fortes capacités d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants tout en ayant des cinétiques d'adsorption rapides ;
- présenter des sélectivités importantes ;
- être facilement régénérable si besoin ;

Il n'existe pas de matériau « idéal » capable de répondre parfaitement à toutes ses caractéristiques [94]. De plus, si on se place uniquement d'un point de vue des propriétés de décontamination d'un matériau donné, les performances peuvent fortement varier d'un matériau à un autre.

Les précurseurs d'origine synthétique les plus couramment utilisés sont le bitume, le Polyéthylène téréphtalate (PET), des déchets de voitures, le coke, etc.

En 1997, Ottawa et al [97] ont étudié l'influence de l'activation chimique avec le KOH sur le développement de la surface spécifique d'un charbon préparé à base de coke puis ils ont testé sa capacité d'adsorption pour certains composés chimiques tels que le 2-méthylisobornéol, l'herbicide C_2H_{12} , C_1N_5 , le Trichloroéthane et le chloroforme ($CHCl_3$).

Ils ont constaté que le charbon obtenu présente une très grande surface ($3000 \text{ m}^2/\text{g}$) et une grande capacité d'adsorption pour ces composés. De même, Podkoscielny et al [98] ont préparé un charbon à base de bitume par activation physique et ils ont utilisé ce dernier pour l'adsorption du phénol. Alors que Lorenc-Grabowska et al [99] ont activé chimiquement le bitume par différents oxydants. Ils ont ensuite utilisé ce charbon pour l'étude de la cinétique d'adsorption d'un colorant (Rouge de Congo).

Les précurseurs d'origine naturelle peuvent être subdivisés en deux classes : les végétaux durs (tels que les grignons d'olives, le marc du café, les coques de noix de coco, les coquilles d'amandes, etc.) nettement cellulosique et les végétaux mous (la pulpe de pomme, la pulpe d'amassine, etc.) hémicellulosique.

2.2.3. Fabrication des charbons actifs

La fabrication des charbons actifs peut se faire de deux façons ; soit par activation physique où l'étape de carbonisation précède celle de l'activation ou par activation chimique où la carbonisation et l'activation se font simultanément. Le mode de préparation classique des charbons actifs est représenté sur la **Figure II.4**.

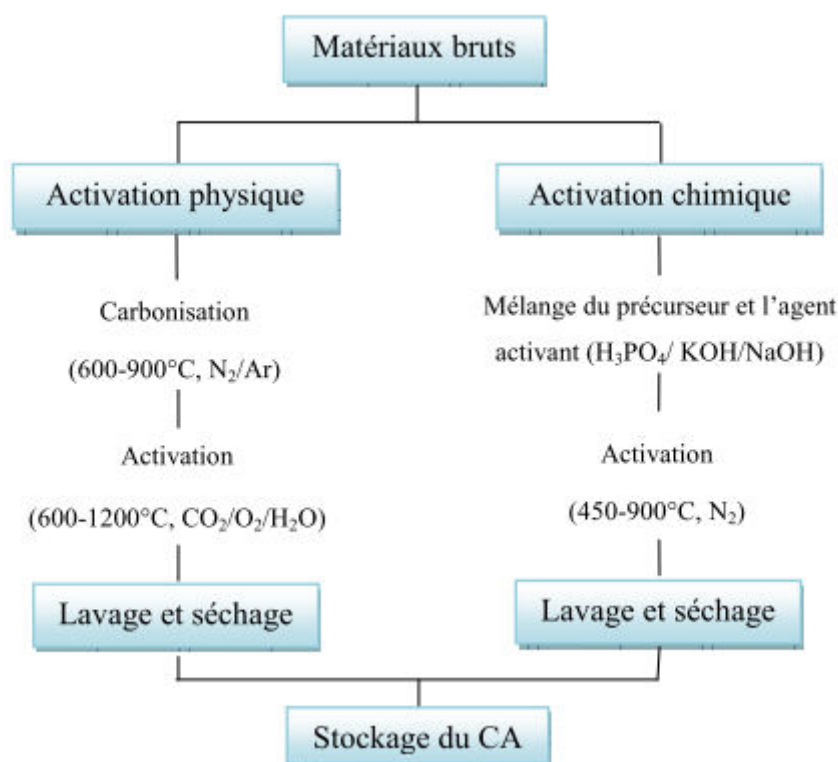


Figure II.4 : diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif

✓ **La carbonisation (ou pyrolyse)** est un procédé thermique dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte tel que l'azote et l'argon [100]. Cette étape qui augmente la teneur en carbone du précurseur sert à éliminer, par pyrolyse, les espèces autres que le carbone notamment l'hydrogène, l'oxygène et les traces de soufre ou d'azote sous forme de produits volatils. Le procédé s'effectue sous un courant continu de gaz inerte à une température allant de la température ambiante à 1000°C. Pour des températures supérieures à 1300°C, le produit obtenu est quasiment pur en carbone (**Figure II.5**). Au cours de cette étape, plusieurs réactions sont observées au niveau du précurseur :

- Une réaction de déshydratation intramoléculaire pour des températures inférieures à 260°C; avec formation de fonctions carbonyles et de liaisons insaturées.
- Une réaction de dépolymérisation du précurseur pour des températures comprises entre 240°C et 300°C. Il se produit alors des réactions de coupures de chaîne polymérique avec formation de composés volatils tels que le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone.
- Une réaction d'aromatisation de type Diels-Alder pour des températures supérieures à 400°C. Cette étape permet d'aboutir aux couches de type graphitique avec formation de la structure poreuse qui se développe lors de l'activation.

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphènes. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (**Figure II.5**). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (**Figure II.6**).

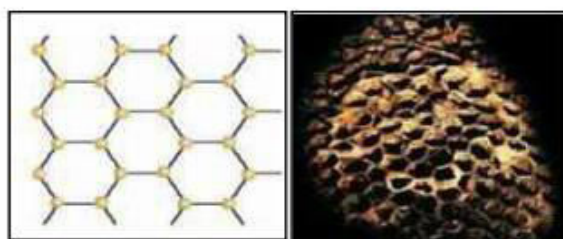


Figure II.5. Une feuille de graphène.

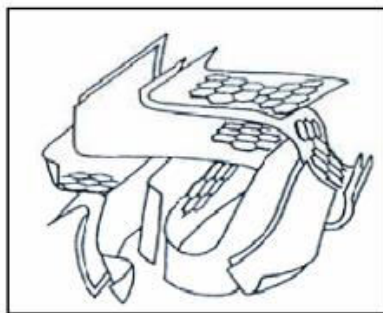


Figure II.6 Représentation schématique des microstructures du charbon actif

La caractérisation des propriétés de surface est indispensable pour comprendre l'adsorption des molécules ou ions en solution aqueuse par des carbones activés. Le caractère acide ou basique de la surface d'un carbone activé peut être étudié par une variété de techniques : méthode de Boehm [101], pH de charge nulle, IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier), XPS (spectroscopie de photoélectron X) et distribution des pKa.

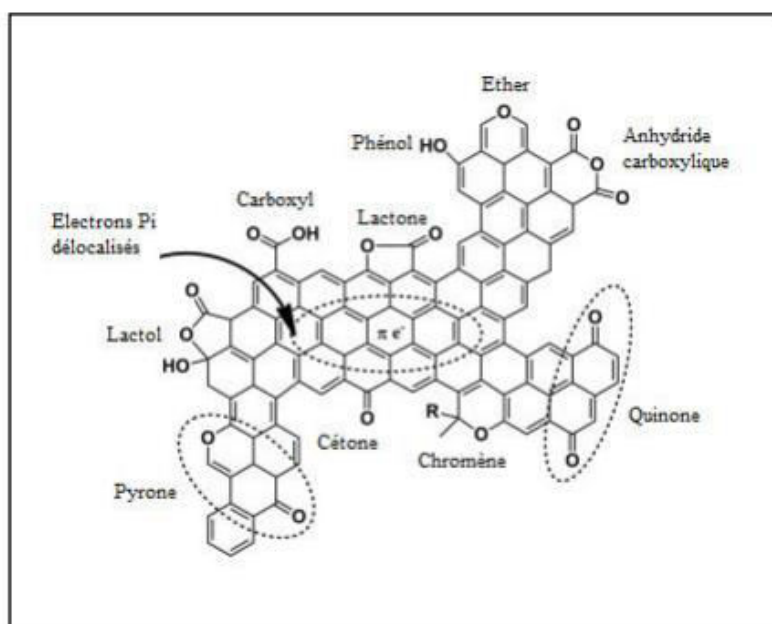


Figure II.7. Fonctionnalités de surface d'un carbone activé.

Toutefois, le produit obtenu ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire qui sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant son volume poreux en élargissant le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores [100, 102] par élimination sélective d'atomes de carbone, ce qui permet ainsi d'accéder à la structure interne du charbon. Il existe deux modes d'activation : l'activation physique et l'activation chimique.

- ✓ **Activation physique :** Elle consiste en une activation poussée avec un agent oxydant gazeux tel que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou un mélange des deux à haute température (750-1000°C). En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon obtenu peut changer, par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [103, 104]. A basse température, la cinétique d'oxydation est lente et l'activation conduit à une distribution homogène des tailles des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité. En conclusion, cette étape conduit à l'ouverture des pores et à une très grande surface spécifique.
- ✓ **Activation chimique :** Contrairement à l'activation physique, la carbonisation et l'activation peuvent être effectuées simultanément. L'activation chimique [102] consiste à imprégner le précurseur par des agents oxydants tels que : ZnCl_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH, etc. Ensuite le calciné à une température comprise entre 400 et 600°C. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation (masse de l'oxydant /masse du précurseur). Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [105,106].
- ✓ **L'oxydation [100] :** Une étape d'oxydation peut avoir lieu après celle de l'activation ; elle conduit à une modification de la porosité et des fonctions de surface du charbon actif. Elle peut se faire soit par des agents oxydants liquides (eau oxygénée, acide nitrique ou peroxydisulfate d'ammonium) ou gazeux (air, vapeur d'eau ou dioxyde de carbone). Ce traitement permet d'introduire des fonctions acides de surface (acide carboxylique, quinone, lactone ou hydroxyphénol), mais aussi des fonctions basiques ou neutres et même de modifier la structure poreuse du charbon tout en retenant sa microporosité. En général, les procédés d'oxydation permettent d'augmenter le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique, ce qui décroît la basicité à la surface du charbon.
- ✓ **Régénération du charbon actif :** Comme la saturation de la surface d'un charbon actif par adsorption d'un soluté raccourcit sa durée d'utilisation, il est possible alors soit de le remplacer ou de le traiter par un procédé de régénération, pour lui redonner tout ou une partie de sa capacité d'adsorption. La régénération constitue une partie

importante des coûts d'exploitation des procédés d'épuration par charbon actif. Pour cela plusieurs procédés de régénération sont proposés dans la littérature les plus important sont :

- **Régénération thermique :** Ce processus s'effectue en deux étapes consécutives, à savoir la carbonisation puis l'activation. Le charbon ainsi régénéré présente des propriétés légèrement différentes de celles du charbon neuf et la taille des grains, la microporosité et la densité apparente subissent une légère diminution tandis que la teneur en cendres augmente. Ce type de régénération demeure le procédé le plus couramment utilisé. La régénération thermique, est certainement le procédé qui donne un charbon de bonne qualité, consomme néanmoins beaucoup d'énergie c'est pourquoi, d'autres procédés plus économiques ont été développés.
- **Régénération électrochimique :** C'est une technique qui consiste à éliminer les substances polluantes ayant saturé le charbon actif par électrolyse à potentiel ou à courant imposé en présence d'un électrolyte approprié. Les paramètres qui contrôlent le bon fonctionnement de ce procédé sont la nature de l'électrolyte, le pH, l'amplitude et la durée d'application du courant ou du potentiel.
- **Régénération chimique :** L'efficacité de ce traitement, basé sur l'emploi d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée, est liée au choix du réactif d'extraction. Les solvants organiques utilisés sont l'acétone, l'éthanol, le méthanol, l'acide formique et le dichlorométhane. On peut aussi citer des oxydants tels que le chlore, le permanganate de potassium et l'eau oxygénée.
- **Régénération biologique :** La régénération biologique ou bio-régénération utilise des bactéries pour éliminer les substances polluantes biodégradables adsorbées à la surface du charbon actif. Après destruction des polluants, le charbon actif est lavé avant sa réutilisation. Les avantages que présente cette régénération sont d'une part les économies d'énergie réalisées et d'autre part les faibles pertes de masse de charbon.

Partie expérimentale

Introduction

Cette étude est consacrée à l'évaluation de l'efficacité des matériaux synthétisés à partir de déchets agricoles dans l'élimination des colorants et des métaux lourds à partir de solutions aqueuses. Nous nous sommes ainsi intéressés dans le présent travail à développer un bioadsorbant potentiel à l'adsorption du bleu de méthylène et du chrome en utilisant comme matériaux précurseurs les déchets des téguments de cacahouètes qui sont rejetés dans l'environnement. La conversion de ces téguments en bioadsorbant constitue ainsi un moyen de valorisation de déchets et d'assainissement de l'environnement.

L'évaluation du potentiel adsorbant des bioadsorbant valorisés dans cette étude a été faite en utilisant des solutions modèles du bleu de méthylène (BM) et du chrome comme métal lourd.

Ce chapitre a pour but de présenter les différents matériaux adsorbants synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons, nous avons utilisé les techniques suivantes : la Diffraction des Rayons X(DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et Microscope Electronique à Balayage (MEB). Nous avons également déterminé quelques propriétés physico-chimiques tels que : Le taux d'humidité, le taux de cendre et les points isoélectriques.

Au cours de ces travaux nous avons également étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption à savoir : le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution et la dose d'adsorbant ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption. Enfin nous avons testé la capacité du bio-adsorbant dans le cas des effluents réels de la tannerie Mitidja de ROUIBA.

Présentation du lieu de stage

Présentation de la division Technologies et Développement

1. Historique

Depuis sa création en 1973, la direction du laboratoire des hydrocarbures a vécu plusieurs phases : elle a d'abord bénéficié du patrimoine humain et matériel des laboratoires de la division hydrocarbures installés à HYDRA et assurant déjà un soutien scientifique dans le domaine de recherche et de l'exploitation des hydrocarbures.

En 1975 le laboratoire central des hydrocarbures a été transféré à BOUMERDES par la décision n° A-001 (R7) et ses efforts ont portés sur l'installation et la mise en service des équipements ce qui a permis à la plupart des laboratoires d'être opérationnels en 1976-1977.

