

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES

FACULTE DE THECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme Master en Génie chimique

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

Elimination des métaux lourds sur charbon actif préparé à partir des fibres de la plante Alfa (Stipa Tenacissima).

Réalisé par :

BALHI Rima Chahinez

Promotrice :

M^{me} ASSELAH Amel- MCA

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Amel', with a stylized flourish at the end.

Promotion : 2019/2020

Remerciements

Le grand merci est à Dieu le tout puissant qui m'a donné la volonté et la force afin de mener à terme ce modeste travail qui est le fruit de mes années d'études.

Je tiens à témoigner ma gratitude envers ma promotrice Mme ASSELAH Amel, Maitre de Conférences A à la Faculté de Technologie de l'Université de Boumerdès qui m'a accordé de son temps, de son savoir et de sa patience pour la réalisation de ce modeste travail.

Je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'examiner et de juger ce travail.

Malgré l'annulation de mon stage pratique en raison de la crise sanitaire COVID-19, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le personnel du CRD d'avoir accepté ma demande de stage. Je remercie plus chaleureusement Mme Si-SALAH Imane Eps BADJI d'avoir accepté de m'encadrer durant ce dernier.

Je remercie vivement l'ensemble des enseignants que j'ai eu tout au long de mon cursus universitaire et au corps administratif de la Faculté de Technologie, Université de Boumerdès, plus chaleureusement ceux de l'option Génie des procédés ainsi que Mr le chef de département.

Que tous ceux qui m'ont aidé et soutenu de près ou de loin trouvent ici un témoignage de ma reconnaissance et ma sympathie.

Dédicaces

Je dédie cet humble travail ;

À toi mon papa chéri, toi qui as toujours souhaité me voir diplômée. Me voici aujourd'hui honorée et excitée à l'idée de te rendre fière de moi. Que dieu te garde pour nous tous mon précieux.

À toi ma tendre et douce maman, qui sans toi rien ne serait pareil. Tu m'as donnée la vie, aujourd'hui je te remercie d'avoir fait de moi une femme. Que dieu t'accorde une longue vie afin que tu puisses continuer à illuminer la mienne.

À toi mon unique et adorable sœur Amel, merci pour ton soutien et ta bonne humeur, ainsi qu'à toi Sofiane qui déborde de joie de vivre. Je vous remercie encore plus d'avoir donnés naissance à Samy et Lilia mes neveux qui égayent mon quotidien.

À ma famille.

À vous mes beaux-parents, que dieu vous préserve et vous accorde la santé pour continuer à nous pousser vers le haut. Merci pour votre soutien et votre profond et sincère amour partagé.

À vous mes belles sœurs, ou plutôt je dirais sœurs. Leïla, Imane et Soukeyna mes confidentes, mes alliées, je ne pourrais jamais exprimer ma reconnaissance en si peu de signes. Merci pour tout ce que vous faites pour moi, vous m'apportez tant. Ainsi que vos petites familles.

À toi Sabah ainsi qu'à ta petite famille.

À tous mes amis (Bouclette, tikowa, Soso...) vous êtes les meilleurs.

Une dédicace spéciale pour une personne qui compte beaucoup pour moi, Mehdi, mon fiancé. Quels que soient mes remerciements c'est peu face à ce que tu fais pour moi.

Liste des figures

Chapitre I : GENERALITES SUR LES EAUX USEES ET LES METAUX LOURDS

Figure I.1 : Evolution du nombre des stations d'épuration en exploitation.

Figure I.2 : Double couche autour d'une particule en suspension.

Figure I.3 : Filière de traitement d'eau usée par coagulation-floculation chimique.

Figure I.4 : Principe de la filtration membranaire.

Chapitre II : ADSORPTION

Figure II.1 : Représentation de l'adsorption sur la surface d'un adsorbat.

Figure II.2 : Adsorption/absorption.

Figure II.3 : Les étapes du transfert d'un adsorbat lors de son adsorption.

Figure II.4 : Modèle d'une monocouche.

Figure II.5 : Les différents types d'isothermes de Langmuir.

Figure II.6 : Représentation graphique de l'équation de Freundlich.

Figure II.7 : Modèle des multicouches.

Chapitre III : CHARBON ACTIF ET PRESENTATION DE LA PLANTE ALFA

Figure III.1: Structure d'un charbon actif.

Figure III.2 : Les différents aspects du charbon actif.

Figure III.3 : L'aspect du Charbon actif extrudé.

Figure III.4 : L'aspect du charbon actif en poudre.

Figure III.5 : L'aspect du charbon actif en grain.

Figure III.6 : La structure d'un charbon actif.

Figure III.7 : Structure poreuse du charbon actif.

Figure III.8 : Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux.

Figure III.9 : Les groupements de surface du charbon actif.

Figure III.10: Représentation du principe de fabrication des CA.

Figure III.11 : Illustration de la plante Alfa à l'état brut.

Figure III.12 : Morphologie de la plante Alfa avec indication des parties principales.

Figure III.13 : La désertification.

Figure III.14 : Section transversale d'une partie d'une tige d'alfa (a): 100 μm ; (b): 10 μm .

Figure III.15 : Représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) du glucose (cellulose).

Figure III.16: Représentation schématique de l'hémicellulose ainsi que des différentes unités monosaccharides la composant.

Figure III.17 : Structure de base de lignine.

Figure III.18 : Structures possibles de lignine.

Figure III.19 : Quelques objets artisanaux.

Figure III.20 : Illustration de la pâte d'alfa commercialisée par la SNCPA.

CHAPITRE IV : METHODE DE CARACTERISATION

Figure IV.1 : Schéma simplifié de l'unité optique d'un granulomètre laser.

Figure IV.2 : Granulomètre par diffraction laser.

Figure IV.3 : Photomicrographie des tiges d'Alfa avant adsorption (X50).

Figure IV.4 : Photomicrographie de l'Alfa après adsorption : (a) X50 et (b) X100.

Figure IV.5 : Spectromètre de fluorescence des rayons X.

Figure IV.6 : Spectre IR de l'Alfa vierge.

Figure IV.7 : Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage.

Figure IV.8 : Microscope à Balayage électronique.

Figure IV.9 : (a) Image MEB de la coupe transversale de la tige d'alfa.

(b) Image MEB plus rapprochée des fibres.

Figure IV.10 : Détermination du point de charge nulle de l'Alfa.

Figure IV.11 : Schéma d'un spectrophotomètre.

CHAPITRE V : SYNTHÈSE

Figure V.1 Préparation du charbon actif.

Liste des tableaux

Chapitre I : GENERALITES SUR LES EAUX USEES ET LES METAUX LOURDS

Tableau I.1 : Listes des principaux virus responsables de maladies d'origine hydrique.

Tableau I.2 : Listes des principales bactéries responsables de maladies d'origine hydrique.

Tableau I.3 : Listes des principaux parasites pathogènes responsables de maladies d'origine hydrique.

Tableau I.4 : Valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration.

Tableau I.5 : Classification périodique des éléments.

Tableau I.6 : Conséquences de l'absence de certains métaux lourds dans l'organisme humain.

Tableau I.7 : Le classement des symptômes.

Tableau I.8 : Les effets de certains métaux lourds sur la santé.

Tableau I.9 : Absorption moyenne de quelques métaux lourds par l'homme.

Tableau I.10 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.

Chapitre II : ADSORPTION

Tableau II. 1 : Les différences qui existent entre la physisorption et la chimisorption.

Chapitre III : CHARBON ACTIF ET PRESENTATION GENERALE DE LA PLANTE ALFA

Tableau III.1 : Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre.

Tableau III.2 : Avantages et inconvénients du charbon actif en granulés.

Tableau III.3 : Propriétés du charbon actif.

Tableau III.4 : Composition chimique de l'Alfa.

CHAPITRE IV : METHODES DE CARACTERISATION ET METHODOLOGIE

Tableau IV.1 : Les principales bandes observées ainsi que l'identification probable des groupements fonctionnels.

CHAPITRE V : SYNTHESE

Tableau V.1 : Recensement des études antérieures sur l'utilisation de l'Alfa.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I :	
GENERALITES SUR LES EAUX USEES ET METAUX LOURDS	
I.I Les eaux usées.....	4
I.I.1 Généralités sur les eaux usées	4
I.I.1.1 Définition.....	4
I.I.1.2 Classification des eaux usées	4
I.I.1.2.1 Les eaux usées domestiques.....	4
I.I.1.2.2 Les eaux usées urbaines	5
I.I.1.2.3 Les eaux usées industrielles	5
I.I.1.2.3.1 Les eaux usées issues d’industries pétrolières	6
I.I.2 La composition des eaux usées	6
I.I.2.1 Les micro-organismes	7
I.I.2.2 Les matières en suspension (MES)	7
I.I.2.3 Les éléments traces, minéraux ou organiques	7
I.I.2.4 Les substances nutritives	7
I.I.3 Les maladies à transmission hydrique	8
I.I.3.1 Les virus dans les eaux usées.....	8
I.I.3.2 Les bactéries pathogènes dans les eaux usées	9
I.I.3.3 Les parasites pathogènes dans les eaux usées	9
I.I.4. Traitement des eaux usées industrielles	10
I.I.4.1 L’épuration des eaux en Algérie	11
I.I.4.2 La réglementation et le contrôle au niveau du système d’assainissement	12
I.I.4.3 Traitement des eaux usées chargées en matière organiques	13
I.I.4.3.1 Le prétraitement ou traitement préliminaire	14
I.I.4.3.2 Les traitements physico-chimiques des eaux usées	14
I.I.4.3.2.1 La coagulation et floculation chimique.....	14
I.I.4.3.2.2 Séparation membranaire	16
I.I.4.3.2.3 Adsorption sur charbon activé.....	17
I.II Les métaux lourds.....	18
I.II.1 Définition	18
I.II.2 Effet des métaux lourds sur la santé et l’environnement.....	20
I.II.2.1 Effet sur la santé	21
I.II.2.2 Effet sur l’environnement	24
I.II.3 Les sources de contaminations par les métaux	25
Références bibliographiques	

CHAPITRE II:

ADSORPTION

II.1 Définition.....	26
II.2 Applications	27
II.3 Types d'adsorption.....	28
II.3.1 Adsorption physique	28
II.3.2 Adsorption chimique.....	28
II.4 Mécanisme de l'adsorption.....	29
II.5 Les paramètres influençant l'adsorption	30
II.5.1 La concentration.....	30
II.5.2 La vitesse d'adsorption.....	30
II.5.3 La nature de l'adsorbant	31
II.5.4 La nature de l'adsorbat	31
II.5.5 L'effet du pH.....	31
II.5.6 La température.....	31
II.5.7 La surface spécifique.....	31
II.5.8 Le temps de contact.....	31
II.5.9 La charge de l'adsorbant.....	32
II.6 Description des isothermes	32
II.6.1 Généralités	32
II.6.2 Classification des isothermes d'adsorption.....	33
II.6.2.1 Isotherme de Langmuir	33
II.6.2.2 Modèle de Freundlich	35
II.6.2.3 Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER).....	36
II.6.2.4 Isotherme de Temkin	37
II.7 Cinétique d'adsorption	38
II.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren.....	38
II.7.2 Modèle du pseudo-second : modèle de Blanchard	39
II.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire : modèle de Weber et Morris.....	39
II.7.4 Modèle de Boyd	39
II.7.5 Modèle d'Elovich.....	40
II.8 Etude des paramètres thermodynamiques	40
Références bibliographiques	

CHAPITRE III :