En 2009 la nomination du CRD a subi un changement radical, l'élément de plus important de cette nouvelle organisation de l'ex CRD fut l'implication de la coordination laboratoires HMD implantée à Hassi-Massoud qui dirige pour sa part la cothèque centrale.

2. Organigramme de la DTD

La DTD comprend quatre (04) Directions Opérationnelles, Trois (03) Directions et (03) départements fonctionnels (Figure I-4), Hormis la Direction Laboratoires et Cartothèque Centrale qui se trouve à Hassi Massoud, les autres structures de DTD sont basées à Boumerdes.

La DTD est structurée en :

- ✓ Quatre (04) Directions opérationnelles :
 - Gisement.
 - Géologie
 - Assistance aux unités industrielles.
 - Laboratoires et cartothèque Centrale HMD.
- ✓ Trois (03) Directions et (03) Départements fonctionnels :
 - Direction Gestion du personnel et Moyens.
 - Direction Recherche.
 - Direction Finances et Juridique.
 - Département Technologies de l'information.
 - Département QHSE.
 - Département Technique.

3. Missions de la Division Technologique et Développement

- ✓ La réalisation des études et des synthèses de laboratoire et/ou de terrain sur la base des aspects de sédimentologie, de stratigraphie et de géochimie nécessaire au choix, à l'évaluation et au développement des zones à potentiel pétrolier.
- ✓ La réalisation des études de géologie de réservoir et la participation à l'optimisation des schémas de développement des gisements d'hydrocarbures et à l'amélioration de leur récupération.
- ✓ La contribution à la définition des axes d'exploration en vue de la reconnaissance et de la quantification du potentiel en hydrocarbures et méthodes géophysiques notamment sismique.
- ✓ L'introduction de nouvelles techniques et méthodes d'analyse et d'interprétation.
- ✓ La promotion et le développement de l'expertise sur des problématiques précises en collaboration avec les institutions scientifiques nationales et internationales.
- ✓ La participation à la réalisation d'études intégrées en collaboration avec les sociétés spécialisées et les associés.

4. La Direction Assistance aux unités Industrielles

Cette direction a pour missions d'assister, à travers les travaux d'analyse et d'études, les structures de l'entreprise pour la maîtrise de l'exploitation, de la maintenance et du fonctionnement des unités industrielles.

Elle compte trois Départements : traitement et contrôle des fluides, Corrosion et Environnement.

Outre les prestations d'analyses relatives au suivi et contrôle de performance des stations d'épuration, contrôle des déchets industriels,... le savoir faire acquis et développé par ces laboratoires permet :

- La réalisation des études de potabilité des eaux et de comptabilité des eaux dans les conditions de surface et d'exploitation.
- L'évaluation au laboratoire de la conformité des produits de traitement et de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts et des émulsifiants destinés au traitement des eaux et des hydrocarbures.
- La réalisation des études d'impact sur l'environnement et audits environnementaux.
- Etudes et analyses en matière de protection anticorrosion des installations de surfaces et de fond (utilisation des inhibiteurs et biocides).

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des matériaux

3.1. Introduction

Le présent chapitre a pour objectif de décrire les principales techniques expérimentales utilisées au cours de notre étude. Pour cela, nous donnerons tout d'abord un aperçu sur la préparation des charbons actifs à partir des arachides ainsi que la préparation des solutions aqueuses des polluants testés à savoir le chrome et le bleu de méthylène et les différents réactifs utilisés ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des eaux utilisées : demande chimique en oxygène(DCO) , demande biologique en oxygène(DBO₅), les matières en suspensions (MES), la turbidité, la conductivité et le pH de solution Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce travail. Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé les techniques suivantes : La Diffraction des Rayons X (DRX), fluorescence X (FX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), Microscope Electronique à Balayage (MEB) et La granulométrie laser. Pour la caractérisation physico-chimique : Les taux d'humidité, les taux de cendre, le pH et les points isoélectriques et les masse volumique apparentes ont été également déterminés.

Nous allons décrire aussi les méthodes de dosage adoptées et le mode opératoire des essais d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche pour les masters à la faculté des sciences de l'université de Boumerdès.

3.2. Préparation de charbons actifs

En littérature, ils existent plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique. La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études [106]. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique [107]. La démarche globale suivie est présentée dans l'organigramme ci-dessous :

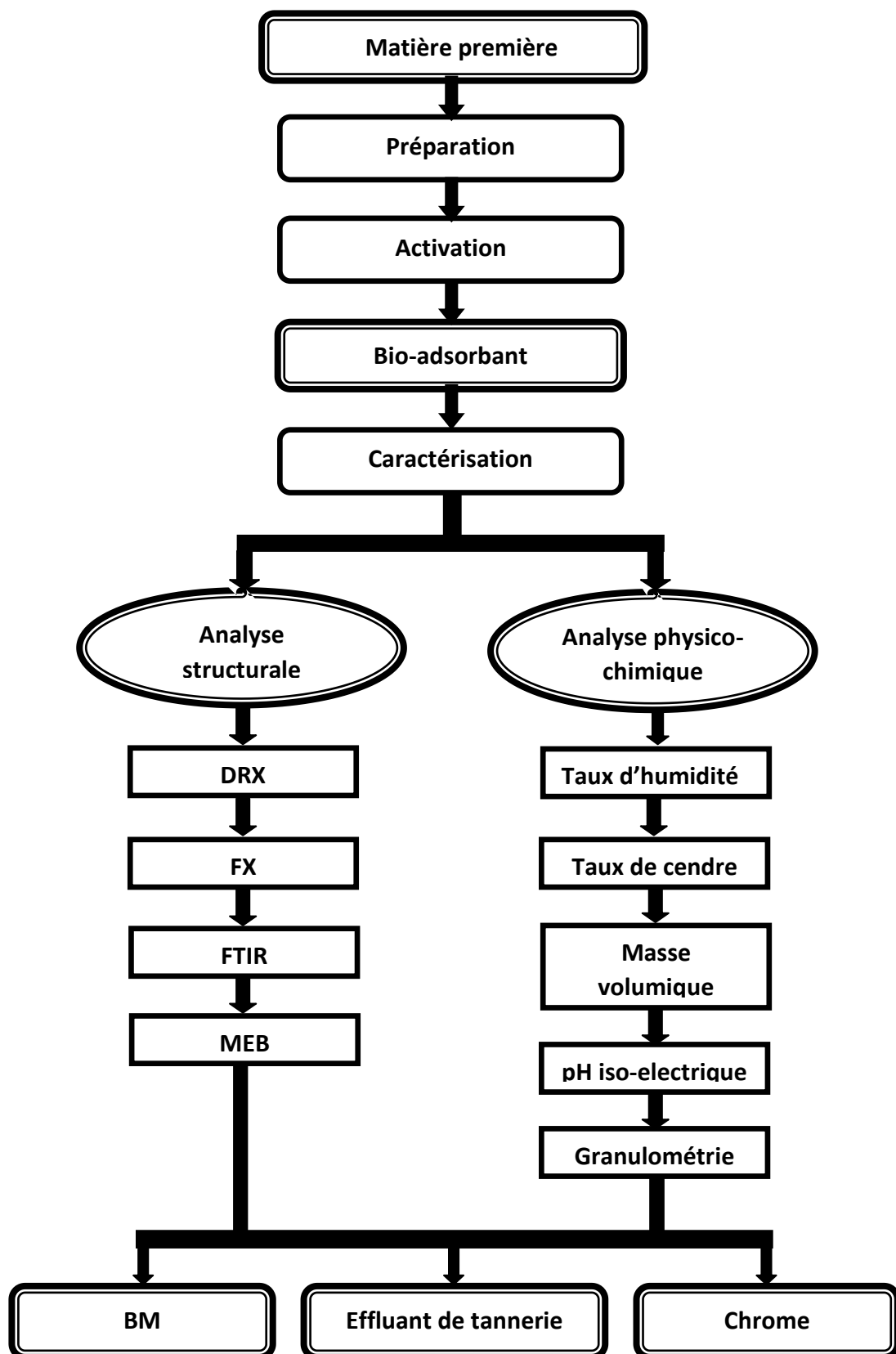


Figure III.1 Démarche globale du travail

3.2.1. Matière première :

Les matériaux bruts issus de l'agriculture que nous avons testés est un matériau peu conventionnel le tégument de la graine de cacahuète, c'est-à-dire la couche sèche rouge à rose qui recouvre la graine de cacahuète. La production des arachides en Algérie a pris une grande importance ces dernières années. La culture de l'arachide (ou cacahuète), une plante de la famille des fabacées entrant, notamment, dans la fabrication d'une huile de table, se pratique, dans la wilaya d'El Tarf, près des localités de Souarekh, d'Ain Laâssel, de Berrihane, El-Oued et Ghardaïa.



Figure III.2 : Les arachides

3.2.2. Préparation de la matière première :

Les téguments de cacahuète ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés (la poussière et des substances hydrosolubles) jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire. Ils ont été séchés pendant 3 heures à une température de 60 °C dans une étuve. En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des bioadsorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire [108]. Ensuite les téguments ont été broyés et tamisés pour obtenir une poudre de grains de petite taille avec une perte de poids d'environ 15-20%, pour obtenir une granulométrie finale entre 1.00 et 2.00mm avant de subir une activation.

3.2.3. Activations chimiques :

Plusieurs auteurs ont reportés l'activation chimique du charbon actif par l'acide sulfurique [109- 115]. Les échantillons ont été activés par une solution aqueuse de H_2SO_4 (1N) à différentes proportions, soit par une imprégnation à l'air libre de 24-48 h, ou par une imprégnation sous reflux pendant 4h à température 180°C. Une fois nettoyé et lavé, on laisse

le matériau sécher sur une planche à température ambiante pendant 24 heures. On obtient d'un matériau sec, d'une couleur marron clair homogène. Le tableau suivant récapitule les méthodes de préparation des échantillons synthétisés.

Tableau III.2 : les différentes méthodes d'activation des quatre charbons.

Échantillon	Rapport acide/adsorbant	Méthode d'imprégnation	Temps d'imprégnations
2AC	2g/1g	Chauffage a reflux	4h
4 AC	4g/1g	Chauffage a reflux	6h
Bio-ad S	4g/1g	Air libre	24h
Bio-ad N	4g/1g	Air libre	48h

3.2.4. Carbonisation

Le produit est ensuite mis dans le même four à calcination (type **Stuart BIBBY**), sous flux d'azote jusqu'à 300 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et maintenu à cette température pendant différents temps (voir tableau III.3). Le produit obtenu est lavé avec l'eau distillée chaude jusqu'à le pH de surnageant devient 6.5 à 7, le produit est ensuite séché dans une étuve (type **BINDER**) à température de 105 °C pendant 24 h30.

Tableau III.3 : les différentes méthodes de carbonisation des quatre charbons.

Echantillon	Temps de carbonisation	Température de carbonisation (C°)
2AC	30min	300
4 AC	1h30	300
Bio-ad S	2h30	300
Bio-ad N	Pas de carbonisation	Pas de carbonisation

3.3. Caractérisation des adsorbants

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de

caractérisation nous permet d'interpréter les phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon utilisé.

3.3.1. Analyse physico-chimiques des charbons bruts et activés

- **La teneur en humidité**

C'est le rapport, exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans l'adsorbant, au poids du même matériau sec. On pèse 5g d'adsorbant qu'on introduit dans un creuset en céramique, soit (m_1) la masse d'adsorbant mis dans le creuset. On place ensuite l'échantillon dans une étuve (ou four) à 105° C jusqu'à un poids stable. On pèse de nouveau l'échantillon, soit (m_2) la masse d'adsorbant sans le creuset (creuset préalablement pesé). Le taux d'humidité est donné par la relation :

$$H = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100$$

- **Taux de cendres**

Il permet de connaître la part de matière minérale qui entre dans la composition de l'adsorbant. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature [116]. On pèse un gramme d'adsorbant sec et on l'introduit dans un creuset à calcination, soit (p_1) le poids d'adsorbant mis dans le creuset. On place ensuite le creuset dans un four à 600°C pendant 45 min. Après refroidissement, on pèse à nouveau le creuset, soit (p_2) le poids des cendres dans le creuset. On exprime le taux de cendres par l'équation :

$$\%C = (p_2/p_1) \times 100$$

- **Masse volumique apparente**

Pour mesurer la densité apparente, on introduit une quantité d'adsorbant dans un pycnomètre, de volume $V=50\text{ml}$, on pèse le pycnomètre vide (m_0) puis avec l'adsorbant (m_1). On exprime la Masse volumique apparente par l'équation :

$$\rho_{app} = (m_1 - m_0)/V$$

ρ_{app} : masse volumique apparente (g/cm^3)

m_0 : masse à vide (g)

m_1 : masse avec l'adsorbant (g)

- **Mesure du pH**

Le pH est une notion qui permet de façon commode et précise de désigner le caractère acide, basique ou neutre d'une solution. Dans un ballon muni à un réfrigérant, on met une masse d'adsorbant (2 g), à laquelle on ajoute de l'eau distillée. On procède ensuite à un chauffage à reflux pendant 30min puis au refroidissement. Le pH de la suspension est mesuré à l'aide d'un pH mètre.



Figure III.3 : Appareil de mesure du pH

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 des adsorbants est nulle [117].

Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH pzc est de placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 50 mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ où $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique. La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH pzc et le pH pzc dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le pH pzc est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels [118,119].

Les résultats d'analyses d'humidités, des taux de cendre et pH des matériaux bruts et des charbons actifs étudiés sont indiqués dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : caractéristiques physico-chimique de l'adsorbant S

Type d'adsorbant	pH	Taux de cendre(%)	Taux d'humidité(%)	Masse volumique apparente (g/cm ³)
2AC	6.53	99.97	16.49	1.0138
4AC	5.25		16.25	1.0692
S	6.87		17.13	1.0102
N	5.60		29.03	1.0851

A partir de résultats du tableau III.4 on remarque que les taux de cendre des matériaux bruts et des charbons actifs préparés représentent une faible teneur en matière minérale (cendre) un faible taux de cendre indique un bon adsorbant. Ils présentent également un faible taux de l'humidité, ce constat met en évidence une faible conservation en teneur en eau par les charbons actifs. Les taux de cendre sont 0.03 % pour les mêmes matériaux.

Pour les matériaux synthétisés et imprégnés dans l'acide sulfurique les pH pzc ont été très proches aux alentours de 6,5.

- **Analyse par granulométrie laser**

La granulométrie laser, permet la mesure de tailles des particules ou plus exactement de leurs rayons compris entre 0,05 et 900 µm, ce qui est bien plus précis qu'avec la technique par tamis. Elle convient donc particulièrement aux suspensions de polymères, à tout type de poudre (minérale ou non).

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un granulomètre à Laser de type LA 950 (Figure III.4) qui est un kit composé des éléments suivants :

- Un analyseur, comprenant principalement un générateur de source laser, deux possibilités d'analyses (voie humide et voie sèche), une façade de convergence de lumière, 87 détecteurs (capteurs) et une carte électronique d'interface.
- Deux échantillonneurs (voie humide et voie sèche) ; La voie liquide avec une gamme granulométrique de 0.01 microns jusqu'à 3000 microns et la voie sèche avec une gamme granulométrique de 0.1 microns jusqu'à 3000 microns
- Un logiciel de calcul de conception OPEXCEL.



Figure III.4 : Granulomètre a laser de type LA 950.

- **Méthodologie**

Les statistiques de la distribution sont calculées d'après les résultats, en utilisant les dérivés $D[m,n]$: $D(v,0.1)$, $D(v,0.5)$ et $D(v,0.9)$ sont des mesures standards de percentiles de l'analyse.

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

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

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

Le span : est la mesure de la largeur de la distribution, plus cette valeur est faible plus la distribution est étroite. La largeur se calcule par la formule suivante :

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

Les résultats de l'analyse par granulométrie laser sont présentés sur la figure III.5 (a, b, c et d) et le tableau III.5. Les graphes représentés dans la figure III.5 se présentent en échelle logarithmique. L'abscisse(X) indique le diamètre des grains en μm et l'ordonnée (Y) avec deux échelles, dont l'échelle de gauche est relative aux pourcentages (%) des fractions lues

sur la courbe de fréquence (forme de cloche); l'échelle de droite, indique le pourcentage (%) cumulé de la courbe cumulative (forme de «S»).

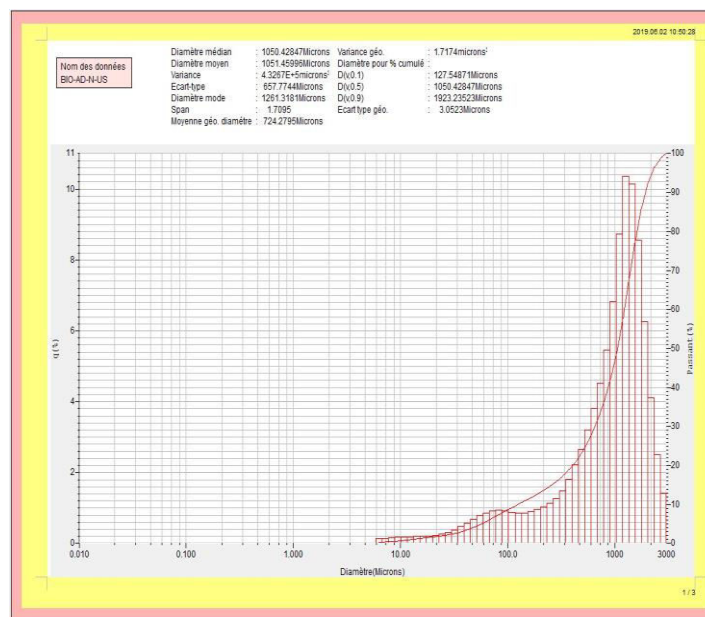
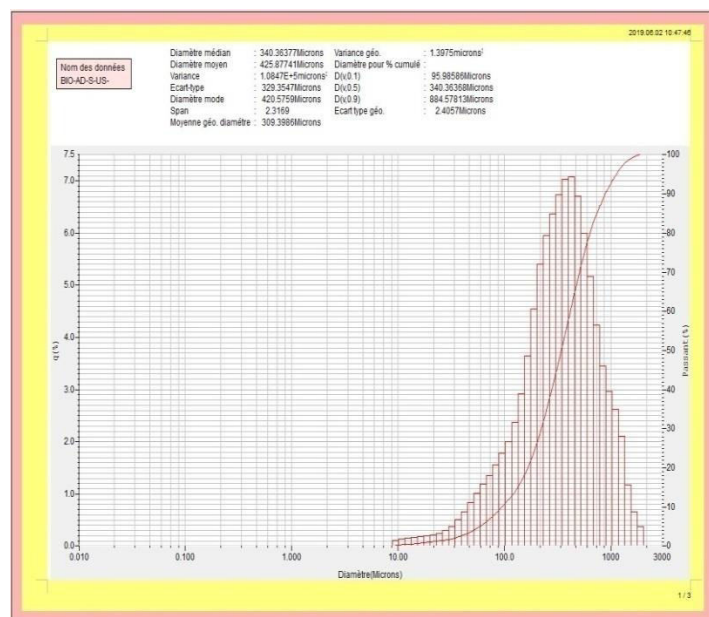
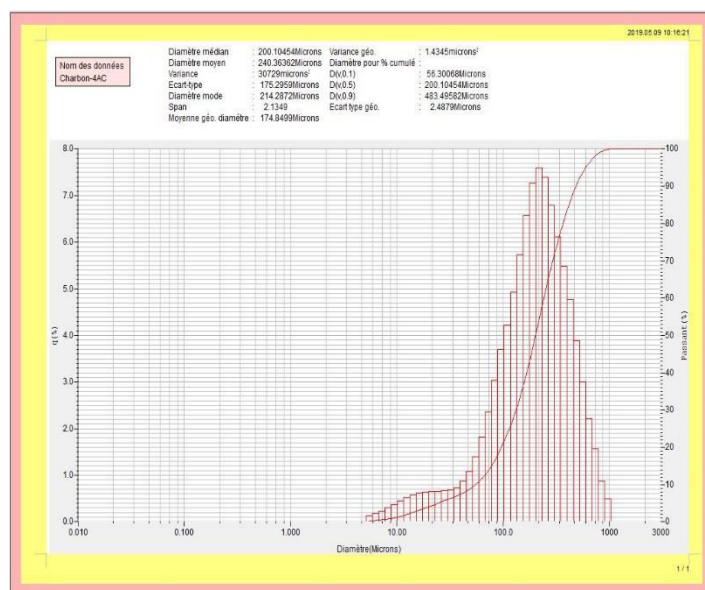
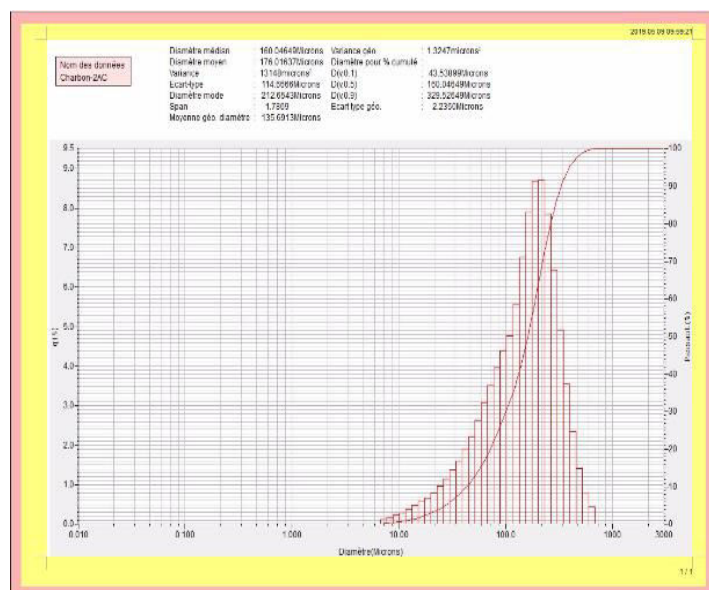


Figure III.5 : Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'adsorbant : a) 2AC, b) 4AC, c) S et d) N

Tableau III.5 : Résultats de mesure granulométrique à laser des matériaux synthétisés

Les résultats de test de granulométrie révèlent que :

Matériaux synthétisés	Taille minimale (µm)	Taille médiane (µm)	Taille maximale (µm)
Adsorbant 2 AC	7.69	160.04	678.50
Adsorbant 4 AC	5.86	200.10	1019.51
Adsorbant S	10.09	340.36	2009.68
Adsorbant N	6.72	1050.42	3000

III.2. 2. Analyse structurales des charbons bruts et activés

- Analyse I R T F

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant [120]. L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire d'analyses spectrales de FS à l'université de Boumerdes, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR Nicolet 560 en utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm^{-1} .



Figure III.6: Spectrophotomètre infrarouge

L'analyse par spectromètre infrarouge dont le domaine de fréquences étudié est compris entre 4000 et 800 cm^{-1} , l'examen de ce spectre fait apparaître des bandes qui sont présentées sur la figure et le tableau suivant :

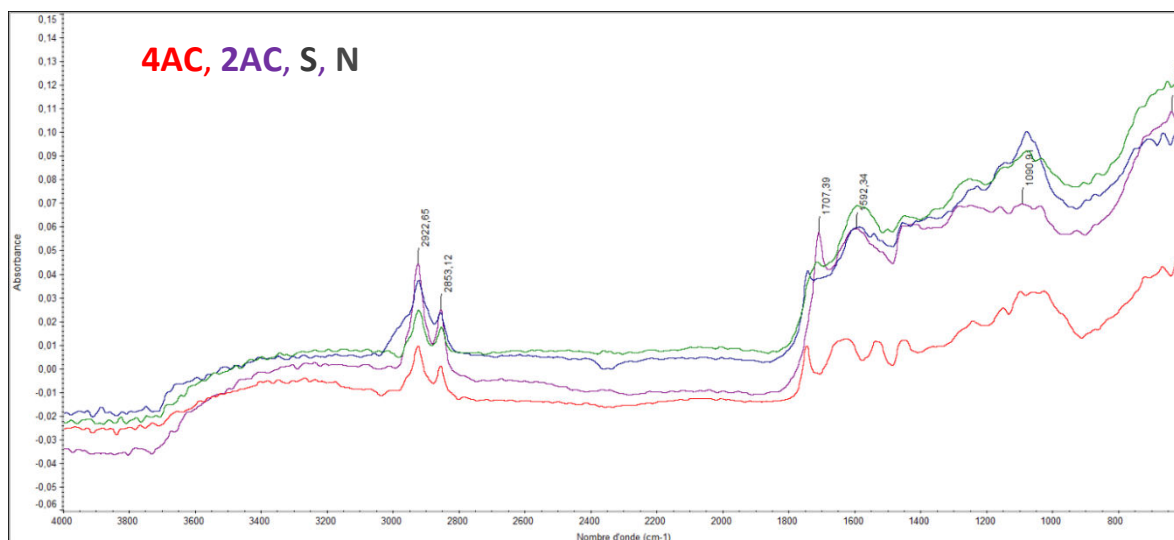


Figure III.7 : Spectromètre infrarouge

Tableau III.6 : Fonction et nombre d'onde IR

Longueur d'onde (cm^{-1})	Fonction
1090.91	Elongation C-O
1592.34	Elongation C-O
1707.39	Elongation C=O
2853.12	Elongation C-H
2922.65	Elongation O-H

L'apparition du renflement à 3200-3400 cm^{-1} correspond à la liaison O-H liés, par contre les O-H libres n'apparaissent pas due au séchage de la matière première.

- **Analyse par fluorescence X**

Quatre essais ont été réalisés au niveau du CRD, sur un spectromètre de fluorescence X de marque Bruker-Axs type. S8 TIGER. Anode en rhodium. L'échantillon naturel pressé est utilisé pour l'analyse des éléments majeurs et traces. La pastille obtenue est soumise à une source de rayonnement X primaire. Il s'ensuit une excitation des atomes qui vont émettre un rayonnement X secondaire de fluorescence caractéristique de la composition chimique de l'échantillon à analyser. La concentration d'un échantillon inconnu est déterminée par des courbes d'étalonnage qui sont tracées pour chaque élément après avoir fixé tous les paramètres de mesure (kV-mA, cristal analyseur, collimateur, la longueur d'onde d'émission,

le temps de mesure et le détecteur). La perte au feu (PAF) est obtenue par calcination de l'échantillon dans un four à 1050°C pendant deux heures, elle exprime la fraction volatile de l'échantillon (humidité, CO₂, matière organique etc.). Logiciel pour le traitement des données : **Spectra plus**.

L'analyse de notre échantillon par rayonnement de fluorescence X (RFX) a montré que notre adsorbant est à base de carbone suivie d'un taux important en oxygène et la silice. Cependant, les autres éléments sont à l'état de trace. Les pourcentages de ces éléments sont illustrés sur le tableau III.7.

Tableau III.7 : Composition chimique élémentaire exprimée en pourcentage massique (%) des deux échantillons de charbon 2AC et 4AC

	N°	1	2
	Désignation	2 AC	4AC
% éléments chimiques	Na ₂ O	0.02	0.04
	MgO	0.78	0.55
	Al ₂ O ₃	0.09	0.09
	SiO ₂	0.15	0.15
	P ₂ O ₆	0.40	1.33
	SO ₃	0.30	1.43
	K ₂ O	0.58	0.72
	CaO	0.64	0.56
	TiO ₂	0.0041	0.0037
	MnO	0.0024	0.0018
	Fe ₂ O ₃	0.02	0.02
	V ₂ O ₅	<0.001	<0.001
	Cr ₂ O ₃	<0.001	<0.001
	NiO	0.0025	0.0026
	CuO	0.0055	0.0059
	ZnO	0.0020	0.0026
	Rb ₂ O	<0.001	<0.001
	SrO	<0.001	<0.001
	ZrO ₂	<0.001	<0.001
	MoO ₃	<0.001	<0.001
	BaO	<0.001	<0.001
	PbO	<0.001	<0.001
	Nb ₂ O	<0.001	<0.001
	Br	<0.01	<0.01
	Cl	0.05	0.05
	PAF	97.00	96.10
	TOTAL	100.00	100.01

L'analyse par fluorescence des rayons X (FX) n'a pas pu être réalisée sur les deux autres échantillons du fait qu'ils ne peuvent pas être pressés, donc impossible à introduire dans l'appareil de peur de détériorer la chambre d'analyse.

- **Analyse par diffractométrie des rayons x (DRX)**

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. On analyse les échantillons par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [121] : $n\lambda = 2d\sin\theta$ (où λ =longueur d'onde en angströms, d = distance réticulaire en angströms et θ = angle de diffraction en degrés).