CHARBON ACTIF ET PRESENTATION DE LA PLANTE ALFA

III.I.LES ADSORBANTS.....	42
III.I.1 Définition.....	42
III.I.2 Critères de choix d'adsorbant.....	42
III.I.3 Principaux adsorbants.....	42
III.I.3.1 Tamis moléculaires.....	42
III.I.3.2 Gels de silice.....	43
III.I.3.3 Alumine activée.....	43
III.I.3.4 Argiles activées (ou terres décolorantes).....	43
III.I.3.5 Charbon actif.....	43
III.I.4 Source du charbon actif.....	44
III.I.5 Les différentes formes du charbon actif.....	44
III.I.5.1 Le charbon actif extrudé.....	45
III.I.5.2 Le charbon actif en poudre.....	45
III.I.5.3 Le charbon actif en grains.....	46
III.I.6 Propriétés du charbon actif (adsorbant).....	47
III.I.6.1 Propriétés texturales.....	47
III.I.6.1.1 Structure du charbon actif.....	47
III.I.6.1.2 La porosité.....	48
III.I.6.1.3 La polarité.....	48
III.I.6.1.4 La surface spécifique.....	49
III.I.6.1.5 La surface externe.....	49
III.I.6.2 Propriétés chimiques.....	50
III.I.6.3 Propriétés physiques.....	51
III.I.6.3.1 La dureté.....	51
III.I.6.3.2 La granulométrie.....	51
III.I.6.3.3 La masse volumique.....	51
III.I.7 Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	51
III.I.8 Régénération du charbon actif.....	52
III.I.9 Utilisation du charbon actif.....	52
III.I.9.1 Utilisations spécifiques.....	53
III.I.9.1.1 Elimination des substances organiques.....	53
III.I.9.1.2 Elimination des substances inorganiques.....	53
III.I.10 Préparation du charbon actif à base végétale.....	54
III.I.10.1 Décomposition thermique des matériaux végétaux.....	54

III.I.10.2 La pyrolyse ou carbonisation	54
III.I.10.3 L'activation.....	55
III.I.10.3.1 Activation physique.....	57
III.I.10.3.2 Activation chimique	57
III.I.10.3.2.1 L'activation par ZnCl ₂	57
III.I.10.3.2.2 L'activation par KOH	58
III.I.10.3.2.3 L'activation chimique par l'acide phosphorique H ₃ PO ₄	58
III.II PRESENTATION DE LA PLANTE ALFA	59
III.II.1 Introduction	59
III.II.2 Répartition géographique	60
III.II.3 Description botanique.....	60
III.II.4 Description chimique (composition chimique)	62
III.II.4.1 Cellulose.....	63
III.II.4.2 Hemicellulose.	63
III.II.4.3 Lignine	64
III.II.5 Milieux physiques et écologiques	65
III.II.5.1 Caractéristique botanique	65
III.II.5.2 Ecologique	65
III.II.6 Différentes applications de l'Alfa.....	65
III.II.6.1 Domestique	65
III.II.6.2 Artisanale	65
III.II.6.3 Les yates de papiers.....	66
III.II.6.4 Les cires	67
III.II.6.5 La lignose.....	67
III.II.7 Intérêt écologique et enjeu socio-économique.....	67
III.II.7.1 Intérêts économiques	67
III.II.7.2 Sur le plan artisanal	67
III.II.7.3 Sur le plan industriel	67
III.II.7.4 Intérêts zootechniques.....	67
III.II.7.5 Intérêts médicaux	67
III.II.7.6 Intérêts écologiques	67
III.II.8 Le choix d'Alfa comme matière première.....	68
III.II.8.1 L'aspect économique	68
III.II.8.2 L'aspect chimique.....	68
Références bibliographiques	

CHAPITRE IV:

METHODE DE CARACTERISATION ET METHODOLOGIE

IV.I. Méthodes d'analyses organoleptiques	69
IV.I.1 La couleur	69
IV.I.2 L'odeur	69
IV.II Méthodes d'analyses physico-chimiques	69
IV.II.1 Détermination du pH.....	69
IV.II.2 Température.....	69
IV.II.3 La turbidité.....	69
IV.II.4 La conductivité.....	70
IV.II.5 La salinité	70
IV.II.6 Mesure des matières en suspensions (MES).....	70
IV.II.7 Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	71
IV.II.8 Mesure de la Demande biochimique en Oxygène (DBO).....	71
IV.II.9 Détermination des hydrocarbures totaux par extraction liquide-liquide	71
IV.II.10 Carbone Organique Total (COT).....	71
IV.III Méthodes de caractérisation des adsorbants et instrumentation	72
IV.III.1 Caractérisation texturale.....	72
IV.III.1.1 La distribution granulométrique	72
IV.III.1.2 Analyse par le microscope optique	73
IV.III.1.3 Porosimétrie à mercure	74
IV.III.2 Spectrométrie de fluorescence X:	75
IV.III.3 Diffraction des rayons X (DRX).....	75
IV.III.4 La spectroscopie infrarouge	76
IV.III.5 Caractérisation par microscopie à balayage électronique (M.E.B)	77
IV.IV Détermination des paramètres de surface.....	79
IV.IV.1 Surface spécifique.....	79
IV.IV.2 Le pH de zéro charge (<i>pHPZC</i>).....	79
IV.IV.3 Spectrophotométrie UV-visible	80
IV.V Les Métaux Lourds	82
IV.V.1 Dosage par spectroscopie d'émission optique.....	82
Références bibliographiques	

CHAPITRE V :

SYNTHESE

V.1 Synthèse des travaux antérieurs sur l'Alfa.....	83
V.1.1 Première synthèse.....	85
V.1.2 Deuxième synthèse.....	86
V.2 Méthodologie.....	87
V.2.1 Préparation du charbon actif à base de l'Halfa.....	87
V.2.1.1 Echantillonnage et lavage	87
V.2.1.2 Caractéristiques physicochimiques.....	87
V.2.1.3 Les méthodes d'activation	88
V.2.1.3.1 L'activation physique.....	88
V.2.1.3.2 L'activation chimique.....	89
Conclusion	
Références bibliographiques	

قد أدى الطلب المتزايد على المواد الماصة المستخدمة في عمليات حماية البيئة إلى زيادة تكلفتها ، مما أدى إلى إجراء مزيد من البحوث في مجال تصنيع مواد جديدة أقل تكلفة من المواد غير التقليدية، من النباتات. يتم إعداد مادة غنية بالكربون بواسطة الكربنة من منتج طبيعي، وهو الحلفة. ويستخدم الكربونز كمثني للتنقية مياه الصرف الصحي المحملة بالمعادن الثقيلة، بما في ذلك الرصاص والنيكل والكروم. تم إجراء دراسة بارامترية وديناميكية حرارية متنوعة بنمذجة متساوي حرارة الامتزاز لتأكيد فعالية هذه المادة.

Résumé

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins coûteux à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir de végétaux.

Un matériau riche en carbone est préparé par carbonisation à partir d'un produit naturel à savoir l'Alfa. Le carbonisât est utilisé comme adsorbant pour la purification des eaux usées chargés en métaux lourds, notamment le plomb, nickel et le chrome.

Une étude paramétrique, thermodynamique suivie d'une modélisation par les isothermes d'adsorption aurait été réalisée pour confirmer l'efficacité de ce matériau.

Abstract

The growing demand for adsorbents used in environmental protection processes has made their price more and more expensive, which prompts further research for the manufacture of new one, less expensive adsorbent materials from materials that are not conventional , specifically from plants.

A material rich in carbon is prepared by carbonization from a natural product, namely Alfa. The carbonisate is used as an adsorbent for the purification of wastewater loaded with heavy metals, in particular lead, nickel and chromium.

A parametric, thermodynamic study followed by modeling by adsorption isotherms would have been carried out to confirm the effectiveness of this material.

***INTRODUCTION
GENERALE***

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. Elle est devenue une matière indispensable au fonctionnement des industries, face à cela, l'eau se trouve confrontée à des situations difficiles et entraîne la perturbation de tous les écosystèmes. L'accroissement du nombre de sites industriels et des activités humaines a eu un impact néfaste sur l'environnement, suite aux quantités importantes d'espèces toxiques générées et émises dans la nature, sous différents états : gazeux, solides ou liquides. Aussi, les industries rejettent de grandes quantités d'eaux usées dans la nature présentant un risque de toxicité. Le rejet brutal et massif de résidus toxiques dans le milieu naturel a conduit à l'apparition de nombreux risques pour l'équilibre du milieu naturel et des écosystèmes, mais aussi pour l'homme lui-même, le producteur de ces déchets et instigateur de ce grand déséquilibre.

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment des substances organiques et des métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Les eaux usées qui contiennent les métaux lourds proviennent de plusieurs sources. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques. Cette toxicité est très dépendante du type d'élément concerné, de la dose et de la durée de l'exposition. Ce sont des éléments métalliques naturels présents dans les roches, l'eau, l'air et le sol; dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ils sont présents dans l'environnement à l'état de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse,...,etc. et ne sont pas biodégradables et agissent de façon lente. Ils sont également produits par les activités humaines, notamment les activités industrielles et minières. D'autre part, certains composés organiques aromatiques, généralement utilisés comme matières premières ou comme solvants sont classés comme produits chimiques dangereux et plusieurs d'entre eux sont des substances cancérigènes et /ou mutagènes. Il est par conséquent indispensable de traiter les eaux usées, pour préserver la santé humaine et celle de l'environnement. Les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les reverser dans le milieu naturel.

Cette situation alarmante et face à des réglementations de plus en plus restrictives les acteurs concernés doivent de près ou de loin, trouver des méthodes de dépollution ou proposer des procédés industriels moins polluants afin de préserver les ressources en eau et assurer une continuité de la vie à toutes les espèces existantes sur terre et aussi préserver la faune et la flore. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions de métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes de rejets avant de les réintroduire dans le milieu naturel.

Dans ce but, diverses techniques de purification sont utilisées. Parmi celles-ci, nous trouvons l'extraction par membrane émulsionnée, la coagulation-floculation, l'électrolyse, l'extraction par solvant, l'osmose inverse et l'adsorption sur charbon actif.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques d'adsorption. Cette technologie a déjà montré son potentiel dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatils.

L'utilisation du charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour l'adsorbant le plus efficace grâce à sa forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique, mais le coût du traitement pour l'obtenir est élevé, ce qui rend ce dernier non concurrentiel du point de vue économique. Ces dernières décennies, les chercheurs s'intéressent aux procédés de décontamination des eaux, innovants et peu coûteux. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. C'est dans cet esprit que nous nous sommes fixés comme objectif de valoriser les matériaux locaux en préparant du charbon actif et développer une technique de dépollution par adsorption simple, performante et respectueuse de l'environnement sur la fibre Alfa locale, en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance.

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

- Le premier chapitre est divisé en deux parties :
 - La première est consacrée à des généralités sur les eaux usées.

- La seconde partie porte sur les métaux lourds, leurs origines, leurs effets sur l'homme, l'environnement et leurs méthodes d'élimination.
- Le deuxième chapitre porte sur la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption, les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.
- Le troisième chapitre est consacré aux adsorbants. Une présentation de la plante Alfa est également entreprise à savoir sa composition, ses caractéristiques physico-chimiques.
- Le quatrième chapitre est consacré aux méthodes de caractérisations des adsorbants et adsorbats.

Le cinquième et dernier chapitre est une synthèse des études réalisées auparavant sur la *Stipa Tenacissima* (l'Alfa) suivie par une procédure expérimentale expliquant la démarche à suivre.

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LES EAUX USEES ET LES METAUX LOURDS.

I.I Les eaux usées

L'eau constitue un élément essentiel dans la vie et l'activité humaine, utilisée pour satisfaire ses besoins quotidiens de consommation et d'hygiène. On la qualifie comme étant une composante majeure des mondes minéraux et organiques, son importance dans l'économie humaine ne cesse de croître.

Divisée entre besoins de la population, ceux de l'agriculture et de l'industrie qui disputent une disponibilité limitée, on est passé de l'emploi des eaux de sources et de nappes, à une utilisation de plus en plus accrue des eaux de surface. Ainsi, l'approvisionnement en eau douce devient de plus en plus difficile tant en raison du développement accéléré des techniques industrielles modernes que de l'accroissement de la population et de son amélioration de son niveau de vie [1], c'est pourquoi, le recours aux sources d'eau non conventionnelles est en pleine expansion.