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

- **Conditions d'analyse**

Diffractomètre **PANalytical: EMPYREAN**, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV.

Logiciel pour l'acquisition des données : **DataCollector de PANalytical** .

Logiciel pour traitement des données : **HighScore Plus de PANalytical** .

Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å] : 1,5418.

Angle de départ [$^{\circ}2\theta$.] : 2,0000.

Angle final [$^{\circ}2\theta$.] : 70,0000.

Taille du pas [$^{\circ}2\theta$.] : 0,0131.

Temps du pas [s] : 122,145.

Les résultats de diffraction des rayons X des matériaux des différents charbons actifs synthétisés par l'activation avec H_2SO_4 sont représentés sur la Figure III.8. Le domaine observé de l'angle est compris entre 3.5 et 70 °.

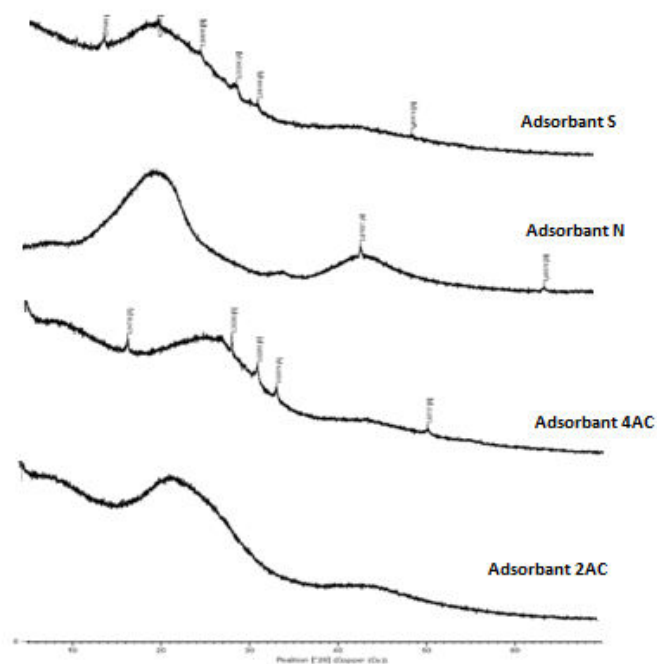


Figure III.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X de différents charbons actifs préparés.

La figure III.8 montre en générale une structure amorphe de tous les matériaux et une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 10° à 70° . Ces Diffractogramme ont montré des pics larges indiquant la présence d'une forme amorphe du carbone. L'absence des pics majeurs pourrait être due au manque de substances inorganiques dans le charbon actif [122,123].

Pour les matériaux désignés par 2AC, N et S, les diagrammes de diffraction présentent un pic à 22° qui est attribué à la présence de la cellulose native alors les échantillons 4AC présente un pic de diffraction à 25° attribué à la présence de carbone graphite. Le matériau N présente un pic de diffraction à 43° attribué à la présence de l'hémicellulose déshydratée [124]. D'autre part nous constatons qu'après activation des matériaux bruts, le pic principal se déplace de 22° à 25° et l'apparition d'un pic à 43° et 48° , qui montre que le processus d'activation a été bien réalisé. Les échantillons 4AC, N et S présentent quelques pics qui peuvent être provoqués par l'utilisation de l'acide sulfurique concentré lors de l'activation chimique ou par la chaleur pendant l'activation thermique.

- **Morphologie des adsorbants**

Le balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons permet d'enregistrer une suite de valeurs et de reconstruire, point par point la cartographie de l'effet mesuré à la surface de

l'échantillon. Pour pouvoir observer la morphologie des matériaux synthétisés en MEB, nous les avons disposées sur un papier double-face graphitique, lui-même collé sur un plot en cuivre, afin d'améliorer la conductivité de l'ensemble et s'affranchir des phénomènes de charge. Les images ont été obtenues avec un appareil *Quanta 650* basé sur une colonne *GEMINI® FESEM* avec un booster de faisceau (*Nano Technology Systems Division, Carl Zeiss NTS GmbH, Germany*) et un canon de tungstène, en appliquant un potentiel d'accélération.



Figure III.9 : Microscope Electronique à Balayage (Quanta 650)

- **Conditions d'analyse**

- voltage utilisé **HV 10.00KV.**
- zoom **mag 20.000×**.
- Everhart Thornley Detector, il utilise les électrons secondaires en mode high vacuum **detETD.**
- Large Field Detector, il utilise les électrons secondaires en mode low vacuum **Det LFD.**
- backscattered électron (électron rétrodiffusé) **Det BSED.**
- work distance (la distance entre la source des électrons et l'échantillon) **WD 9.2mm.**
- diamètre du faisceau d'électron **Spot 4.0.**
- Horizontal fieldwidth (largeur du champ horizontal) la taille de l'image complète **HFW 49.7μm.**

Les images MEB présentées dans la figure III.10 montrent une morphologie très poreuse de la matière traitée avec des pores de différentes tailles et formes.

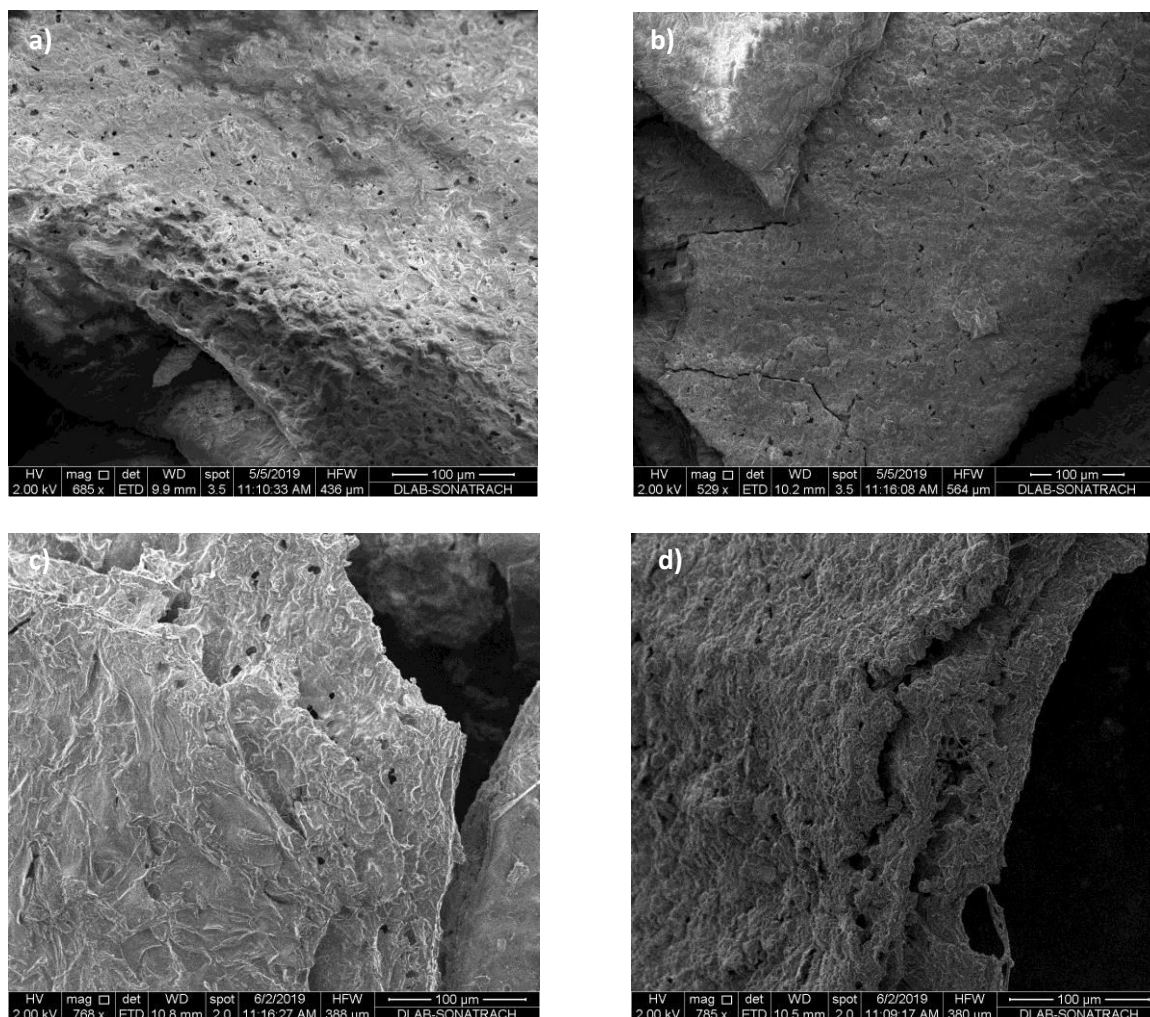


Figure III.10 : Structure des quatre adsorbants par MEB :a) 2AC, b) 4AC, c) S, d) N

Les images révèlent aussi que les surfaces extérieures sont pleines de cavités qui suggèrent que les supports présentent une grande surface spécifique. Cette morphologie est déjà observée pour d'autres déchets agricoles traités avec de l'acide sulfurique [125].

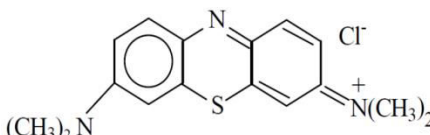
Partie A-III : Application des matériaux synthétisés dans l'élimination des eaux polluées par des colorants organiques

Dans cette partie, nous étudierons l'efficacité des charbons actifs synthétisés à base des résidus de l'agriculture pour épurer des solutions aqueuses contenant des colorants (bleu de méthylène 'BM'). Nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution et la masse d'adsorbant. Après, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des colorants. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés.

Caractéristiques de colorant (Bleu de méthylène)

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants communs des effluents colorés [126]. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [126, 127].

Tableau III.8 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

Caractéristique	Résultats
Structure	
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire	319.85g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Elevée
λ _{max} (nm)	664
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible

Le spectre d'absorption en UV-visible (**Figure III.11**) du BM a été obtenu par un balayage spectral, entre 450 et 800 nm, d'une solution de colorant à 10 mg.L^{-1} . Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM (664nm)

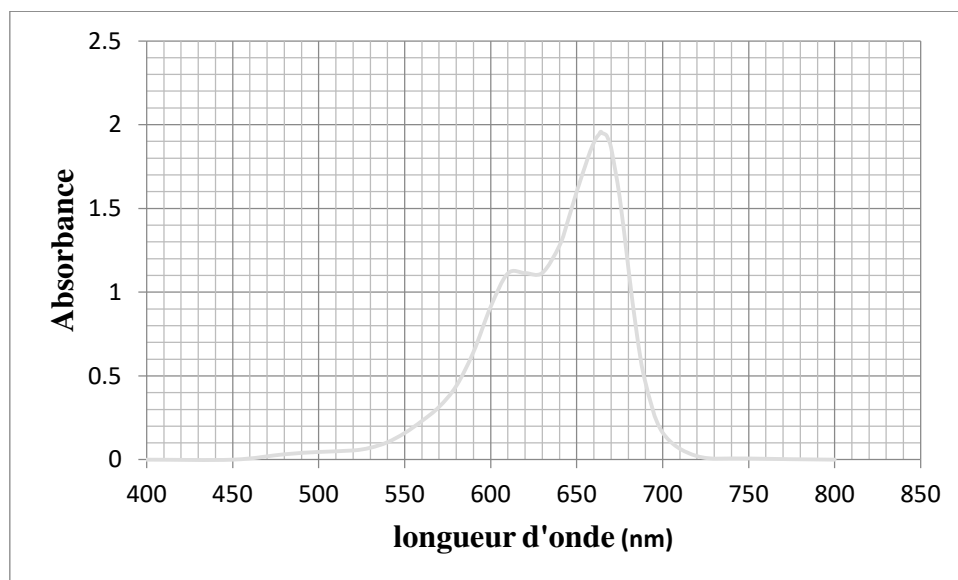


Figure III.11 : Spectre du bleu de Méthylène (10mg/l)

Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Les solutions aqueuses du bleu de méthylène étudié, ont été préparées par dissolution respective du colorant dans de l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 11 mg/l , à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées ($1, 3, 4, 6, 9$ et 10 mg/l). Ces dernières sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde 664 nm .

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage, représentant la densité optique (ou absorbance) en fonction de la concentration.

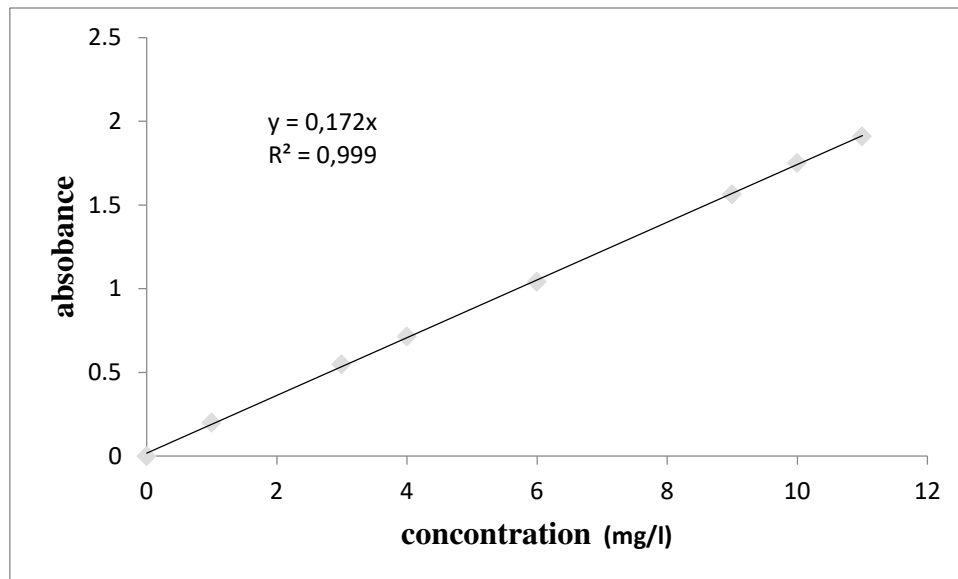


Figure III.12 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

- **Préparation des solutions de colorant BM**

Une solution mère du BM avec une concentration de 10 mg/l a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de BM avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène, a été étudiée sur les matériaux.

III.A.1. Essais d'adsorption de la solution BM sur les matériaux adsorbants

Nous avons effectué quatre essais, ils sont réalisés à température ambiante dans des béchers, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) d'une masse fixe de 2g d'adsorbant dans un volume de 15 ml de la solution de BM à 350 tr/min pendant 2h. La concentration de la solution de BM était d'environ 10 mg/l.

Les échantillons sont ensuite séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de 0.45 µm de diamètre pour l'analyse de la concentration du colorant qui est effectuée par spectrophotométrie UV-Visible.

La quantité du colorant adsorbé par le poids sec d'adsorbant est calculée comme suit :

$$Q_t = (C_i - C_t) \times V / M$$

Où :

V : est le volume de la solution en (L).

C_i et C_t : sont respectivement, la concentration du métal à « t » initial et à l'instant « t » en (mg/ l).

M : est le poids sec d'adsorbant en (g).

Le rendement d'élimination des colorants est défini par:

$$Tr = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100$$

Tr : est le pourcentage de la quantité du BM fixé.

III.A.1.1. Quantification de BM par la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'abondance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes ; ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultraviolet.
- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci, les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'ondes et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde (λ) traversant un milieu homogène d'épaisseur L. Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Avec:

A : Absorbance;

ϵ : coefficient d'extinction molaire (mol⁻¹.l.cm⁻¹) ;

L : Epaisseur de la cuve (cm) ;

C: Concentration molaire du composé dosé (mol/L) ;

I₀ : Intensité initiale de la lumière traversée ;

I : Intensité de la lumière transmise ;

III.A.1.2. Optimisation du procédé d'adsorption par plan d'expériences factoriel complet 2^3

Dans le cadre de ce travail, nous avons optimisé l'adsorption du BM sur le bio-adsorbant en utilisant un plan d'expérience factoriel complet à 2 niveaux : 2^k ou k représente le nombre de facteurs, on utilisant le logiciel JMP. Nous avons en effet étudié l'effet de 4 facteurs : le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du polluant et pH, sur la capacité d'adsorption et le taux de rétention du BM.

- **Présentation de JMP**

JMP (prononcez « jump ») est un puissant outil interactif de visualisation des données et d'analyse statistique. Il permet d'analyser des données et d'interagir avec elles via des tables, des graphiques, des diagrammes et des rapports afin d'en tirer un maximum d'enseignements.

JMP permet aux chercheurs de réaliser une large gamme d'analyses et de modélisations statistiques. Il est également utile à l'analyste commercial qui souhaite découvrir rapidement des tendances et des modèles dans les données.

Par exemple, vous pouvez utiliser JMP pour :

- Créer des graphiques et des diagrammes interactifs pour explorer vos données et découvrir des relations
- Découvrir des modèles de variation prenant en compte plusieurs variables à la fois
- Explorer et synthétiser de grandes quantités de données
- Développer de puissants modèles statistiques afin de prévoir l'avenir

Dans le cadre de ce travail, nous avons optimisé l'adsorption du BM sur le bio-adsorbant S en utilisant un plan d'expérience factoriel complet à 2 niveaux : 2^k ou k représente le nombre de facteurs. Nous avons en effet étudié l'effet de 3 facteurs : le temps de contact (X_1), la masse de l'adsorbant (X_2), la concentration initiale du polluant (X_3) et pH (X_4) sur la capacité d'adsorption et le taux de rétention du BM. Le tableau (III.9) suivant représente les niveaux minimale (-1) et maximal (+1) de chaque facteur.

Tableau III.9 Facteurs étudiés et leurs niveaux

	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)	Centre (0)
X₁ : t_{contacte} (h)	1	2	1.5
X₂: [m] (g)	0.5	1.5	1
X₃: [BM]₀ (mg/L)	5	10	8
X₄ : pH	2	11	7

Les résultats des expériences traités avec le logiciel de statistiques JMP afin d'optimiser le procédé d'une part, et de modéliser la capacité d'adsorption et le taux de polluants absorbé en fonction des facteurs étudiés d'autre part ; sont présentés ci-dessous

Tableau III.10 : les résultats des expériences traités avec le logiciel de statistique JMP

Paramètres	Te(%)				Q _e (mg/g)			
	Estimation	ET ^(b)	F-ratio	p-value	Estimation	ET ^(b)	F-ratio	p-value
Constant	85,07	1,16	73,54	<0,0001*	0,12	0,006	20,73	<0,0001*
X ₁	10,69	1,16	9,25	0,0002*	0,03	0,006	4,49	0,0064*
X ₂	14,10	1,16	12,19	<0,0001*	-0,04	0,006	-7,46	0,0007*
X ₃	-0,97	1,16	-0,84	0,4407	0,04	0,006	6,55	0,0012*
X ₄	2,05	1,16	1,78	0,1358	0,001	0,006	0,69	0,5223
X ₁ *X ₂	-10,43	1,16	-9,01	0,0003*	-0,03	0,006	-4,46	0,0067*
X ₁ *X ₃	1,77	1,16	1,54	0,1847	0,01	0,006	2,13	0,0861
X ₂ *X ₃	1,11	1,16	0,94	0,3799	-0,01	0,006	-2,11	0,0889
X ₁ *X ₄	1,65	1,16	1,43	0,2119	0,01	0,006	0,66	0,5413
X ₂ *X ₄	-1,65	1,16	-1,42	0,2136	-0,01	0,006	-0,64	0,5525
X ₃ *X ₄	-0,64	1,16	-0,55	0,6032	5,09e-5	0,006	0,01	0,9931
R²	0,98				0,97			
Adj. R²	0,95				0,90			

Du tableau précédent on peut conclure que les paramètres qui influent le plus significativement sur le Te (%) sont X₁ i.e. t_{contacte} et X₂ i.e. la masse de l'adsorbant, les autres paramètres et interactions quant à eux sont négligeables.

Dans le cas du Q_e l'influence des paramètres et de leurs interactions sont proches.

Les modèles mathématiques obtenues se présentent tel que suit :

$$Tr = 85.07 + 10.69X_1 + 14.10X_2 - 0.97X_3 + 2.05X_4 - 10.43X_1X_2 + 1.77X_1X_3 + 1.11X_2X_3 + 1.65X_1X_4 - 1.65X_2X_4 - 0.64X_3X_4$$

$$Q_e = 0.12 + 0.03X_1 - 0.04X_2 + 0.04X_3 + 0.01X_4 - 0.03X_1X_2 + 0.01X_1X_3 - 0.01X_2X_3 + 0.01X_1X_4 - 0.01X_2X_4 + 5.09e^{-5}X_3X_4^2$$

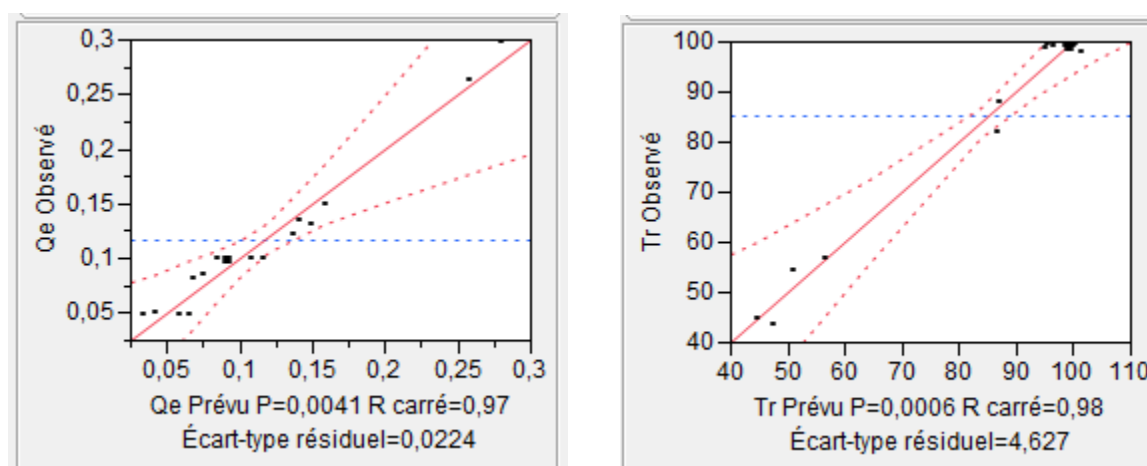


Figure III.13 Taux de polluants adsorbé et la capacité d'absorption (Qe)

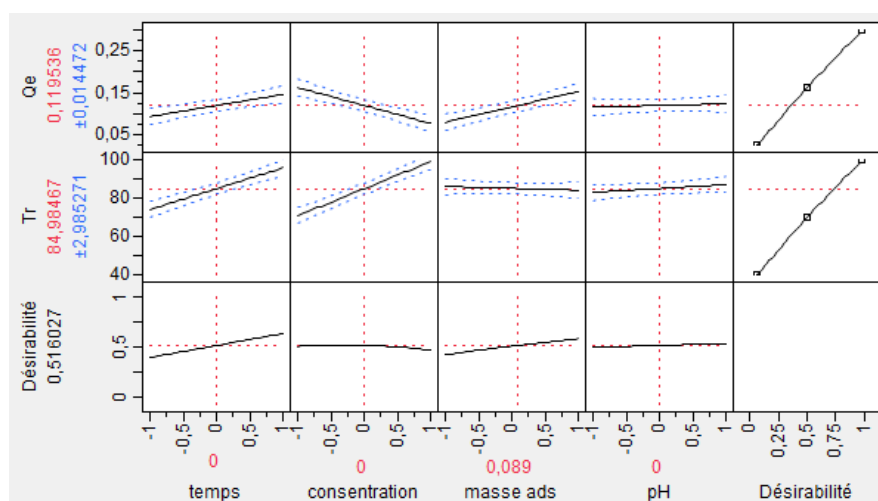


Figure III.14 Désirabilité pour l'optimisation de la capacité d'absorption et du taux de polluant adsorbé

II.A.1.3.1. Etude de la cinétique d'adsorption

Nous avons sélectionné deux modèles cinétiques pour décrire le phénomène d'adsorption : pseudo-1^{er} ordre et pseudo-2nd ordre, leurs équations sont données ci-dessous :

Pseudo-1^{er} ordre : $\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} \cdot t$

pseudo-2nd ordre :
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

Où q_e et q_t sont les quantités (mg/g) de colorants adsorbés à l'équilibre et à un instant « t », respectivement.

k_1 et k_2 sont les coefficients de vitesse de pseudo 1^{er} et 2nd ordre respectivement.

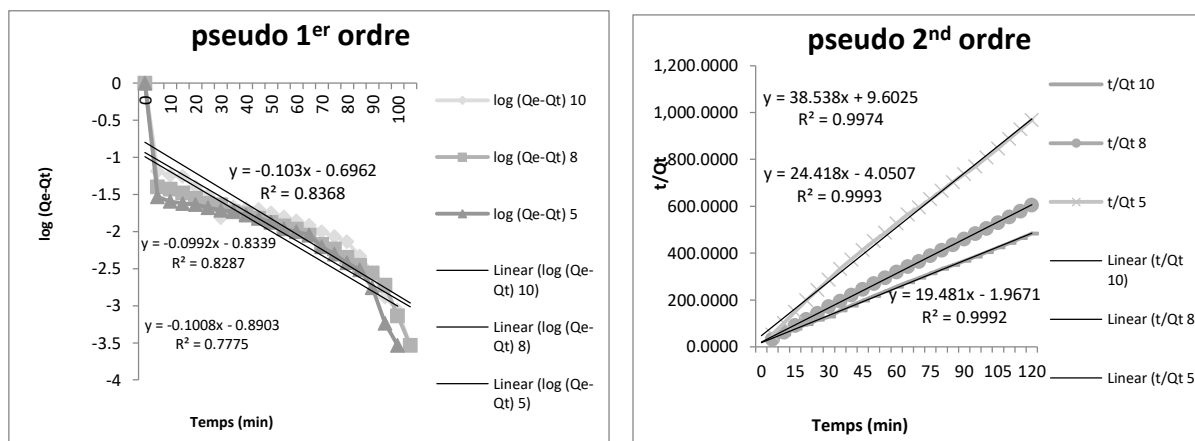


Figure III.15 Représentation de la cinétique d'adsorption pour le 1^{er} et 2nd ordre

La figure III.14 ci-dessus montre que l'adsorption du BM sur le l'adsorbant suit une cinétique de 2nd ordre ($R^2 > 99\%$). Le tableau III.11 suivant récapitule les paramètres cinétiques calculés à partir des figures précédentes ainsi que les équations présentées précédemment.

Tableau III.11 Paramètres cinétiques des équations de 1^{er} et 2nd ordre

C_0 (mg/L)	$q_{e, \text{exp}}$	Pseudo- 1 ^{er} ordre cinétique			Pseudo- 2 nd ordre cinétique		
		k_1 (min ⁻¹)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	R^2
10	0,2483	0,2372	4,96592	0,836	154,6095501	0,025953802	0,997
8	0,1987	0,2279	6,80769	0,828	147,1229877	0,040966817	0,999
5	0,1240	0,2303	7,76247	0,777	192,9183528	0,051334702	0,999

Où q_e et q_t sont les quantités (mg/g) de colorants adsorbés à l'équilibre et à un instant « t », respectivement.

k_1 et k_2 sont les coefficients de vitesse de pseudo 1^{er} et 2nd ordre respectivement.

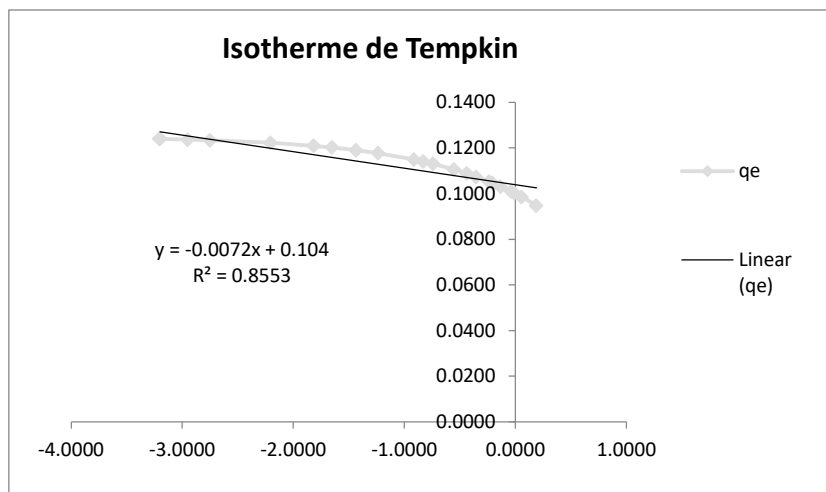


Figure III.16 Représentation de l'isotherme de Tempkin

Paramètres	R^2	b	ln A	A
Valeurs	0,855	-349198,0714	-14,8571429	3,52878E-07

Tableau III.12 Paramètres de l'isotherme de Tempkin

III.A.1.3. Essai d'adsorption du BM contenu dans l'échantillon d'eau usée

Nous avons effectué un essai, réalisé à température ambiante dans un bécher, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) avec les valeurs optimisées au cours des essais d'optimisation avec les solutions modèles de BM dont la masse est de 1.5g d'adsorbant dans un volume de 15 ml d'eau usée à 350 tr/min pendant 2h avec un pH de 11 en ajustant le pH initial au moyen des solutions de NaOH (1N).