I.I.1 Généralité sur les eaux usées**I.I.1.1 Définition**

Les eaux usées constituent l'ensemble des eaux rejetées après leurs utilisations pour toute activité domestique, industrielle, mais aussi agricoles [2], artisanale ou autre, et enfin les eaux déversées à la suite d'évènements pluvieux. Les études scientifiques ont montré qu'une eau usée est généralement composée de 99% d'eau et de 1% de matières solides en suspensions, colloïdales ou dissoutes.

On peut les classer en trois grandes catégories :

- Les eaux usées domestiques.
- Les eaux usées urbaines.
- Les eaux usées industrielles.

I.I.1.2 Classification des eaux usées**I.I.1.2.1 Les eaux usées domestiques**

Elles proviennent essentiellement des différents usages domestiques de l'eau. Elles se répartissent en deux catégories :

- **Eaux ménagères** : c'est les rejets des cuisines et des salles de bain. Elles sont généralement chargées de détergents, de graisse, de solvant et de débris organiques.
- **Eaux vannes** : c'est les rejets de toilettes, elles sont chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux.
- **Eaux de buanderie** : elles contiennent essentiellement des détergents.

- **Eaux de cuisine** : elles contiennent des matières minérales en suspension provenant du lavage des légumes, des substances alimentaires à base de matières organiques (glucides, lipides, protides) et des produits détergents utilisés pour le lavage de la vaisselle et ayant pour effet la solubilisation des graisses

I.I.1.2.2 Les eaux usées urbaines

Elles comprennent les eaux usées domestiques ainsi que les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, des marchés...).

Ces dernières au cours de leur ruissellement sur les jardins, les marchés et les espaces verts, se chargent d'impuretés de toutes sortes qui peuvent être organiques ou minérales à savoir : la terre, les boues, les déchets végétaux (herbes, pailles), les limons, et aussi de toutes sortes de micropolluants ; les pesticides provenant des jardins, détergents utilisés pour le lavage des automobiles, les hydrocarbures ainsi que des débris microscopiques. On cite l'exemple de caoutchouc qui provient généralement de l'usure des pneumatiques automobiles.

En ce qui concerne les eaux pluviales, elles peuvent constituer la cause des pollutions importantes notamment pendant la période des orages. Au contact de l'air, elles se chargent d'impuretés et de diverses retombées qui proviennent notamment des cheminés domestiques et d'usines [3], puis en ruisselant, des résidus déposés sur les toits et chaussées de villes.

I.I.1.2.3 Les eaux usées industrielles

Depuis le début de l'industrialisation, le volume d'eaux usées industrielles a connu une augmentation considérable, cette dernière comprend les différents rejets d'usines et d'activités artisanales et commerciales ; restaurants, laboratoires d'analyse médical,...etc.

Différentes des eaux urbaines et domestiques, les eaux usées industrielles varient d'une industrie à une autre. En plus des matières organiques azotées ou phosphorées, elles peuvent contenir des produits toxiques, des solvants, des micropolluants, des hydrocarbures, des métaux lourds et certaines d'entre elles doivent faire l'objet d'un prétraitement au sein de l'industrie avant que ces dernières soient rejetées dans les rejets de collecte

Les rejets industriels peuvent suivre trois voies d'assainissement :

- Ils sont directement rejetés dans le réseau domestique.
- Ils sont prétraités puis rejetés dans le réseau domestique.
- Ils sont entièrement traités et rejetés dans le milieu naturel [4].

Dans le cas d'un rejet dans le réseau domestique, avec ou sans prétraitement, les effluents industriels peuvent fortement modifier la composition des eaux usées. Cette modification est

très étroitement liée à l'activité industrielle concernée et peut prendre des formes innombrables [4].

I.I.1.2.3.1 Les eaux usées issues d'industries pétrolières

Les eaux provenant d'industrie pétrolière sont souvent contaminées en pétrole et en huile lourde [5]. Plus spécifiquement, ces eaux usées peuvent contenir des huiles émulsifiées, des phénols, des sulfures, de l'ammoniaque, des cyanures et d'autres micropolluants [6], ce qui oblige les industries pétrolières à les traiter avant n'importe quel éventuel rejet.

En effet, ce type d'eaux usées ne peut être traité par voie biologique car elles contiennent une quantité non négligeable de polluants organiques, non organiques et microbiens, toxiques pour les microorganismes, et qui constituent l'une des principales sources de contamination des eaux de surface et souterraines (augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO), coloration et eutrophisation des cours d'eau, etc.) [7].

De nos jours, ces eaux résiduaires sont de plus en plus soumises à des traitements poussés en vue d'une réutilisation [7], ainsi, la plupart des eaux de rejets huileuses sont traitées par voie physico-chimique.

I.I.2 La composition des eaux usées

La composition des eaux usées industrielles varie d'une industrie à une autre. Elles contiennent différentes substances sous forme solide ou dissoute, ainsi que de nombreux micro-organismes.

La composition des eaux usées dépend de :

- L'activité humaine (eaux ménagères et eaux de vannes)
- De la composition des eaux d'alimentation en eau potable et accessoirement, de la nature des matériaux entrant dans la constitution des canalisations d'eau, pour les composés chimiques
- De la nature et la quantité des effluents industriels éventuellement rejetés dans les réseaux urbains [8].

Elles sont généralement classées en fonction de leurs caractéristiques physiques, chimiques, biologiques et du danger sanitaire qu'elles représentent, ces substances peuvent être classées en quatre groupes :

- Les micro-organismes.
- Les matières en suspension (MES).
- Les éléments traces minéraux ou organiques.
- Les substances nutritives [4].

I.I.2.1 Les micro-organismes

Les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales dont certains sont pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes, par ordre croissant de tailles : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes [9]. La présence de coliformes et de streptocoques témoigne d'une contamination fécale de ces eaux qu'il est impératif d'épurer pour préserver le milieu naturel.

I.I.2.2 Les matières en suspension (MES)

Responsables de l'apparence trouble de l'eau, de sa mauvaise odeur et de son mauvais goût, les matières en suspensions MES sont en majeure partie biodégradables. Les micro-organismes sont le plus souvent adsorbés à leur surface, et sont ainsi transportés par les MES. Ils peuvent, par définition, être éliminés par décantation, une étape qui a pour but la réduction de la charge organique et la teneur en germes pathogènes des eaux usées. Cependant, un traitement plus poussé est requis pour faire face aux risques sanitaires [9].

I.I.2.3 Les éléments traces, minéraux ou organiques

Les éléments traces ou appelés aussi micropolluants (organiques ou non organiques), sont des éléments présents en quantité infiniment petite dans les eaux usées. Ils résultent d'une pollution multiple ou complexe. Sa présence est au moins en partie, due à l'activité humaine (procédés industriels, pratiques agricoles ou activités quotidiennes) et peut à ces très faibles concentrations ($\mu\text{g/L}$ voire ng/L) engendrer des effets négatifs sur les organismes vivants en raison de sa toxicité, de sa persistance et/ou de sa bioaccumulation.

L'ensemble de ces micropolluants peut atteindre l'homme de manière directe, par contact avec l'eau contaminée elle-même ou indirecte par l'intermédiaire d'aliments ou d'air contaminés par une eau de qualité impropre à l'usage (végétaux, fruits de mer, aérosols etc.). La voie de contamination principale, dans le cas d'une réutilisation des eaux usées épurées est l'ingestion.

I.I.2.4 Les substances nutritives

Contrairement aux micro-polluants, les nutriments se trouvent en grande quantité dans les eaux usées et constituent un paramètre de qualité important pour la valorisation de ces eaux en agriculture [10].

L'azote, le phosphore, le potassium, le zinc, le bore, et le soufre, considérés comme étant indispensables à la vie des végétaux, se trouvent en quantités appréciables, mais en proportion très variables dans les eaux usées épurées ou non. En outre, la présence de matières organiques sous différentes formes dans l'eau usée (matières dissoutes, solides en suspension,

éléments colloïdales) peut par son effet à long terme sur la fertilité du sol, contribuer également à sa stabilité structurale [11].

D'une façon générale, une lame d'eau résiduaire de 100 mm peut apporter à l'hectare :

- De 16 à 62 kg d'azote.
- De 2 à 69 kg de potassium.
- De 4 à 24 kg de phosphore.
- De 18 à 208 kg de calcium.
- De 9 à 100 kg de magnésium.
- De 27 à 182 kg de sodium [8].

I.I.3 Les maladies à transmission hydrique

Les maladies à transmission hydrique (MTH), sont à l'origine de la mortalité élevée des populations des pays en voie de développement. L'eau contaminée par les microorganismes est une source d'infections très importante [12]. Ces micro-organismes pathogènes peuvent survivre quelques jours, semaines ou mois dans le sol ou sur des terres en culture sur lesquels des eaux usées auraient été déversées.

Les risques à la santé liés à ces agents sont principalement des infections entériques. Certains agents microbiens peuvent causer des infections respiratoires, cutanées, oculaires ou encore plus sévèrement, occasionner une hépatite [13]. En général, la dose nécessaire est plus faible dans le cas des virus et des protozoaires qu'avec les bactéries. Ainsi, l'ingestion de 1 à 10 particules virales ou de quelques kystes de protozoaires peut provoquer la maladie alors qu'une concentration de 10^3 à 10^6 organismes est nécessaire dans le cas de certaines bactéries.

I.I.3.1 Les virus dans les eaux usées :

Tableau I.1 : Listes des principaux virus responsables de maladies d'origine hydrique [14].

Agent pathogène	Symptômes, maladie	Voie de contamination principale
<i>Virus de l'Hépatite A</i>	Hépatite A	Ingestion
<i>Virus de l'Hépatite E</i>	Hépatite E	Ingestion
<i>Rotavirus</i>	Vomissement, diarrhée	Ingestion
<i>Adénovirus</i>	Maladie respiratoire, conjonctivite, vomissement, diarrhée	Ingestion
<i>Coronavirus</i>	Vomissement, diarrhée	Ingestion/ inhalation

<i>Coxsackie A</i>	Méningite, fièvre, pharyngite, maladie respiratoire	Ingestion
<i>Coxsackie B</i>	Myocardite, anomalie congénitale du cœur (si contamination pendant la grossesse), éruption cutanée, fièvre, méningite, maladie respiratoire	Ingestion

I.I.3.2 Les bactéries pathogènes dans les eaux usées

Tableau I.2 : Listes des principales bactéries responsables de maladies d’origine hydrique [14].

Agent pathogène	Symptôme, maladie	Voie de contamination principale
<i>E. coli</i>	Gastro-entérite	Ingestion
<i>Leptospira</i>	Leptospirose	Cutanée/Inhalation/Ingestion
<i>Mycobacterium</i>	-Tuberculose	Inhalation
<i>Vibrio</i>	Choléra	Ingestion
<i>Shigella</i>	Dysenterie bacillaire	Ingestion

I.I.3.3 Les parasites pathogènes dans les eaux usées

Tableau I.3 : Listes des principaux parasites pathogènes responsables de maladies d’origine hydrique [14].

Organisme	Symptôme / maladie	Voie de contamination
3 Protozoaire		
<i>Cyclospora</i>	Diarrhée, légère fièvre, perte de poids	Ingestion
<i>Giardia lamblia</i>	Diarrhée, malabsorption	Ingestion
<i>Balantidium coli</i>	Diarrhée bénigne, ulcère du colon	Ingestion
<i>Toxoplasma gondii</i>	Toxoplasmose :	Inhalation / Ingestion

	ganglions, faible fièvre	
4 Helminthes		
Toxocora	Fièvre, douleur abdominale	Ingestion
Ancylostoma	Anémie	Ingestion / Cutanée
Hymenolepis	Nervosité, troubles digestifs, anorexie	Ingestion
Tænia	Diarrhée, douleurs musculaires	Ingestion de viande mal cuite
Strongyloïdes	Diarrhée, douleur abdominale, nausée	Cutanée

I.I.4 Traitement des eaux usées industrielles

« L'eau n'est pas un bien marchand comme les autres mais un patrimoine qu'il faut protéger, défendre et traiter comme tel. »

Directive Cadre européenne sur l'Eau, 2000

La croissance alarmante de la pollution des eaux par des matières diverses représente un réel danger pour la faune et la flore et cause de sérieux problèmes à l'humanité. Qu'il s'agisse de l'hygiène, qui impose les conditions de la salubrité chimique et biologique des eaux de consommation, de la prévention contre la corrosion en vue de la préservation des ouvrages, enfin des caractéristiques que doivent présenter des eaux industrielles pour diverses fabrications. Le traitement des eaux de rejets constitue désormais un véritable corps de doctrine.

Pour parvenir aux résultats recherchés, depuis l'obtention d'un liquide clair et limpide pour la consommation humaine, jusqu'à celle de l'eau extra-pure demandée par l'industrie électronique moderne [15], il faudra appliquer, seuls ou en combinaisons, les procédés de traitements des eaux usées.

Ces derniers, et dans le but de comprendre les causes d'épidémies, telles que le choléra, la peste et le typhus, des infrastructures ont été créées, et des procédés, de plus en plus sophistiqués ont été développés pour permettre de mettre un terme à ces problèmes [16].

I.I.4.1 L'épuration des eaux en Algérie

La croissance qu'a connue le pays durant ces dernières années a certes eu des retombées positives mais elle a aussi entraîné des effets négatifs sur l'environnement et particulièrement sur la ressource hydrique du fait d'une prise en charge insuffisante en matière d'environnement. En effet la pollution constitue l'une des causes essentielles de la pénurie d'eau dans un pays semi-aride comme le nôtre, d'où la nécessité d'une protection plus accrue de la ressource hydrique. Une politique d'assainissement s'impose donc comme un impératif incontournable pour contenir ce risque de pollution par la protection des milieux. Elle s'appuie particulièrement sur la préservation des ressources existantes et la valorisation des eaux usées épurées [17].

Le taux de raccordement au réseau public d'assainissement est l'un des indicateurs les plus fréquemment utilisés pour apprécier les efforts d'un pays en matière d'assainissement. Alors que 35% seulement de la population totale algérienne qui était de 14.69 millions étaient raccordées à un réseau public d'assainissement en 1970, ce taux a été porté à 90% de la population totale qui est de 42 millions

Actuellement, l'Algérie dispose de plus de 177 systèmes épuratoires en fonctionnement avec une capacité installée de 13 791 687 EH (Équivalent Habitant) soit 805 millions m³/an dont 49 d'une capacité de 6 millions EH sont situées dans les villes côtières les plus importantes, (Alger, Oran, Ain Temouchent, Skikda, Annaba, Jijel, Boumerdès, ...) [17]. Ceci a permis d'éliminer une grande partie des rejets sauvages d'eaux usées notamment au niveau des agglomérations urbaines et d'éradiquer un nombre important de fosses septiques à travers le pays réduisant ainsi le risque de maladies à transmission hydrique.

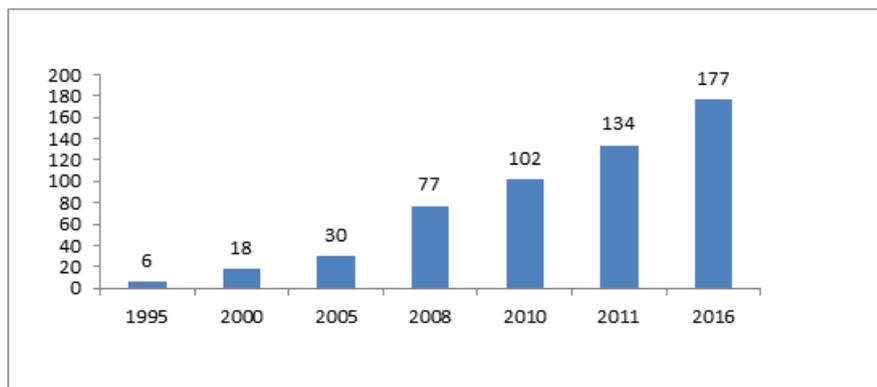


Figure I.1 : Evolution du nombre des stations d'épuration en exploitation [17].

I.I.4.2 La réglementation et le contrôle au niveau du système d'assainissement

Le système d'assainissement a pour mission la collecte et le transport des eaux usées et pluviales, de les épurer avant de les rejeter dans le milieu naturel. De ce fait la législation Algérienne prévoit dans le décret du 21 juin 2009, les mesures de contrôle et de surveillance à respecter à chaque étape dans ce système d'assainissement afin de limiter son impact écologique et environnemental sur le milieu naturel récepteur.

- **Droit de rejet**

Tout déversement d'eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration est soumis à autorisation octroyée par l'administration chargée des ressources en eau.

Toute eau usée autre que domestique dont les caractéristiques ne sont pas conformes aux prescriptions du décret devra subir un prétraitement avant son déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration.

La teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques ne peut, en aucun cas, dépasser au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration, les valeurs limites maximales sont définies au tableau ci dessous.

Tableau I.4 : Valeurs limites maximales de la teneur en substances nocives des eaux usées autres que domestiques au moment de leur déversement dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration [17].

Paramètres	Valeurs limites maximales (mg/l)
Azote globale	150
Aluminium	5
Argent	0,1
Arsenic	0,1
Béryllium	0,005
Cadmium	0,1
Chlore	3
Chrome trivalent	2
Chrome hexavalent	0,1
Chromates	2
Cuivre	1
Etain	0,1

Fer	1
Fluorure	10
Hydrocarbures totaux	10
Cobalt	2
Cyanure	0,1
DBO ₅	500
DCO	1000
MES	600
Magnésium	300
Mercuré	0,01
Nickel	2
Phosphore total	50
Nitrite	0,1
Phénol	1
Plomb	0,5
Sulfures	1
Sulfates	400
Zinc et composés	2

Note :

- Température : inférieure ou égale à 30° C.
- pH : compris entre 5,5 et 8,5.

I.I.4.3 Traitement des eaux usées chargées en matière organiques

De nos jours l'assainissement des eaux usées industrielles est perçu comme une évidence, aussi bien pour la protection de notre santé que pour la préservation de l'eau en tant qu'écosystème. Plusieurs méthodes sont utilisées pour traiter les eaux usées et l'unité de traitement est choisie en fonction du type d'eau à traiter, du lieu, des installations en places, des couts, ...etc.

Les méthodes les plus utilisées sont classées en deux grandes catégories : les méthodes physico-chimiques et les méthodes biologiques. Un prétraitement est indispensable pour un bon déroulement du procédé de l'épuration des eaux usées.

I.I.4.3.1 Le prétraitement ou traitement préliminaire

Ils permettent d'éliminer la fraction la plus grossière, afin de ne pas gêner les étapes ultérieures. Il se résume au :

Dégrillage : cette étape consiste à éliminer les éléments de grandes dimensions qu'on trouve dans l'eau d'égout brute (chiffon, plastique...etc.) qui pourraient perturber le fonctionnement de la STEP [18].

Dessablage : à la fin de la première étape, d'autres particules dont le diamètre est supérieur à 0,2mm ne s'éliminent pas. Ces particules sont responsables de l'abrasion dans les canaux et conduits de certains éléments de la station telle que les pompes. On procède à leur élimination par une simple décantation dans des bassins qui sont le plus souvent rectangulaires ou ronds [18].

Le déshuilage : les eaux usées contiennent le plus souvent des matières flottantes qui passent à travers les grilles (huiles, hydrocarbures, débris de graisses...etc.) et qui forment une fine couche en surface. Cette étape consiste à les éliminer par un dispositif d'écumage.

I.I.4.3.2 Les traitements physico-chimiques des eaux usées

Les traitements physico-chimiques peuvent être utilisés seuls dans une unité de traitement des eaux usées, ils sont généralement utilisés dans les stations d'épuration de grande capacité. En effet, ce traitement permet d'éliminer en grande partie les particules en suspension et effectue une première élimination des matières dissoutes qui se trouvent dans l'eau.

I.I.4.3.2.1 La coagulation et floculation chimique

La coagulation est un processus simple de neutralisation du potentiel répulsif de la double couche électronique qui englobe les fines particules solides. En effet, une fois les particules colloïdales de solides immergées dans une solution aqueuse, une couche fixe de charge négative englobe la particule (Figure I.2). Autour de cette particule maintenant chargée, une deuxième couche se crée, plus diffuse, dont l'épaisseur dépend de la valence de l'ion et de la concentration des particules dans la solution.

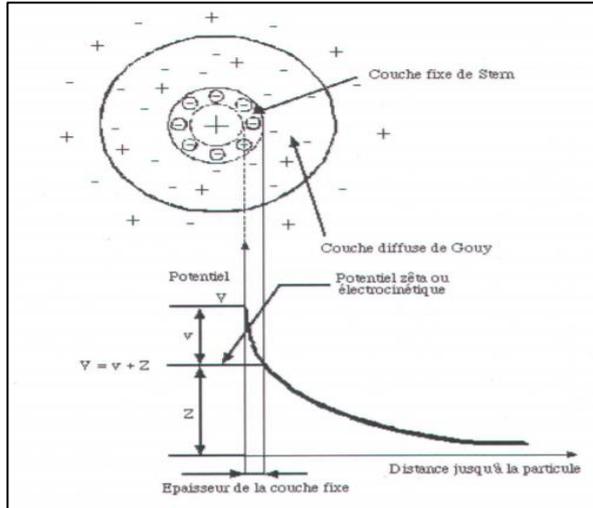


Figure I.2 : Double couche autour d’une particule en suspension.

L’ajout d’un agent coagulant (un électrolyte de charge opposé) permet de diminuer le potentiel répulsif de cette couche, donc de l’amincir suffisamment jusqu’à la faire presque disparaître. Ainsi, une fois les charges neutralisées, c’est la force naturelle d’attraction qui existe entre deux ou plusieurs particules (forces de Van Der Waals) qui permet la formation des micro-flocs.

En comparaison, la floculation est également un attachement entre les particules fines de solide (minéral ou autre). Par contre, dans ce cas, l’agglomération doit se faire à l’aide d’agents pontant comme des chaînes polymériques puisqu’il n’y a pas de neutralisation de la charge des particules. Dans ce cas, il y a formation directe de flocs.

La coagulation peut être utilisée seule, tout comme la floculation, mais ces deux techniques sont souvent utilisées conjointement (coagulation suivie de floculation) dans le traitement des eaux usées afin de former des flocs plus stables et plus denses, ce qui facilite leur récupération lors de la décantation ou de la filtration.

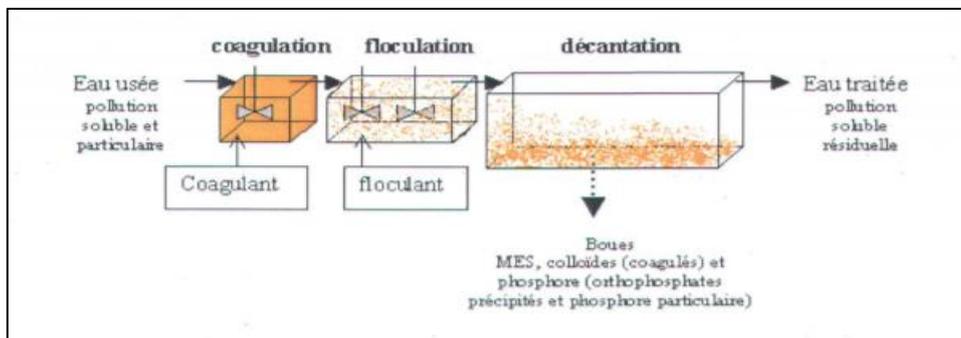


Figure I.3 : Filière de traitement d’eau usée par coagulation-floculation chimique [20].