Les échantillons sont ensuite séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de 0.45 μm de diamètre pour l'analyse de la concentration du colorant avant et après adsorption qui est effectuée par spectrophotométrie UV-Visible.

Les teneurs en BM présent dans l'eau usée analysées par le Spectrophotomètre Uv-vis avant et après traitement sur le charbon S sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.13: les teneurs en BM présent dans l'eau usée avant et après traitement sur le charbon S

Échantillon	Adsorbant	[BM] avant traitement (mg/l)	[BM] après traitement (mg/l)	Valeur limite maximale (mg/l)	Taux d'adsorption (%)	Qt (mg/g)
Eau usée	S	2.53	0.07	10	97.02	0.0246

Chapitre B-III : Application des matériaux synthétisés dans l'élimination de chrome des solutions aqueuses)

Cette partie comportera essentiellement l'adsorption du chrome par les matériaux préparés.

III.B.1. Préparations de la solution chromée

Une solution chromée d'une concentration de 800mg/l a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de K_2CrO_4 avec de l'eau distillée. Ainsi, l'adsorption du K_2CrO_4 a été étudiée sur les matériaux.

III.B.1.1. Quantification du chrome par l'absorption atomique

Nous avons utilisés pour l'analyse du chrome l'absorption atomique PERKIN ELMER 2380. Le chrome a été analysé à la longueur d'onde de 357.9nm, sa limite de détection est 0.015ppm. Les solutions du chrome avec lequel nous avons effectué les expériences d'adsorption sont obtenues à partir du chromate de potassium (K_2CrO_4). Ce dernier provient de produit pur (99%) de PROLABO. Les différents prélèvements effectués, après les expériences d'adsorption sont filtrés et dilués avant d'être dosés par spectrométrie d'adsorption atomique (SAA) au niveau de CRD de Boumerdes.

On note que la solution de chrome dosée est soluble dans l'eau dans les conditions étudiées .

III.B.1.2. Essai d'adsorption

Afin de traiter notre eau polluée en éliminant le chrome présent dans cette eau, nous avons dû tester les adsorbants que nous avons fabriqués et valorisés dans cette étude sur des solutions modèles du chromate ensuite les analysés par la SAA et poursuivre le processus d'adsorption du chrome en utilisant l'adsorbant qui adsorbait le plus.

Les essais sont réalisés à température ambiante dans des béchers, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) d'une masse fixe de 2g d'adsorbant dans un volume de 15 ml de la solution de métal à 350 tr/min pendant 2h. La concentration de la solution chromée était d'environ 800 mg/l. Les échantillons sont ensuite séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de 0.45 μm de diamètre pour l'analyse de la concentration du métal qui est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

La quantité du métal adsorbé par le poids sec d'adsorbant est calculée comme suit :

$$Q_t = (C_i - C_t) \times V / M$$

Où :

Q_t : Quantité du chrome adsorbée par l'adsorbant (mg/g).

V : est le volume de la solution en (L).

C_i et C_t : sont respectivement, la concentration du métal à « t » initial et à l'instant « t » en (mg/l).

M : est le poids sec d'adsorbant en (g).

Les teneurs en chrome dans les solutions modèles chromés analysé par la SAA avant et après le traitement avec les quatre différents charbons valorisés dans cette étude sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.14: Les teneurs en chrome avant et après traitement sur les quatre charbons.

Echantillons	Adsorbant	[K ₂ CrO ₄] avant traitement (mg/l)	[K ₂ CrO ₄] après traitement (mg/l)	Taux d'adsorption (%)	Qt (mg/g)
Solution de K ₂ CrO ₄	2AC	800	15.68	98.04	5.8824
Solution de K ₂ CrO ₄	4AC		20.24	97.47	5.8482
Solution de K ₂ CrO ₄	S		9.28	98.84	5.9304
Solution de K ₂ CrO ₄	N		17.92	97.76	5.86560

Les adsorbants qu'on a valorisés dans cette étude ont diminué la quantité de chrome dans les solutions modèle du chromate de manière significative ce qui montre leurs efficacités d'adsorption avec des proportions différentes les uns des autres et comme le tableau V. le montre, l'adsorbant qui a adsorbé le chromate est d'autant plus l'adsorbant S.

III.B.1.3. Essai d'adsorption du chrome contenu dans l'échantillon d'eau usée

L'essai d'adsorption est réalisé à température ambiante dans un bécher, par agitation (au moyen d'un agitateur magnétique) d'une masse fixe de 2g d'adsorbant S dans un volume de 15 ml de la solution de métal à 350 tr/min pendant 2h. Les échantillons sont ensuite séparés du solide par filtration sur un papier filtre en cellulose de 0.45 µm de diamètre pour l'analyse de la concentration du métal qui est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Les teneurs en chrome présent dans l'eau usée analysé par la SAA avant et après traitement sur le charbon S sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.15 : les teneurs en chrome présent dans l'eau usée avant et après traitement sur le charbon S

Échantillon	Adsorbant	[K ₂ CrO ₄] avant traitement (mg/l)	[K ₂ CrO ₄] après traitement (mg/l)	Valeur limite maximale (mg/l)	Taux d'adsorption (%)	Qt (mg/g)
Eau usée	S	7.5	0.4329	2	88.45	0.0530

Chapitre C-III : Etudes de la régénération de l'adsorbant (désorption)

La désorption est la transformation inverse de la sorption (adsorption ou absorption), par laquelle les molécules absorbées se détachent du substrat.

La désorption a été faite par un ajout de volumes de 20ml d'acides éthylène diaminetétra acétone (EDTA 0.5M) et l'acide nitrique (HNO₃ 0.3M) a 0.2g d'adsorbant, pour obtenir une concentration de 10g/l. Les mélanges acides et d'adsorbants ont été agités pendant six heures, puis les adsorbants ont été recueillis par filtration sur des papiers filtres. Pour voir l'efficacité de la désorption effectué on a analysé notre adsorbant récupéré au moyen d'un filtre puis séché à l'aire libre, par le Microscope Electronique à Balayage (MEB) du type Quanta 650

La figure suivante représente la structure de l'adsorbant S après la désorption avec le MEB

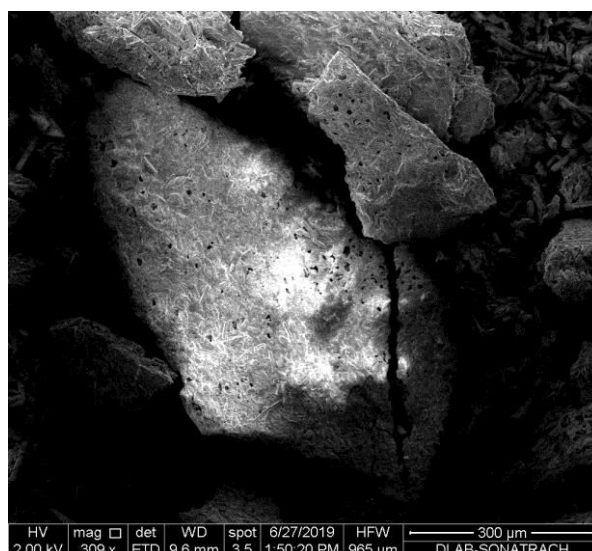


Figure III.17 Structure de l'adsorbant S après désorption avec MEB (Quanta 650)

Les observations au microscope électronique à balayage démontrent que le charbon actif S utilisé après la désorption a une porosité faible qu'avant l'adsorption mais développée sur la surface avec une certaine homogénéité.

La porosité permet d'avoir une surface spécifique importante du charbon actif car le nombre de sites actifs sur lesquels peuvent se fixer les ions ciblés.

Chapitre D-III : Application du bio-adsorbant dans le traitement des effluents de la tannerie

III.D.1. Paramètres physico-chimique d'échantillon d'eau industrielle

La caractérisation de notre eau a été basée sur l'étude des paramètres suivants :

L'acidité (pH), la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO₅), la matière en suspension (MES), la conductivité électrique, la turbidité.

III.D.1.1. Détermination pH (potentiel hydrogène)

Le pH (potentiel hydrogène) est une des caractéristiques fondamentales de l'eau. Le pH donne une indication de l'acidité d'une substance. La mesure du Potentiel d'hydrogène est faite pour des échantillons non dilués selon la norme (NF T90-008) à l'aide d'un pH mètre (inolab pH 7, 3, 10)

Appareillage

- Electrode de verre.
- Dispositif potentiométrique.
- Pipette de précision de 50 ml de volume
- Agitateur magnétique.

III.D.1.2. Détermination La conductivité électrique

Principe

La mesure de la conductivité se ramène à celle de la résistance d'une colonne d'eau. A cet effet on utilise un conductimètre de type HACH (HQ 40d multi). Qui n'est en fait qu'un résistivimètre un peu particulier. Le conductimètre fait appel à un montage dérivé du pont de WHEATSTONE, le pont de KOHLRAUCH.

Appareillage

Le matériel de mesure de la conductivité se compose de :

- Un conductimètre électrique ;
- Une électrode pour mesurer.



Figure III.18 Conductimètre de type HACH

III.D.1.3. La Turbidité

- **Principe**

La turbidimétrie ou opacimétrie est une variante de la spectrométrie d'absorption. La mesure de la turbidité s'effectue en utilisant un spectrophotomètre.

- **Appareillage**

- Cellule en verre de 25 ml.
- Spectrophotomètre HACH de type DR 2010.



Figure III.19 Spectrophotomètre HACH de type DR 2010

III.D.1.4. Mesure des M.E.S (Matières en suspension)

- **Principe**

Les matières en suspension (MES) constituent l'ensemble des particules minérales et/ou Organiques présentes dans une eau naturelle ou polluée. Elles peuvent être composées de Particules de sable, de terre et de sédiment arrachées par l'érosion, de divers débris apportés par les eaux usées ou les eaux pluviales très riches en MES, d'êtres vivants planctoniques (notamment les algues). Elles correspondent à la concentration en éléments non dissous d'un échantillon Les MES s'obtiennent soit par filtration des effluents chargé ,La mesure des MES par filtration repose sur le principe de la double pesée : un volume d'eau est filtré sur une membrane (préalablement pesée à vide) de 1,5 microns et les résidus sur cette dernière sont pesés. Le rapport de la différence de masse sur le volume d'eau filtré donne la concentration des MES en milligramme/litre.

Le taux de matière en suspension est donné par la formule suivante

m_1 : La masse du filtre vide en (mg).

m_2 : La masse du filtre plein en (mg).

PE : Le volume de la prise d'essai de l'échantillon en (ml).

- **Appareillage**

-Equipement de filtration sous vide ;

-Filtres en microfibres de verre Wattman GF/C ($\varnothing$ 47mm) ;

-Fioles jaugées ou éprouvettes graduées.

III.D.1.5. Détermination de la demande chimique en oxygène :

- **Principe**

Le test de la DCO consiste en la mesure de l'oxygène équivalent à la quantité de matière organique oxydable par le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, dans une solution d'acide sulfurique à 50%, un composé à base d'argent est ajouté comme catalyseur. Un composé mercurique est ajouté pour réduire les interférences dues à l'oxydation des ions chlorures par le dichromate.

Pour la gamme de DCO de 0 à 150 mg/L (longueur d'onde égale à 420 nm), la méthode consiste en la mesure de la concentration en chrome hexavalent restante qui est caractérisée par une coloration jaune.

Pour la gamme de 0 à 1500 mg/L (longueur d'onde égale à 620 nm), la coloration obtenue est verte, elle correspond à la quantité de chrome trivalent produite.

- **Réactifs**

- Tubes DCO (0 à 150 mg/L) pour les faibles concentrations.
- Tubes DCO (0 à 1500 mg/L) pour les fortes concentrations.
- Eau déminéralisée.

- **Appareillage**

- Pipette jugée à 2 mL.
- Adaptateur de tube DCO sur DR/1900.
- Porte pour tube DCO.
- Réacteur à 150°C (DCO 120/240V).
- Spectrophotomètre HACH type DR/1900.



Figure III.20 : Adaptateur de tube DCO sur DR/2000



Figure III.21 : Spectrophotomètre HACH type DR/1900.

- **Mode opératoire**

- Homogénéiser l'eau à analyser en agitant pendant 2 min.
- Allumer le réacteur à DCO et préchauffer à 150°C.
- Retirer le bouchon d'un tube.
- Tenir le tube incliné à 45°C et prélever 2 mL d'eau à analyser et les introduire dans le tube.
- Fermer hermétiquement le bouchon de tube.
- En tenant le tube par le bouchon au-dessus d'un évier, le retourner plusieurs fois pour mélanger le contenu. Placer le tube dans le réacteur.
- Préparer un blanc en répétant les étapes 3 à 6 en remplaçant l'échantillon par de l'eau dé-ionisée.
- Chauffer les tubes pendant deux heures.
- Eteindre le réacteur. Attendre environ 20 minutes, le refroidissement des tubes.
- Retourner chaque tube plusieurs fois pendant qu'il est encore chaud. Placer les tubes sur une porte tube. Attendre que les tubes soient refroidis.

- **Lecture par colorimétrie**

- Entrer le numéro de programme mémorisé pour la demande chimique en oxygène (DCO), faible. Presser : 430 READ/ENTRER. L'affichage indique : REGLER à 420nm.
- Tourner le bouton de réglage de longueurs d'onde jusqu'à ce que l'affichage indique : 420 nm.
- Presser READ/ENTRER. L'affichage indique : mg/L DCO.
- Placer l'adaptateur de tube DCO dans le puits de mesure avec la marque vers le droit.
- Essuyer l'extérieur du tube d'essai à blanc avec un tissu propre.
- Placer le blanc dans l'adaptateur avec le logo HACH dirigé vers l'opérateur. Placer le couvercle sur l'adaptateur.