La coagulation chimique est largement utilisée en industrie puisqu'il s'agit d'une technique relativement simple lorsque les concentrations en coagulants et en flocculant sont bien connues. Par contre, un des inconvénients de cette méthode est la nécessité d'ajouter des produits chimiques qu'il faut transporter et entreposer, ce qui augmente les coûts d'opération. De plus le produit chimique ajouté induit également à l'ajout d'anions indésirable (ex : sulfate) et la production de boues métalliques n'est pas non plus désirable.

I.I.4.3.2.2 Séparation membranaire

Ce qui distingue la séparation membranaire de la filtration standard est l'épaisseur du milieu filtrant utilisé. En effet, une membrane est composé d'un matériau qui se présente sous forme de parois minces (0,04 à 2 mm) et qui a la propriété d'opposer une résistance sélective au transfert des différents constituants de l'eau usée à traiter. Cette caractéristique permet la séparation spécifique de certains éléments composant le fluide à traiter.

Plusieurs types de techniques de séparation font partie de la séparation membranaire, tout dépend de la taille des polluants à éliminer. C'est le cas de la microfiltration (MF), de l'ultrafiltration (UF), de la nano-filtration (NF), et de l'osmose inverse (OI). Chacune de ces filtrations a son propre domaine de séparation. Dans le cas de la microfiltration, il est possible d'éliminer des particules de l'ordre de 0.05 à 50 µm, l'ultrafiltration présente de son côté un seuil de coupure de 1 à 100 nm, celui de la nano-filtration est de 0,8 à 0,9 nm, tandis que l'osmose inverse retient les particules de 0.1 à 6nm.

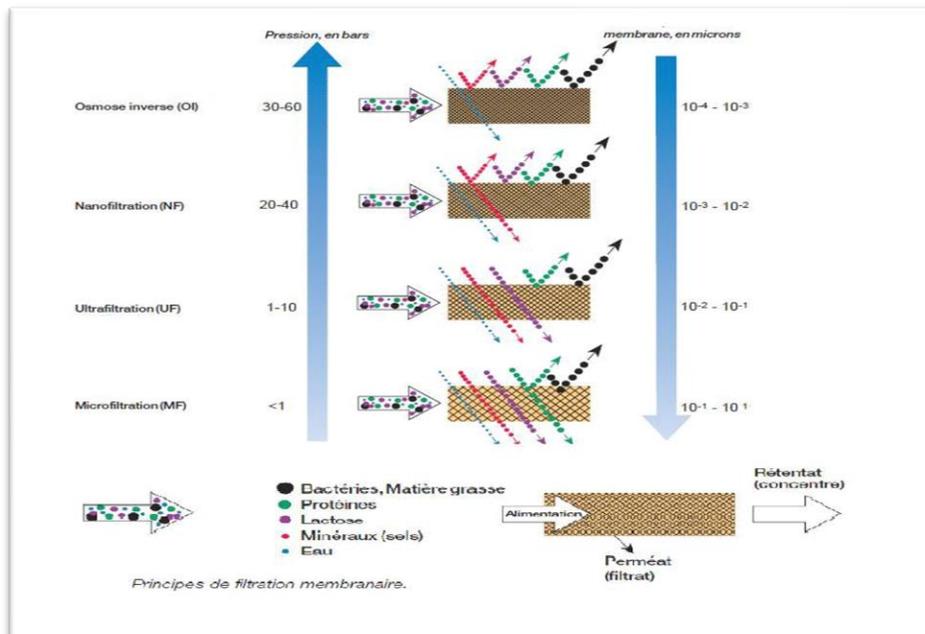


Figure I.4 : Principe de la filtration membranaire

Les membranes utilisées lors de la séparation membranaire peuvent être soit organiques (ex : polymère), ou minérales (ex : alumine frittée), et leur structure peut être homogène (propriétés structurelles constantes sur toute leur épaisseur), asymétrique (propriétés structurelles variables de la surface vers le centre) ou composite (matériau sélectif déposé sur un support poreux quelconque).

Chacune des membranes possède ses propres avantages et inconvénients et le choix à faire repose surtout sur les caractéristiques de l'eau à traiter et sur l'élimination des implantations physique du système. Par exemple, l'utilisation d'une membrane spiralée présente l'avantage de pouvoir travailler à haute pression, mais le risque de colmatage est plus important [19].

I.I.4.3.2.3 Adsorption sur charbon activé

Le traitement sur charbon actif est une autre technique de traitement qui s'applique surtout à des eaux usées chargées en composés organiques dissouts. En effet, c'est majoritairement par adsorption chimique que le charbon agit sur la molécule, ce qui implique que ce ne sont pas les MES qui sont visées lors de ce traitement.

Le charbon actif peut se présenter sous deux formes, soit en poudre CAP, soit sous forme de graines CAG. Le CAP se présente sous la forme de particules de 8 à 50 μm de diamètres [19] et il est ajouté directement à l'entrée de l'effluent brut pour permettre la réaction d'adsorption pendant l'agitation de l'eau usée. Une fois le charbon chargé en polluants, il est séparé de l'eau traitée par décantation ou filtration. Son utilisation est simple et pratique, mais il est impossible de le régénérer ce qui entraîne des coûts supplémentaires pour l'achat continu de charbon frais. Pour cette raison il est plus économique de n'utiliser le CAP que lorsqu'il y a des pointes de concentration importante en polluants et d'utiliser le CAG.

Le CAG se présente sous forme de grains de 0.25 à 3mm, de diamètres [19], et vu la grosseur des granules utilisées, il est possible d'en former des filtres fixes à la surface desquels l'eau à traiter est déversée. Par percolation, l'eau circule dans le filtre et le phénomène d'adsorption se produit entre les polluants et le charbon actif. Un avantage important du CAG est la possibilité, dans le cas où le filtre est saturé, de le régénérer par une méthode chimique (lavage à la soude et vapeur), ou une méthode thermique (combustion du charbon à 650-800°C). Dans tous les cas, les polluants sont éliminés du charbon et celui-ci peut être réutilisé de nouveau pour traiter de nouvelles eaux usées.

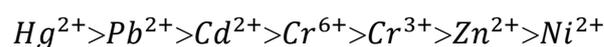
I.II Les métaux lourds

Le terme de métaux lourds est quelque peu arbitraire et trompeur car les métaux ne sont pas lourds en termes de masse atomique, de densité ou numéro atomique et n'ont pas un caractère entièrement métallique (par exemple l'arsenic). Cette appellation est donnée aux éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes [21] caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5g/cm³.

Ces métaux rejetés dans la nature (air, sol, eau) au-delà d'un certain seuil, ils peuvent déclencher un bouleversement qui peut nuire à l'homme et son environnement [22], pourtant nécessaire à l'organisme en petites quantités, ils ont la particularité de ne pouvoir être éliminés, ils changent simplement de forme (fort caractère bio accumulatif). A cet effet, plusieurs chercheurs à travers le monde se sont intéressés directement par des études approfondies sur les propriétés et les effets de ces éléments, nous citons P. Miramand et al. [23] k. Moustaid et al. [24] C. Harpet [25] Et autres.

Les éléments métalliques surveillés sont le fer, le chrome, le zinc, le nickel, qui sont utiles au monde vivant en très faibles quantités, et les métaux lourds, dont on ne connaît aucune utilité pour l'homme, et qui ont la propriété de s'accumuler dans la chaîne alimentaire : mercure, cadmium, plomb, arsenic,... etc.

Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant [26] :



I.II.1 Définition

Les métaux lourds ont de multiples définitions. Elles changent selon le contexte ainsi que l'objectif de l'étude.

Scientifiquement et techniquement parlant ils peuvent être définis comme suit :

- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z= 11)
- Tout métal ayant une densité supérieur à 5 [27].

Géologiquement parlant par exemple, les chercheurs définiront les métaux lourds comme tout métal réagissant avec la pyrimidine.

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables sont principalement :

- L'arsenic (As),
- Le cadmium (Cd),
- Le chrome (Cr),
- Le mercure (Hg),
- Le nickel (Ni),
- Le plomb (Pb),
- Le sélénium (Se),
- Le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement :

- L'arsenic (As),
- Le cadmium (Cd),
- Le chrome (Cr),
- Le cuivre (Cu),
- Le mercure (Hg),
- Le manganèse (Mn),
- Le nickel (Ni),
- Le plomb (Pb),
- L'étain (Sn),
- Le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (Tableau I.5), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement.

Tableau I.5 : Classification périodique des éléments [28].

Bloc s												Bloc p					
H		■ Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

On les retrouve principalement dans les eaux usées industrielles et municipales (Cd, Cu, Pb, Zn), les précipitations atmosphériques et les eaux provenant de l'activité agricole (Hg, Cu, Pb).

Les aliments, légumes, céréales, fruits, poissons peuvent être contaminés par l'accumulation du produit toxique à partir du sol ou de l'eau.

I.II.2 Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement

Aux faibles concentrations, certains métaux sont essentiels pour le métabolisme cellulaire des organismes vivants tel que le vanadium (5,95% g/cm³), le zinc (7.14g/cm³), le fer (7.86g/cm³), le cobalt (8.9g/cm³) et le cuivre (8.92g/cm³). Ces éléments à l'état de trace sont appelés oligo-éléments, ils participent à l'activité biologique normale et leurs absence dans l'organisme humain provoque les conséquences résumées dans le tableau suivant :

Tableau I.6 : Conséquences de l'absence de certains métaux lourds dans l'organisme humain.

Eléments	Constituant de ...	Conséquence
Cr	Facteur de tolérance du glucose	Diabète
Co	Vitamines B12	Anémie

Fe	Hémoglobine	Diminution de la distribution d'O ₂
Cu	Tyrosinase	Suppression de la formation de pigments

I.II.2.1 Effet sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres. [29-30]

Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

- Irritabilité,
- Peur,
- Nervosité,
- Inquiétude,
- Instabilité émotionnelle,
- Perte de confiance,
- Timidité (symptôme principal chez les adolescents) ,
- Indécision,
- Perte de la mémoire immédiate,
- Toutes les sortes d'insomnies,
- Dépression.

Le classement des symptômes est donné dans le Tableau ci-dessous :

Tableau I.7 : Le classement des symptômes

Neurologiques	De la tête	Digestifs	Cardiaques
Fourmillement des mains	Saignement des gencives	Allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait	Arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque
Sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs (symptôme	Gencives qui se retiennent mettant l'os du maxillaire à nu	coliques	Problèmes de pression (à ce sujet une étude à long terme effectuée sur 10.000 patients

caractéristique des perturbations dues aux mercure)			démontre qu’après six mois de traitement au DMPS, c’est un chélateur, les problèmes de pression avaient disparu et que le taux de cholestérol s’était normalisé)
Léger tremblement des mains	Dents qui bougent		
	Mauvaise haleine		
	Sentiment de brûlure sur les lèvres, la langue et le visage		
	Abcès buccaux		
	Vertiges		
	Sifflement dans les oreilles		
	Troubles de l’audition et de la vision		

Le Tableau I.8 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé [31].

Tableau I.8 : Les effets de certains métaux lourds sur la santé.

Métaux	Effet sur la santé
Arsenic	Cancérogène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...) ; Pas d’organes cibles pour les expositions de longues durées.