- Presser : ZERO. L'affichage indique : ATTENDRE. Puis 0. mg/L.
- Essuyer l'extérieur du tube d'essai à blanc avec un tissu propre.
- Placer le tube dans l'adaptateur avec logo HACH dirigé vers l'opérateur.
- Placer le couvercle sur l'adaptateur.
- Presser : READ/ENTRER. L'affichage indique : ATTENDRE. Puis le résultat en mg/L de DCO s'affiche.

III.D.1.6. Détermination de la DBO₅ :

- **Principe :**

En fonction de la valeur de la DCO mesurée et de la valeur de DBO suspectée, une quantité connue d'eau est introduite dans un flacon de mesure qui est relié au système manométrique. L'oxygène qui est absorbé par les micro- organismes pour dégradé la matière organique, est remplacée par l'air au-dessus de l'échantillon dans le flacon. Le CO₂ produit est absorbé par la soude. La différence de pression est directement affichée à l'échelle manométrique en mg/L de DBO. Elle permet d'évaluer la fraction biodégradable de la charge polluante carbonée des eaux usées.

La DBO est en général calculée au bout de 5 jours à 20°C et dans le noir.

Il existe deux méthodes pour déterminer la DBO:

- 1- La méthode manométrique.
- 2- La méthode par dilution.

- **Réactifs :**

- Pastilles de soude caustique.

- **Appareillages :**

- Flacons d'échantillons bruns en verre de capacité 500 mL.
- Barreau magnétique d'agitation.
- Armoire thermostat à 20°C.
- Flacon avec pastille de soude.
- Dispositif d'agitation.



Figure III.22: Flacons d'échantillons en verre bruns de capacité 500 mL

- **Mode opératoire :**

La valeur de la prise d'essais est déterminée en fonction des résultats attendus et en fonction de la valeur de DCO.

La valeur de la DBO théorique est donnée par l'équation suivant :

$$DBO_{th} = 2/3 * DCO$$

Tableau III.16 : les volumes de prises d'essai d'eau pour différentes marges de DBO

Marge de DBO (mg/l)	Volume d'eau (ml)	Coefficient de conversion
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43.5	50
0-4000	22.7	1002

- Mesurer la prise d'essai et l'introduire dans le flacon brun.
- Introduire un barreau aimanté dans le flacon.
- Placer dans le col de la bouteille le support en caoutchouc qui contiendra une à deux pastilles de NaOH.
- Mettre le bouchon, sans le serrer.
- Enclencher l'agitation, pour équilibrer la température à 20°C, agiter pendant une heure.

- Fermer les bouchons du flacon et de réservoir (à mercure).
- Ajuster l'échelle au niveau du mercure dans le capillaire.
- Noter la date et l'heure de la mise en marche.
- Lire quotidiennement les valeurs indiquées sur l'échelle.
- Après le cinquième jour, lire le résultat sur l'échelle, le multiplier par le coefficient de conversion. Le résultat correspond à la consommation d'oxygène en mg/L.

III.D.2. Résultats

Les résultats des paramètres physico-chimiques de l'échantillon d'eau industrielle prélevé de la Tannerie Mitidja sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.17 Les paramètres physico chimique de l'échantillon d'eau industrielle, sans et avec extraction avant et après traitement sur charbon actif.

Paramètres	Valeurs avant adsorption	Valeurs après adsorption	Le taux (%)	Valeurs limite maximale
Température (°C)	26.7	26.2	-	30
pH	7.57	7.83	-	5.5-8.5
MES (mg/l)	466	45	90.34	600
DCO (mg/l)	716	143	80.02	1000
DBO ₅	84.7	-	-	-
Turbidité (NTU)	519	87	83.23	5
Conductivité électrique (µs/cm)	1279	1236	3.36	2800

Les paramètres dits de suivi classiquement analysés lors des autocontrôles sont le pH, la température, la DCO et les MES. Dans nos études expérimentales, nous avons également mesuré la DBO 5, le COT, la turbidité et la conductivité des effluents. Le pH a été mesuré en utilisant le pH-mètre portable WTW 340i (WTW France, Alès) avec compensation automatique de la température. Avant chaque mesure, un étalonnage systématique de l'appareil a été effectué (précision $\pm 0,01$). La température en °C a été mesurée en utilisant une sonde portable EUTECH instruments (Fisher Bioblock, France).

La demande chimique en oxygène ou DCO et la demande biochimique en oxygène sur 5 jours ou DBO₅ sont deux paramètres analytiques couramment utilisés pour caractériser une eau. La DCO correspond à la consommation en oxygène de la solution au cours d'une

réaction d'oxydation permettant ainsi d'estimer sa charge polluante. Elle s'exprime en mg.l^{-1} d' O_2 et est égale à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder dans des conditions opératoires définies les matières organiques et minérales oxydables présentes dans un échantillon donné. Différents protocoles existent pour sa détermination. Nous avons utilisé la méthode par photométrie dite ST-DCO décrite dans la norme ISO 15705 (ISO, 2002), encore appelée micro-méthode ou méthode dite en tubes. Le principe de la réaction chimique est le suivant : l'oxydation est réalisée par le bichromate de potassium à chaud en milieu acide, un réactif ayant un fort pouvoir d'oxydation ; la DCO se définit alors comme la concentration d' O_2 équivalente à la quantité de bichromate consommée pour oxyder les éléments dissous et en suspension (substances organiques et minérales).

Les matières en suspension ou MES permettent de connaître la quantité de matières particulaires, organiques et/ou minérales, présentes dans une solution. L'analyse (norme AFNOR NF EN 872) est simple mais longue. Elle consiste à mesurer la quantité de matière solide dans la solution après filtration sur une membrane de masse initiale connue (M_i). Après filtration, la membrane est séchée à l'étuve pendant 2 h à 100°C puis elle est à nouveau pesée (masse finale M_f). La différence des masses ($M_f - M_i$) donne alors le taux de MES exprimé en mg.l^{-1} .

La turbidité est la mesure de l'effet de diffusion de la lumière produit par des particules présentes dans une solution, et non pas une mesure de la quantité de ces particules. Plus l'eau est trouble, plus elle diffuse la lumière et plus la turbidité est élevée. La turbidité est non seulement un indicateur de la salubrité de l'eau potable, mais également un outil utile d'évaluation du rendement des procédés de traitement de l'eau. C'est également un facteur écologique important qui peut être indicateur d'efflorescence planctonique et de dystrophie. Une turbidité élevée diminuera la quantité d'énergie lumineuse arrivant dans la masse d'eau. Cette diminution d'énergie peut alors mener à une diminution de la production primaire et donc à une fragilisation des réseaux trophiques. Contrairement à la mesure des MES, la mesure de la turbidité est simple à mettre en œuvre, reproductible, et surtout rapide et peu coûteuse. Nous avons mesuré la turbidité par néphélométrie en utilisant un appareil appelé turbidimètre (turbidimètre Turb 430 IR de chez WTW, Weilheim, Allemagne). Elle se mesure en unités de turbidité néphélométriques : généralement, on utilise NTU pour Nephelometric Turbidity Unit.

Conclusion générale

Le choix du sujet traité dans ce mémoire de master réalisé au laboratoire consacré pour les fins de cycle du département de chimie et au niveau du CRD n'est pas fortuit puisqu'il a été dicté par l'urgence des questions soulevées par la problématique de la protection de l'environnement.

En effet, notre environnement est de plus en plus menacé par les énormes quantités de déchets solides et d'effluents contaminés par les polluants organiques et/ou minéraux non biodégradables rejetés chaque jour. La valorisation d'une partie de ces déchets pourrait contribuer à réduire les effets de la pollution d'une part, et d'autre part, à préserver les ressources naturelles pour les générations futures. Nous rappelons que l'objectif de ce mémoire consiste à valoriser les téguments d'arachides (déchet solide) en bio-adsorbant pouvant être une alternative aux charbons actifs commerciaux dans les traitements des eaux chargées en métaux lourds et en colorants organiques.

La transformation des téguments d'arachides en charbon activé a permis de montrer qu'un choix judicieux du taux d'activation et de carbonisation permet d'obtenir un adsorbant ayant une bonne affinité vis-à-vis le BM et le chrome.

Les quatre bio-adsorbants ont été fabriqués différemment dans le but de comparer des méthodes d'activation et de carbonisation ainsi que l'obtention du meilleur adsorbant pour une meilleure adsorption.

Les bio-adsorbants valorisés dans cette étude ont montrés une grande efficacité d'adsorption avec une légère différence entre les quatre bio-adsorbants, compte tenu de la grande capacité d'adsorption du charbon S qui a été meilleur, avec un taux d'adsorption du BM en eau usée de 97.02% et un taux d'adsorption du chrome en eau usée est de 88.45%, dans les conditions suivantes :

Pour le BM

- le temps de contact d'adsorbant-adsorbat a 2h
- masse d'adsorbant à 1.5g
- volume de la solution traité à 15ml
- pH de solution a 11

Pour l'adsorption du chrome :

- le temps de contact d'adsorbant-adsorbat a 2h
- masse d'adsorbant à 2g
- volume de la solution traité à 15ml

Pour la cinétique d'adsorption du BM, les modèles de pseudo-premier ordre et le modèle second-ordre particulière ont été testé. Le modèle second-ordre est celui qui décrit le mieux le phénomène d'adsorption.

Les mesures des concentrations à l'équilibre pour différentes concentration initiales en BM ont permis de tracer les isothermes d'adsorption. Pour des concentrations intermédiaires le modèle de Tempkin décrit le mieux ce processus.

Références bibliographiques

Chapitre I (partie théorique)

- [1] V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] Guide pratique des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin Seine-Normandie, 2008.
- [3] Rejsek, F., Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques, 2002.
- [4] Gérard, G.C., L'eau, tome 1 : Milieu naturel et maîtrise et tome 2 : Usages et polluants. Versailles, Institut National de la recherche Agronomique (Coll. « Un point sur ... »), 1999.
- [5] Directive Européenne du (91/271/CEE) relative au traitement des eaux urbaines résiduaires, 1991.
- [6] Chipasa, K. B., Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system, *Waste Management* 23, 135–143, 2003
- [7] Guide d'assainissement : Direction Assainissement et Environnement de l'ONEP.
- [8] M. IKHLASS MARZOUK TRIF, << Etude de l'élimination du chrome (VI) par, adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée>>, thèse de doctorat Université Paris-Est, 2012. Français
- [9] Antoniadis, V. and Alloway, B.J. (2003a) Evidence of heavy metal movement down the profile of a heavily sludged soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34: 1225– 1231
- [10] Alloway B.J. (1995)-Heavy metals in soils. Second edition. Blackie Academic and Professional, London, 368.
- [11] Gouvernement du CANADA. « Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation : le Chrome et ses composés ». Ed. Beauregard. Canada. (1994).
- [12] R.M Christie, << Colour Chemistry >>. the Royal Society of Chemistry 2001
- [13] M. Iqbal, Textile dyes, Ministry of Science & Technology (Applied Chemistry) (2008).
- [14] F. Benamraoui. « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. » (2009).
- [15] H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati. « Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ». *Journal of Water Science* 24, 209-238. (2011)
- [16] Sophie De Reguardati et William Barthe. « Les colorants organiques utilisés en teinturerie ». *Museum National d'Histoire Naturelle* (2012)
- [17] N. Alaounia. Dégradation photocatalytique de polluants organique « Méthyle orange. Pentachlorophénol et Acide benzoïque » en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. (2009).
- [18] N. Djebbari, A. Benkerrou. « Préparation et caractérisation des microsphères base de PEEK- WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène ». *Mémoire de Master. Université de Bejaia* (2016).
- [19] Atef SA. 2009. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordan Tripoli. *Amer. J. Environ. Sci.*, 5(3): 197-208. DOI:

<http://www.doi.10.3844/ajessp.2>.

- [20] Kifuani KMA, Noki VP, Ndelo DPJ, MukanaWMD, Ekoko BG, Ilinga LB, Mukinayi MJ. 2012. Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 6(3): 1337-1359. DOI: <http://www.doi.10.4314/ijbcs.v6i3.36>
- [21] Kifuani KMA. 2013. Adsorption des composés organiques aromatiques sur charbon actif à base des déchets agroindustriels. Thèse de Doctorat, Université de Kinshasa, 265 p.
- [22] Maurya MS, Mittal AK, Correl P. 2008. Evaluation of adsorption potential of adsorbents: A case of uptake of cationic dyes. *J. Envir. Biol.*, 29(1): 31-36.,
- [23] Vanessa P, Andrin A, Le Behec M, Lacombe S, Frayret J, Pigot T. 2017. Couplage photocatalyse-oxydation par le ferrate (VI) pour le traitement du colorant rhodamine 6G. *Revue des Sciences de l'Eau*, 30(1): 35–39. DOI: <http://www.doi.10.7202/1040061>
- [24] N.BOUKAOUS. «Extraction du colorant noir bleu naphthol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée». Université d'ANNABA. (2014)
- [25] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: «Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*» 162 , 250–256.(2010)
- [26] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*» 164, 53–60. (2009)
- [27] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: «Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue». *Journal of Quantum Information Science* 1, 69-72.(2011)
- [28] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimic Acta Part A* 64, 693–697.(2006)
- [29] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: «Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite laponite b, and barasym in aqueous suspension » *Clays and Clay Minerals* 36,214-224. (1988)
- [30] P. Barriot, V. Danel : «Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A» 2^{ème} édition (1999)
- [31] J.J. Lefrère; *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext (2000)
- [32] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: «Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies.» *Chemical Engineering Journal* 171, 1246-1252. (2011)
- [33] Zidane F, Ohazzar A, Blais JF, Ayoubi K, Bensaid J, Basri SE, Kaba N, Fakhreddine Q, Lekheif B. 2011. Contribution à la dépollution des eaux usées de textile par électrocoagulation et par adsorption sur des composés à base du fer et d'aluminium. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 9(1): 1727-1745. DOI: <http://www.doi.10.4314/ijbcs.v5i4.35>
- [34] Sun L, Yu H, Fugetsu B. 2012. Graphene oxide adsorption enhanced by in situ reduction with sodium hydrosulfite to remove Acridine orange from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 203-204: 101-110. DOI: <http://www.doi.10.1016/j.jhazmat.2011.11.097> ;
- [35] BalogounCK, Bawa ML, Osseni S, Aina M. 2015, Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'aide de l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 9(1): 563-580. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v9i1.48>; Kassale A, Barouni K, Bazzaoui M, Albourine A. 2015. Kinetics and Modeling of the adsorption of methylene blue by the grafted cotton. *J. Chem. Bio. Phy. Sci.*, 5(2): 1205-1216. ;
- [36] Berradi M, Essamri A, Al Harfi A. 2016. Discoloration of water loaded with vat dyes by membrane process of ultrafiltration. *J. Mater. Sci.*, 7(4): 1098-1106 ;