Cadmium	<p>Potentiel toxique élevé ;</p> <p>Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ;</p> <p>Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes</p>
Chrome	<p>Les chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme ;</p> <p>Trouble dermatologiques, anémie ;</p> <p>Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma ; Cr VI cancérigène (groupe A1: cancer prouvé chez l'homme)</p>
Cuivre	<p>Effet irritant par inhalation, allergie par contact ;</p> <p>Lésions du foie par voie orale sur période longue</p>
Mercure	<p>Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ;</p> <p>Cerveau et rein touchés ;</p> <p>Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique ;</p> <p>Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus</p>
Nickel	<p>Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ;</p> <p>Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon</p>
Plomb	<p>Entraîne l'anémie forte dose ;</p> <p>Perturbe le système nerveux et les reins ;</p> <p>Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)</p>
Vanadium	<p>Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches</p>
Zinc	<p>Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation ;</p> <p>Mais le chromate de zinc est cancérigène</p>

En revanche, un équilibre doit être trouvé entre un excès et un défaut de ces métaux lourds. Le tableau qui suit donne l'absorption moyenne quotidienne de quelques métaux lourds par l'homme ainsi que le temps de demi-vie biologique.

Tableau I.9 : Absorption moyenne de quelques métaux lourds par l'homme [32].

Métal	Absorption (mg)	Temps de demi-vie biologique
Hg	0.003	1 année (a) dans le cerveau
Cd	0.03	>10 ans dans le foie et les reins
Cr	0.25	1.7ans
Mo	0.3	5 jours
Pb	0.35	15...30 jours dans le sang ; 2ans dans les os
Co	0.4	9.5 jours
Cu	1.3	80 jours
Mn	4.4	17 jours
Zn	14500	2.6 ans
Fe	15000	2.3 ans

I.II.2.2 Effet sur l'environnement

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 [33] :

- ✓ La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influence considérablement la présence et l'activité des populations.
- ✓ La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un même biotope selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope.

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests écotoxicologiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophiques différents. Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (*Apis mellifica*), des oiseaux (*Coturnix japonica*, *Colinus virginianus*, *Anas platyrhynchos*) ou des mammifères estiment l'inhibition de la germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire [34].

I.II.3 Les sources de contaminations par les métaux

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries, le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie. La circulation routière génère des pollutions aux plomb et zinc [35].

En règle générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles. Ceux ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants. Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds participant à leurs diffusion dans l'environnement.

Tableau I.10 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [36].

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Mn, Sn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Matériaux de construction	Zn, Pb, Cu
Stabilisateurs dans PVC	Notamment du Pb

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Haidar, Moussa. Evaluation de la qualité de l'eau de bassin supérieure de la rivière du Litani, Liban : approche Hydrogéochimique. Thèse de doctorat : géoscience. Université de Lorraine 2014.
- [2] Desjardins R. (1997)., Le traitement des eaux. 2ème édition. Ed. Ecole polytechnique de Montréal, Canada, 303p.
- [3] Ramade F. (2000)., Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Ed. Ediscience international, Paris, 689p
- [4] Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconi A. (2004)., Réutilisation des eaux usées : -risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p.
- [5] Rincon N. (2002) Anaerobic treatment f petroleum production water. Thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées. Toulouse
- [6] Coelho A., A. V. Castro, M. Dezotti et G.L. Jr Sant'anna (2006) Treatment of Petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. J. Hazard Mater., B 137, 178-184
- [7] Seyhi, B., Droguil, P., Buelna, G., Blais, J.-F. & Heran, M. (2011). État actuel des connaissances des procédés de bioréacteur à membrane pour le traitement et la réutilisation des eaux usées industrielles et urbaines. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 24 (3), 283–310.
- [8] Faby J.A., Brissaud F. (1997)., L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation. Office International de l'Eau, 76 pages.
- [9] Belaid N. (2010). Evaluation des impacts de l'irrigation par les eaux usées traitées sur les plantes et les sols du périmètre irrigué d'El Hajeb-Sfax : salinisation, accumulation et phytoabsorption des éléments métalliques. Thèse Doctorat de l'Université de Sfax., 1- 39
- [10] Hamoda M.F. (2004) -Water strategies and potential of water reuse in the south Mediterranean countries. Desalination 165., 31-41
- [11] FAO. (2003). L'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilisation.,73

- [12] Madigan Michael et MARTINKO John. (2007) -Biologie des microorganismes. 11ème édition, Pearson/éducation, Paris., 918-932.
- [13] Direction Risques Biologiques, Environnementaux et Occupationnels (DRBO). (2006) -Avis réutilisation d'effluents de stations de traitement d'eaux usées domestiques pour l'irrigation d'un terrain de golf groupe scientifique sur l'eau. Institut de santé publique Québec., 17
- [14] Asano, adapté d'Asano (1998) et du site Internet du ministère de la Santé du Canada (www.hc-sc.gc.ca).
- [15] Mémento technique de l'eau, huitième édition, Dégremont 1978.,5
- [16] Le Hyaric R. (2009) -Caractérisation, traitabilité et valorisation des refus de dégrillage des stations d'épurations. Thèse Doctorat l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon., 30-34.
- [17] Site officiel du ministère des ressources en eaux
- [18] Brame V, (1986), les procédés physico-chimiques d'épuration des eaux usées urbaine. Série de documents techniques A.F.E.E.
- [19] Blais J.F (2004), cours Eau 454 assainissement des eaux, note de cours. INRS-ETE, université du Québec, Québec, QC, Canada.
- [20] Académie des biotechnologies de Grenoble (2006)
- [21] Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologique, RAPPORT N°26, France, 2001–2002.
- [22] P Wuithier, Raffinage et génie chimique, Édition Technip. Paris, 1972.
- [23] X. Daupley, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Géologie de l'Ingénieur, 2004.
- [24] H.G. Montes, X. Dauplay, L. Martinez, S. Escoer, ET D. Rousset, Applied Clay Sci. 25, (2004) 187-194.
- [25] J.C. Miranda-Trevino, C.A. Coles, Appl. Clay Sci. 23 (2003) 133-139.
- [26] <http://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm>.
- [27] M. Gérard Miquel et al, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé,

Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).

- [28] E. Fourest, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).
- [29] M. Dietrich Klinghardt, Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich. le 14 mai (1998).
- [30] P. Duverneuil, B. Fnouillet, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, État de l'art, Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris. (1997).
- [31] Galsomies L. Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses ; ADEME édition (1999).
- [32] C. Bleifet, R. Perraud, Chimie de l'environnement Air, Eau, Sol, Déchets 1^{er} édition (2004). théorique et expérimentales», thèse de doctorat; Université de Neuchâtel; Décembre 2002.
- [33] Ghodbane, L Nouri, O Hamdaoui, M Chiha. Kinetics and equilibrium study for sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. Journal of Hazardous materials, Volume 152, Page 148-158, Issue 1, 21 March 2008.
- [34] J.Berthelin.Paul-Henri Bourrelier. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, 1998.
- [35] D. Uverneuil, B. Fnouille, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER (1997).
- [36] J. M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau. Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERIS DRC-MECO-. (2005) 2004-59520.

CHAPITRE II :

ADSORPTION.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption. L'adsorption constitue une méthode efficace de séparation des mélanges gazeux ou liquides dont le constituant diffère par leur structure chimique. Aujourd'hui, elle est reconnue comme un phénomène significatif dans la majorité des industries pétrolières, pétrochimiques, physiques, biologiques, et chimique. L'adsorption, particulièrement par le charbon actif est devenue une opération très utilisée pour la purification des eaux, eaux usées et dans une gamme variée de problèmes environnementaux et pharmaceutiques.

II.1 Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser [1] en 1881. Il voulait différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [1].

L'adsorption est un phénomène réversible physico-chimique de surface, à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur, qui se produit par une modification de concentration à la couche séparatrice des deux milieux provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz. Ce processus peut avoir lieu à l'interface entre n'importe quel système biphasique, tel que : le système liquide -liquide, liquide - solide, gaz - liquide, et gaz - solide.

La substance étant concentrée ou adsorbée est appelée l'adsorbat et la phase adsorbante (solide) est appelée l'adsorbant qui est généralement le siège de l'adsorption.

L'interprétation de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption,
- Les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique,
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution [2].

Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (Figure II.1).

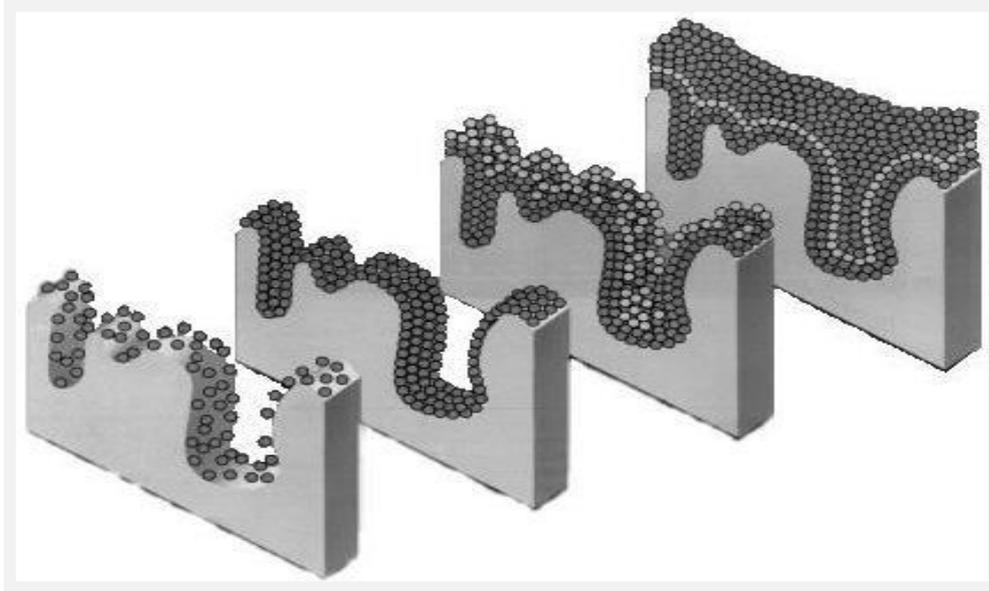


Figure II.1 : Représentation de l'adsorption sur la surface d'un adsorbant.

II.2 Applications

L'adsorption en état gazeux est employée pour le séchage et la purification des gaz ainsi que la récupération de certains constituants contenus dans des gaz naturels et industriels. En phase liquide, elle est utilisée pour la purification des fractions pétrolières et des huiles de graissage, pour la récupération des hydrocarbures aromatiques et l'épuration des monomères obtenus dans la production des résines des matières plastiques.

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
 - La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité;
 - La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange;
- Parmi les applications, on peut citer :
- Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz;
 - Le raffinage des produits pétroliers;
 - La catalyse de contact;
 - La déshumidification et de la désodorisation de l'air;
 - La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation;
 - La décoloration des liquides;

- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'absorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

II.3 Types d'adsorption

II.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption), peu spécifique et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée. L'adsorption physique est rapide, se produisant aux basses températures et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et est considérée comme faible : la désorption peut donc être totale [3].

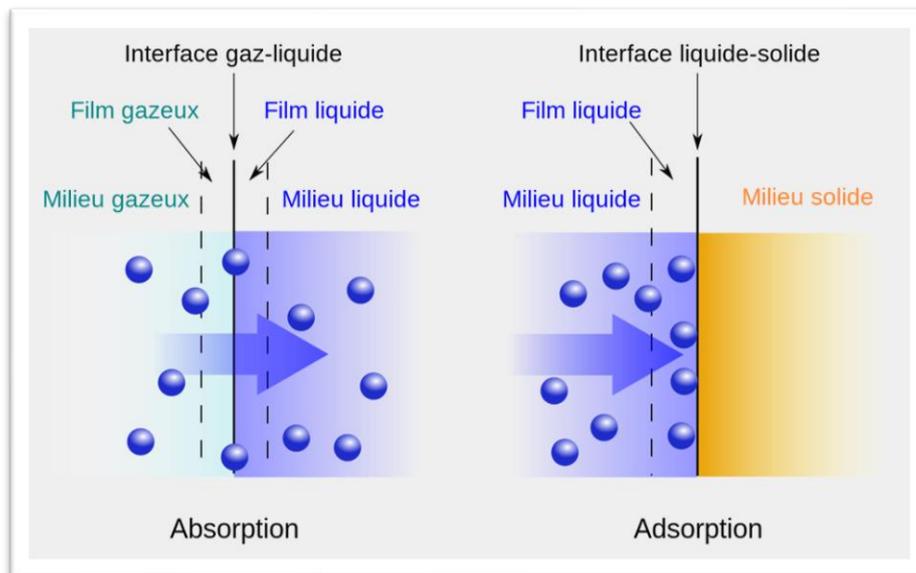


Figure II.2 : Adsorption/absorption.

II.3.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible (ou difficilement réversible) et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques (liaisons covalentes, ioniques ou métalliques). L'énergie d'adsorption est comprise entre 100 et 400 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: la désorption est difficile. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches,

alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [4]. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

Tableau II. 2 : Les différences qui existent entre la physisorption et la chimisorption.

	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der Waal électrostatique	Ionique ou covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Facile	Difficile
Type de couche	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire

II.4 Mécanisme de l'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure 2, fait intervenir les étapes suivantes :

1^{ère} étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

2^{ème} étape (la diffusion interne) : déplacement de l'eau liée jusqu'au contact avec l'adsorbant.

3^{ème} étape : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.

4^{ème} étape : l'adsorption des molécules dans les micropores.

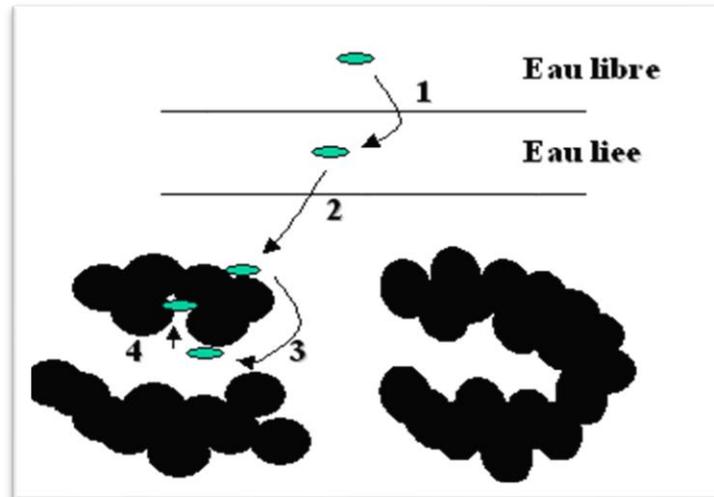


Figure II.3 : Les étapes du transfert d'un adsorbat lors de son adsorption.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [5] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement, pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse. Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

II.5 Les paramètres influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est du sans doute, à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter. Ces différents facteurs sont :

II.5.1 La concentration

On observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich lorsque les concentrations dissoutes sont faibles. On remarque alors que l'adsorption passe fréquemment par un maximum puis décroît pour devenir négative.

II.5.2 La vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est moins rapide. La viscosité de la solution

doit être facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, il est donc invraisemblable qu'en diminuant la viscosité on augmente la vitesse.

II.5.3 La nature de l'adsorbant :

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, en général, l'adsorbant travaillant en phase gazeuse a des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase liquide. Dans ce cas, les adsorbants agissent tout d'abord par leur surface externe. La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont appelés Hydrophiles, d'autres part, les adsorbants non polaires sont en général dit Hydrophobes [6-7].

II.5.4 La nature de l'adsorbant

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, de même, moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbant sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbant à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne)

II.5.5 L'effet du pH

Le *pH* d'une solution a un effet sur le taux d'adsorption. La capacité d'adsorption augmente pour des valeurs de *pH* diminuant la solubilité de l'adsorbant. L'adsorption des acides organiques est plus favorable à bas *pH* alors que les bases le sont à *pH* élevé. Cependant, le *pH* optimal d'adsorption doit être déterminé expérimentalement.

II.5.6 La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

II.5.7 La surface spécifique

La surface spécifique est une caractéristique importante et peut être directement proportionnelle à l'élimination d'un adsorbant donné [8].

II.5.8 Le temps de contact

C'est le temps fourni pour permettre aux polluants de migrer jusqu'à la surface du charbon. La masse adsorbée de polluant par unité de masse d'adsorbant dépend de la concentration

du polluant en phase aqueuse. À l'équilibre il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restant en solution [9].

II.5.9 La charge de l'adsorbant

La vitesse, la capacité et la chaleur d'adsorption diminuent lorsque la charge (fraction adsorbée) de l'adsorbant augmente [10].

II.6 Description des isothermes

II.6.1 Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isothermes représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés.

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) à température constante. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées au réacteur statique.

Elles permettent essentiellement :

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

Cependant, il est nécessaire de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux. En effet, leur allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches.

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} = \frac{X}{m} \quad (1)$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L),

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L),

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g),

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V$,

m : masse d'adsorbant (masse initiale de charbon actif) (g),

V : volume de la solution (L).

Avec :

$$X = (C_0 - C_e) \cdot V \quad (2)$$

II.6.2 Classification des isothermes d'adsorption

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique, selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique, comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller). Par la suite d'autres équations ont été développées [11].

II.6.2.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir [12] a été proposée en 1918. C'est un modèle simple et largement utilisé. L'équation de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- on admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- l'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz.
- tous les sites sont thermodynamiquement identiques et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche [13].

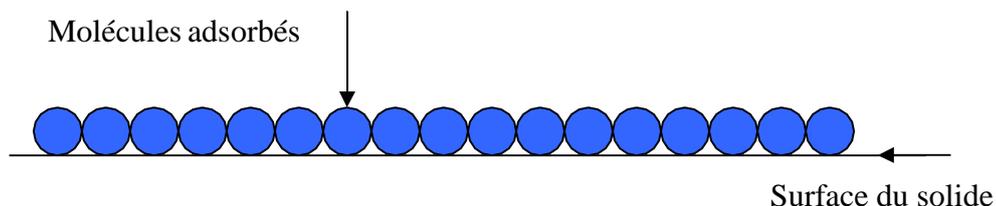


Figure II.4 : Modèle d'une monocouche.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{b\left(\frac{x}{m}\right)_0 C_e}{1 + bC_e} \quad (3)$$

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l),

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g),

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g),

b : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ($b \propto e^{-\Delta G/RT}$) (1/mg) [11]. R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

L'équation est linéarisable selon la représentation de Weber (forme II) [14] de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{b\left(\frac{x}{m}\right)_0} + \frac{C_e}{\left(\frac{x}{m}\right)_0} \quad (4)$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ (forme I) ou $C_e/q_e = f(C_e)$ (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b [15].

La "favorabilité" de l'isotherme est vérifiée par le paramètre adimensionnel RL de Hall [16] et qui se présente sous la forme suivante :

$$RL = \frac{1}{1 + b.C_0} \quad (5)$$

b : constante de Langmuir (1/mg)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

Lorsque :

- $0 < RL < 1$, l'isotherme est favorable),
- $RL=1$, linéaire),
- $RL>1$, l'isotherme est défavorable),
- $RL = 0$, irréversible.

Ce modèle peut présenter quatre types d'isothermes reliés aux divers modes de fixation du soluté sur le solide [17].

-Type S : indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

- **Type L** : indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- **Type H** : ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C** : ligne droite croissante, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant) ; concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

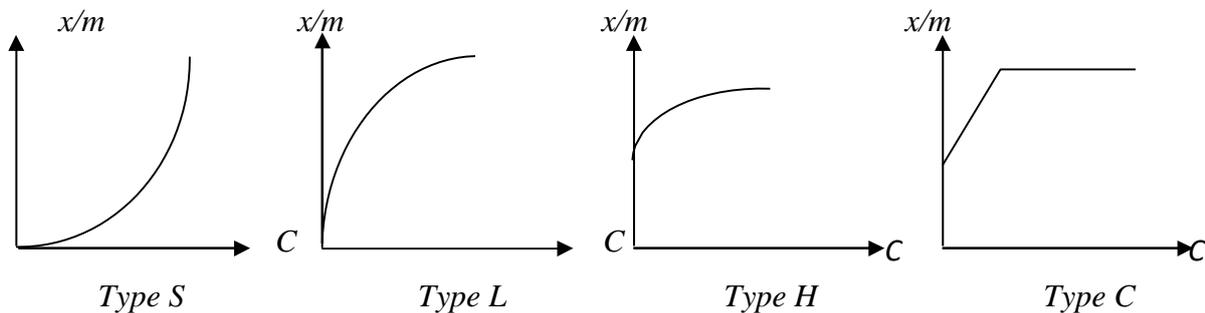


Figure II.5 : Les différents types d'isothermes de Langmuir.

II.6.2.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich [18] a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbant. Elle se présente sous la forme :

$$\frac{x}{m} = Kf \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \tag{6}$$

Où :

X : quantité d'impureté adsorbée (mg ou mmole),

M : masse de l'adsorbant (g),

x/m : quantité d'impureté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

C_e : concentration résiduelle de l'adsorbant à l'équilibre (mg/l ou mmole/l),

Kf : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant.

La linéarisation de l'équation (6) donne :

$$\ln \frac{x}{m} = \ln Kf + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{7}$$

Des valeurs élevées de K_f et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté. Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car q_e croît sans limite si C_e croît. Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées. Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_f$.

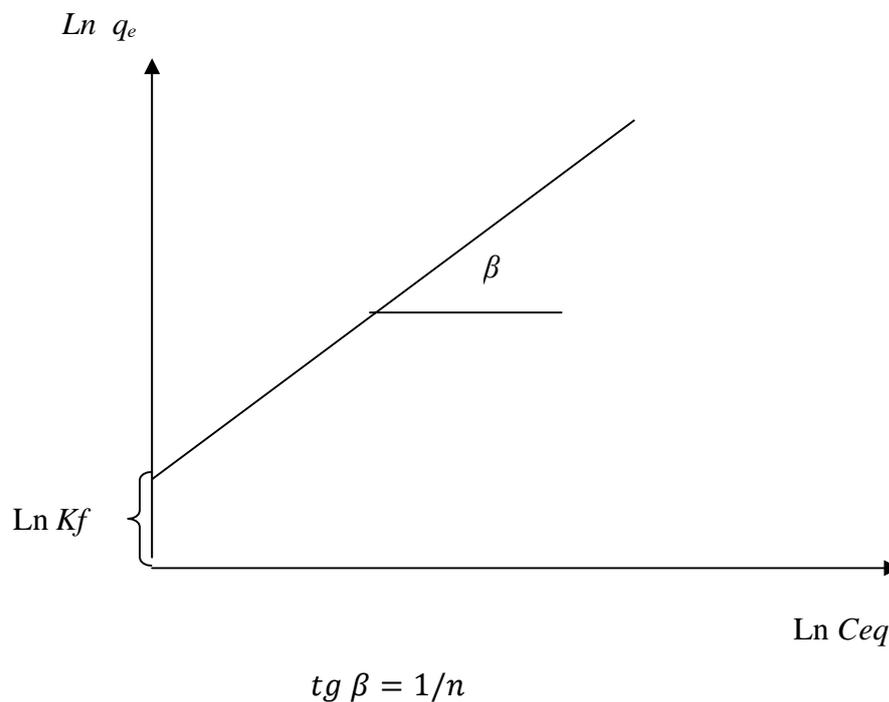


Figure II.6 : Représentation graphique de l'équation de Freundlich.

D'après Halsey [19] :

$$K_f = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \tag{8}$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale C_0 constante et des masses de charbon actif variables; ainsi $\ln q_m$ est la valeur extrapolée de $\ln q_e$ pour $C=C_0$.

II.6.2.3 Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER)

L'isotherme de BET, repose sur les hypothèses suivantes:

- plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant),
- les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant),
- chaque site est indépendant des sites voisins.
- l'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les molécules successives suivantes.