- [37] Oliveira P, Coufort-Saudejaud C, Alliet M, Frances C. 2017. Procédé de traitement des eaux usées par boues activées : lien entre les propriétés morphologiques des floccs et l'âge de boue. *Revue des Sciences de l'Eau*, 30(1): 29-32.
DOI: <http://www.doi.10.7202>
- [38] Masson S, Reinert L, Guittonneau S, Duclaux L. 2015. Cinétique et isothermes d'adsorption de micropolluants sur un tissu et un feutre de carbone activé, *Rev. Sci. de l'Eau*, 28(3) : 179-247. DOI: <http://www.doi.10.7202/1034009> et la référence : Tchuifon TDR, Nche G, Tchouanyo DH J, Ngakou SC, Djoumbissie AL, Anagho SG, Kamgaing T, Ketcha JM. 2015. Adsorption studies of methylene blue on methanol modified and unmodified cornstalks and egussi peeling, *Inter. J. Engin. and Techn. Res.(IJETR)*, 3: 8-14.).
- [39] Académie des sciences, Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestions, Rapport n°42 Août 1998.
- [40] A.Kapoor, T.Viraraghavant and D.R. Cullimore «Removal of heavy metal using the fungus aspergillus niger, *Bioresourc, Technol*», 70, (1999) 59-104.
- [41] Mohd. Rafatullah, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: «Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents»: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177, 70–80.(2010)
- [42] Ertaş M, Acemioğlu B, Hakki Alma M, Usta M. 2010. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *J. Hazard. Mater.*, 183(1-3):421-427. DOI: <http://www.doi.10.1016/j.jhazmat.2010.07.041>; Yao MK, Kouassi NL-K, 2015, Etude des propriétés d'adsorption et de désorption du Pb et Cd par les sédiments d'une lagune tropicale en présence d'Allythiourée. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 9(1): 483-491. DOI: <http://www.doi.10.4314/ijbcs.v9i1.41>)
- [43] Sakr F, Sennaoui A, Elouardi M, Tamimi M, Assabbane A. 2015. Etude del'adsorption du bleu de méthylène sur un biomatériau à base de Cactus. *J. Mater. Environ. Sci.*, 6(2): 397-406.).
- [44] V.Desjardin, « Réduction du Cr(VI) par la souche *Streptomyces Thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué », Thèse de doctorat L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 15-28(2002), France.

Chapitre II (partie expérimentale)

- [45] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31,385-427.(1980)
- [46] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS « Water traitement principales and designs», Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [47] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron*. 31,33-62.(1980)
- [48] S.U. Khan, *Fundamental aspects of pollution control and environmental science* 5 (1980), Elsevier, New York.
- [49] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin pp. 37–90.(1989)
- [50] CRINE, M., 2003. « Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives développement ». Laboratoire de Génie Chimique, Institut de Chimie. Belgique, 2003.
- [51] R. DEJARDINS, R., « le traitement des eaux », 2eme édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal, 1997.
- [52] C.E.Chitour, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979)
- [53] Blais, J. F., Salvano, E., Hammy, F., Mercier, G., 2002. «Comparaison de divers

adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées D'incinérateur de déchets municipaux». J. Environ. Eng. Sci. 1 : 265 – 273.

[54] Naima Naib, «Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience», Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.

[55] EDELINE, F., 1998. « L'épuration physico – chimique des eaux ». (Théorie et technologie, 4^{eme} Edition. CEBEDOC. SPRI). Liège,

[56] DEGREMONT, « Mémento, technique de l'eau ». 10^{eme} édition copyright, 1989.

[57] Ahmedpour, A., Do, D.D., 1997. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. Carbon 35, 17 – 23.

[58] Gurses et al., 2006. Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye. J. Hazard. Mater. 131 (1-3), 254 – 259.

[59] Mohanty. K et al., 2005. Removal of Chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with Zinc chloride Chem. Eng. Sci. 60, 30- 49.

[60] Badie S. Girgis, Abdel-Nasser A. El-Hendawy, 2002. «Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid». Microporous Mesoporous Materials 52, 105 – 117.

[61] Hsieh C.T., et Teng, H., « Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels». J. Colloid Interf. Sci., 230, pp 171 – 175, 2000.

[62] Salame, I. I., Bandosz, T.J., «Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons». Journal of colloid and Interface science, 264, pp 307 – 312, 2003.

[63] Cardot, C., 1999. «Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques». Ellipses Ed. Marketing S.A.,

[64] Masschelein, W.J., « processus unitaires du traitement de l'eau potable », 19.

[65] Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., 1998. «Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste». Wat. Res. Vol. 32, N°. 4, pp 1169 –1177

[66] Vertigo. « la revue en science de l'environnement, vol N°2, Septembre 2006.

[67] G. Limousin, J-P Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa. Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, V 22 (2007) 249-275

[68] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2^{eme} Edition revue et améliorée de l'école polytechnique de Montréal (1997)

[69] M.J Temkin and V. Pyshev, Recent modifications to Langmuir isotherms, Acta Physicochimica. URSS, V 12 (1940) 217-222

[70] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309, (1938).

[71] Benefield L. D, Judkins J.F., Weand B. L., Process chemistry for water and wastewater treatment Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J), 1982.

[72] Kheliel O., Ouakouak A.E.K., Youcef L., Achour S., dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, n°21, 2015.

[73] Atheba Grah Patrick, Allou N'guadi Blaise, Dongui Bini Kouamé, Kra Drissa Ouattara, Gbassi K. Gildas, and Trokourey Albert, adsorption du butylparabène sur du charbon activé à base des coques de coco provenant de cote d'ivoire, International Journal of Innovation and Scientific Research Vol. 13. 2015.

- [74] Scrano L., Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle), 1997.
- [75] El M'rabet M., Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, Agadir, Maroc 2002.
- [76] Julide Hizal, Pelin Demircivi, Seyda Karadirek, Investigation of individual and competitive adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) on montmorillonite in terms of surface complexation and kinetic properties of Cu(II) adsorption, Desalination and Water Treatment, 2015.
- [77] Emsley, J., The elements, Oxford University Press-Clarendon Press, New york, 264 , 1991.
- [78] Khushi Mukherjee, Ankit Kedia, K. Jagajjanani Rao, Satarupa Dhirand Santanu Paria, Adsorption enhancement of methylene blue dye at kaolinite clay–water interface influenced by electrolyte solutions, RSC Advances Issue 39, 2015.
- [79] G. Ndongo Kounou, J. Ndi Nsami, D. P. Belibi Belibi, D. Kouotou, G. M. Tagne, D. D. Dina Joh and J. Ketcha Mbadcam, Adsorption of Zinc(II) ions from aqueous solution onto Kaolinite and Metakaolinite, Der Pharma Chemica, 7(3), 2015.
- [80] Otheman Amrhar, Hakima Nassali and Mohamed S. Elyoubi, Two and three-parameter isothermal modeling for adsorption of Crystal Violet dye onto Natural Illitic Clay: Nonlinear regression analysis, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 7(9) 2015.
- [81] Alemdaroğlu T., Akkus G., Önal M., Sarikaya Y., Turkish J.Chem., 27, 2003.
- [82] Faroudja Mohellebi & Farida Lakel, Adsorption of Zn²⁺ on Algerian untreated bentonite clay, Desalination and Water Treatment Volume 57, Issue 13, 2016.
- [83] Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T. Z., Gaid A., analysis, 16, 1988.
- [84] Manal Larakeb, Leila Youcef, Samia Achour, effet de différents paramètres réactionnels sur l'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite de Mostaghanem et sur le kaolin, Courrier du Savoir N°19, 2015.
- [85] M.W. Munthali, E. Johan, H. Aono, N. Matsue, Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination, Journal of Asian Ceramic Societies Volume 3, Issue 3, 2015.
- [86] Saint Charles Dehou, étude du pouvoir adsorbant des oxy-hydroxydes de fer déposés sur un support naturel, thèse de doctorat, université Lille I France 2015.
- [87] Ashlee J. Howarth, Michael J. Katz, Timothy C. Wang, Ana E. Platero-Prats, Karena W. Chapman, Joseph T. Hupp, and Omar K. Farha, High Efficiency Adsorption and Removal of Selenate and Selenite from Water Using Metal–Organic Frameworks, J. Am. Chem. Soc., 137 (23) 2015.
- [88] Arivoli S, Prasath PMD, Thenkuzhali M. 2007. Adsorption of chromium ion by acid activated low cost carbon. EJEAFChE, 6(9): 2323-2340.
- [89] Arivoli S, Nandhakumar V, Saravanan S, Sulochana N. 2009. Adsorption dynamics of copper ion by low cost activated carbon. The Arabian Journal for Science and Engineering, 34(1A): 1-12. PMID: 40064143 ;
- [90] Li K, Zheng Z, Huang X, Zhao G, Feng J, Zhang J. 2009. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of 2-nitroaniline onto activated carbon prepared from cotton stalk fiber. J. Hazard. Mater, 166(1): 213-220. DOI: <http://www.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.007>;
- [91] Laximi GS, Ahmazzaman MD. 2010. Adsorption technique for the removal of phenolic compounds from wastewater using low-cost natural adsorbents. Assam University Journal of Science and Technology, 5(2): 156-166.).
- [92] G.Crini. « Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment », Progress in Polymer Science 30, 38-70. (2005)

- [93] G.Crini. «Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal», A review. *Bioresource Technology* 97, 1061- 1085.(2006)
- [94] M. Barczak, A.Dabrowski. «Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbons in: Sorption Processes and Pollution», Ed: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 4, 113-127. (2010)
- [95] A.Dabrowski, P.Podkoscielny, Z.Hubicki and M.Barczak, *Chemosphere*, 58, P 1049, (2005)
- [96] T.Otawa, Y.Nojima and T. Miyazaki, *Carbon*, 35, P 1315, (1997)
- [97] P.Podkoscielny, A.Dabrowski and O.V. Miyazaki, *Applied Surface Science*, 205, p 297, (2003)
- [98] E.Lorenc-Grabowska and G.Gryglewicz, *Dyes and pigments*, p 1, (2006)
- [99] S.laurette, <<Utilisation des fibres de carbone activées comme catalyseurs de O- et –N – glycosylation : application à la synthèse d'analyse de saponines et nucléosides>>, Thèse de Doctorat, Université de Limoges,k (2004)
- [100] H.P.Boehm Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment. *Carbon* 40 (2002) 145-149
- [101]. M.Slasli << modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentales>>, Thèse de Doctorat, Université Neuchâtel, (2002)
- [102] Subramani, << Adsorption of organic pollutant onto natural adsorbent >> Thesis of Master, University of Mississippi State, (2002).
- [103] T.M. Grant and C.J. King, *Industrial Engineering Chemical Research*, 29, p 264, (1990).
- [104] G.Couderc, <<Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux>>, Thèse de Doctorat, Université de Lyon I, (2002)
- [105] B.H. Hameed, A.A. Ahmed, N.Azziz, Isothermes, Kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash, *j chem Eng*, 133(2007) 195-203

يهدف العمل الحالي إلى استخدام الكربون المنشط المحضر من أنواع الفول السوداني لامتنصاص الملوثات العضوية وغير العضوية الناتجة عن المخلفات الصناعية السائلة. وقد أجريت الدراسة المخبرية لتحديد أوقات التلامس المثلى البالغة 1.5 ساعة للملوثات العضوية وحدها (الميثيلين الأزرق) و 2 ساعة للمعادن (كروم). كما تمت دراسة تأثير جرعة الكربون المنشط على أداء الامتزاز. في ظل الظروف التجريبية المستخدمة ، تم تحديد السعات القصوى لامتنصاص الملوثات على الممتازات الحيوية على التوالي بما يعادل 97.02 % لجميع الملوثات العضوية و 88.45 % للمعادن الثقيلة. وقد أظهر إنشاء متساوي درجة الحرارة الامتزاز أن امتصاص جميع الملوثات العضوية تم وصفه بشكل جيد بواسطة نموذج توازن nikpmeT. حركية الامتزاز هي من الدرجة الثانية الزائفة.

الكلمات الرئيسية: نموذج الحركية ، الكربون المنشط ، DOC و DOC ، متساوي درجة الحرارة الامتزاز

Résumé

Le présent travail a pour but l'utilisation d'un charbon actif préparé à partir de téguments de cacahuètes pour l'adsorption de polluants organiques et inorganiques des effluents industriels. L'étude de laboratoire menée a permis de déterminer des temps de contact optimaux de 1.5h pour les polluants organiques seuls (bleu de méthylène) et 2h pour les métaux (Chrome). L'influence du dosage en charbon actif sur les performances d'adsorption a également été étudiée. Dans les conditions expérimentales utilisées, les capacités maximales d'adsorption des polluants sur le bio-adsorbant ont été déterminées respectivement égales à 97.02 % pour l'ensemble des polluants organiques et à 88.45 % pour les métaux lourds. L'établissement des isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption de l'ensemble des polluants organiques est bien décrite par le modèle à l'équilibre de Tempkin. La cinétique de l'adsorption est de pseudo second ordre.

MOTS CLÉS : modèle cinétique, charbon actif, DCO et DBO, isothermes d'adsorption

Abstract

The purpose of this work is to use a bio-adsorbant prepared from peanut legumes for the adsorption of organic and inorganic pollutants from industrial effluents. The laboratory study determined optimal contact times of 1.5 h for organic pollutants alone (methylene blue) and 2 h for metals (Chrome). The influence of active charcoal assay on adsorption performance was also studied. Under the experimental conditions used, the maximum adsorption capacity of the pollutants on the bio-adsorbent was %97.02 for all organic pollutants and %88.45 for heavy metals, respectively. The establishment of adsorption isotherms showed that adsorption of all organic pollutants is well described by the Tempkin equilibrium model. Adsorption kinetics are pseudo second order.

KEYWORDS: kinetic model, activated carbon, COD and DBO, adsorption isotherms.