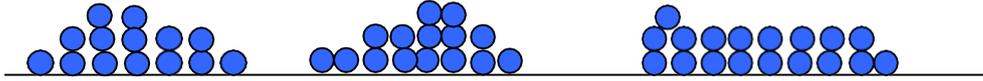


Figure II.7 : Modèle des multicouches.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET s'écrit :

$$\frac{C}{(C_s - C) \left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{A \left(\frac{x}{m}\right)_0} + \frac{A-1}{A \left(\frac{x}{m}\right)_0} \frac{C}{C_s} \quad (9)$$

Où :

C_s : Concentration de saturation en (mg/l),

(x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g),

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g),

A : constante déterminée empiriquement.

II.6.2.4 Isotherme de Temkin

Temkin [20] se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante:

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \text{Ln}K_0 \cdot C_e \quad (10)$$

θ représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation :

$$\theta = \frac{\frac{x}{m}}{\left(\frac{x}{m}\right)_0} \quad (11)$$

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$\left[\frac{x}{m}\right] = \left[\frac{x}{m}\right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \text{Ln}K_0 + \left[\frac{x}{m}\right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln}C_e \quad (12)$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l),

K_0 : constante d'équilibre),

ΔQ : variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole),

(x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g),

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption, en (mg/g).

Si on trace $(x/m) = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de pente et d'ordonné à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ .

II.7 Cinétique d'adsorption

La cinétique de l'adsorption présente un intérêt considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle basée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour améliorer un adsorbant et pour atteindre la cinétique la plus rapide possible [21]. L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques, nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution. Les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de soluté en solution sont les suivants :

II.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [22] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (13)$$

Où :

q : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

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

q_t : la capacité d'adsorption au temps t (mg/g),

K_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1}).

Après intégration de l'équation (13) et application des conditions aux limites $q=0$ à $t=0$ et $q=q$ à $t=t$, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [23-24].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 \cdot t \quad (14)$$

En traçant $\ln(q_e - q) \frac{1}{q_e}$ en fonction du temps t , on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption k_1 .

II.7.2 Modèle du pseudo-second (modèle de Blanchard)

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k^2(q_e - q)^2 \quad (15)$$

Où :

q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption en (mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement.

K_2 est la constante de vitesse d'adsorption en (g/mg.min)

Après intégration de l'équation 3 et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante : [23-24]

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (16)$$

Où :

K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre en (g/mg.min)

II.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire (modèle de Weber et Morris)

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [25] ont indiqué que, dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C_d \quad (17)$$

Où :

k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min).

L'ordonnée à l'origine C_d en (mg/g), renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Si :

$Q_t = f(t^{1/2})$ est une droite, la pente de cette droite sera égale à k_{id} .

II.7.4 Modèle de Boyd

Afin de déterminer l'étape limitant de la cinétique d'adsorption, Boyd a proposé un modèle basé sur la supposition que la diffusion intra particulaire est la seule étape limitant contrôlant le processus.

L'équation de la cinétique de Boyd est donnée par :

$$F = 1 - [6 \pi^2 e^{-Bt}] \quad (18)$$

Où :

q : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

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

F : fraction du soluté adsorbé à l'instant t ; F est donnée par :

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (19)$$

L'expression de la cinétique de Boyd peut être représentée par :

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (20)$$

Où :

B_t : fonction mathématique de F

Si la courbe tracée de $B_t = f(t)$ est une droite qui passe par l'origine, on conclura que le processus de sorption est gouverné par la diffusion intra particulaire, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle.

II.7.5 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (21)$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [26] supposent que $\alpha\beta t \gg 1$.

En appliquant les conditions: $q_t = 0$, à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation (9) devient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) \quad (22)$$

Où :

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g),

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min),

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg),

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé $q_t = f(\ln t)$.

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption active sur une surface d'un solide hétérogène [27].

II.8 Etude des paramètres thermodynamiques

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques, alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. La relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat, de sorte que la détermination des paramètres thermodynamiques constitue un critère de choix, pour une

meilleure compréhension de cette relation. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [28-29] qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Par ailleurs, l'évaluation de ΔG° (énergie libre de Gibbs) permet de prévoir la spontanéité (ou pas) d'un processus, tandis que grâce à ΔS , on peut apprécier le degré de désordre du couple adsorbat-adsorbant.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln k_d = \frac{-\Delta H}{R.T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (23)$$

Où :

k_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : Entropie (Joule/mole K)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$k_d = \frac{q_t}{C_e} \quad (24)$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln k_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH° , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S \quad (25)$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Tazerouti, Nassima. " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012)., 15.
- [2] Aziri, Sabrina. " étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou, (2012)., 12, 16, 17, 18, 20.
- [3] Benhamed, Imane. "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015)., 12, 22, 23, 24.
- [4] Benhamed, Imane. "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015)., 12, 22, 23, 24.
- [5] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, J. Colloid Interface Sci. 268 (2003) 28-32.
- [6] N.R. Khalil, Araastoopour, H., and Walhof, L. K. 2000. Synthesizing carbon from sludge. US Patent 6,030,922.
- [7] H.M. Mozammel, Marsahiro, O., and SC. B. Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation. Biomass and Bioenergy 22 : 397-400. (2002).
- [8] D.Lemarchand, Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rennes, 1981.
- [9] Groupe Suez (2019) Document d'enregistrement universel : Mécanismes d'adsorption ,Société anonyme au capital de 2 513 450 316 euros ,Tour CB21-16, place de l'Iris 92040, Paris La Défense Cedex.
- [10] P.A. Schweitzer (2003) Adsorption –INRS: charge adsorbant.
- [11] Acarr, A. Malchare. Non-dispersive interaction at liquid/liquid and liquid/solid interfaces, J. colloid interfaces sci., 149- 379, 1992.
- [12] C.E. Chitour, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2ème Edition, Alger, (1981).
- [13] I.Zkinaly, J.Deknay. Chem. Soc, Farady Trans 1-85, 1989.

- [14] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Wiley- interscience, John Wiley et Sons, 2nd Edition. (1981).
- [15] N. Barka (2004) Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, effet de pH (mémoire de master), 18. Université Ibn Zohr, Agadir.
- [16] J. Jr. Weber, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R L. et Pitts J N, Weley interscience, N Y. Chap. 5 (1972) 199-259.
- [17] P. Lafrance, M. Mazet, Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, Wat. Res, vol 20, p 123-129, 1986.
- [18] C.Abdelouahab, H. Ait Amar, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int, Sci de l'Eau, vol 3.,33-40, 1987.
- [19] H. Freundlich, An adsorption in solution. Z. Physik. Chem. 57 (1906) 385-471
- [20] D.Lemarchand et al, Etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif, Env. Tech, 1982.
- [21] M.PM Whittaker, and Grindstaff, L.I.. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218. (1974).
- [22] S. Lagergren, Kungliga Svenska Vetenskaps akademiens, Handl. 24 (1898) 1-39
- [23] Aziri, Sabrina. " étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou, (2012)., 12, 16, 17, 18, 20.
- [24] L, Mohamed. Et al. " Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline (Title)." J. Mater. Environ. Sci, 6, (2015), P. 1049-1059
- [25] W.J. Weber, J.C. Morris, J. sanitary Eng. Division 89 (1963) 31-60.
- [26] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption 12 (2006) 185-204.
- [27] A. Rodriguez, J. Garcia, G. Ovejero, M. Mestanza, J.Hazar. Mater. 172 (2009) 1311-1320.
- [28] A. Seidel-Morgenstern, G. Guiochon, Chem. Eng. Sci. 48 (1993) 2787-2797.
- [29] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, J. Therm. Anal. Calorim. 71 (2003) 751.

CHAPITRE III :

CHARBON ACTIF ET PRESENTATION DE LA PLANTE ALFA.

III.I. LES ADSORBANTS

III.I.1 Définition

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [1].

Il existe plusieurs types d'adsorbants tels que les argiles, les apatites, la silice, l'alumine, les zéolithes [2] et quelques roches [3]. Cependant, le charbon actif reste de loin le plus utilisé dans l'industrie [4].

Les charbons actifs sont des adsorbants connus depuis longtemps. Ils se caractérisent par leurs grandes surfaces spécifiques, leurs structures poreuses et leurs thermo stabilities [5]. La connaissance des caractéristiques des charbons actifs est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption et la désorption.

III.I.2 Critères de choix d'adsorbant [6]

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration ;
- Sélectivité élevée ;
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- Prix peu élevé.

III.I.3 Principaux adsorbants

Dans l'industrie, les adsorbants les plus utilisés sont les suivants :

III.I.1 Tamis moléculaires

Les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme, par exemple la séparation des hydrocarbures à chaînes linéaires et des hydrocarbures à chaînes ramifiées ou des hydrocarbures cycliques [7]. Les tamis moléculaires appartiennent à la famille des minéraux connue sous le nom de zéolithes. Le diamètre effectif des pores est de 3 à 5 Å pour les filtres moléculaires commercialement appelés « type A » et de 8 à 11 Å pour ceux de type X. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 .

III.I.3.2 Gels de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. Il se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m^2 , dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å [7].

La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension uniforme. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques et le traitement du gaz naturel.

III.I.3.3 Alumine activée

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500 m^2 avec des pores de 20 à 140 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [7].

III.I.3.4 Argiles activées (ou terres décolorantes)

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argile (bentonite, kaolinite, terre de Fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [7].

III.I.3.5 Charbon actif

Les charbons actifs sont des produits carbonés poreux qui contiennent un nombre considérable de cavités ou pores ce qui leur confère une surface de contact considérable comprise entre 700 et 2500 m^2/g . Ils sont constitués principalement de carbone, d'hydrogène et de petites quantités de soufre et d'azote. Ils se présentent sous forme d'une poudre noire plus ou moins fine et inodore.

Le conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) les définit comme suit: « Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux issus des procédés industriels peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces internes, ils sont par conséquent appelés adsorbants » [8].

La composition chimique du charbon actif dépend de la nature de la matière première initiale ainsi que des traitements qu'elle peut subir (activation). Ils peuvent renfermer en

dehors du carbone : de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du phosphore ou du calcium. La Figure III.1 représente la structure du charbon actif :

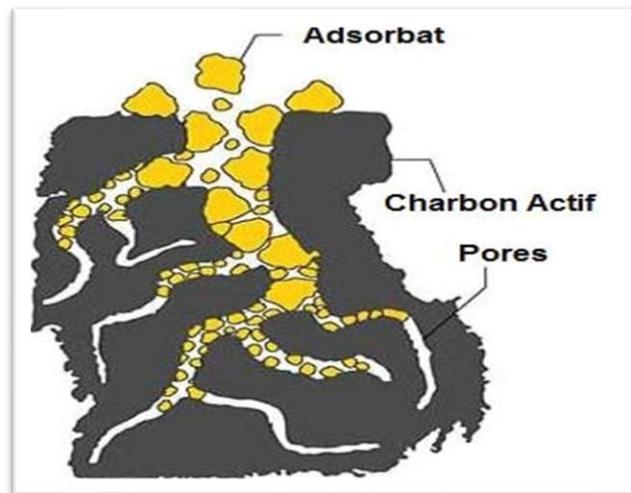


Figure III.1: Structure d'un charbon actif.

III.1.4 Source du charbon actif

Le charbon actif est des plus anciens adsorbants fabriqué industriellement, il est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique et inorganique qu'il soit d'origine animale, végétale ou minérale, tel que les matières bitumineuses et la lignite, la cellulose, la tourbe, le bois, les coques, les résines, les pneus automobiles usagés et les boues [9]. Le charbon actif prend son origine à partir d'un grand nombre de sous-produits agricoles [10]. Il en est de même pour le sucre qui est source d'un charbon actif de grande pureté [11]. Autant pour beaucoup d'espèces d'arbres et de plantes. Ces sources sont en général des biopolymères qui contiennent de la cellulose et de la lignine comme composants principaux.

III.1.5 Les différentes formes du charbon actif

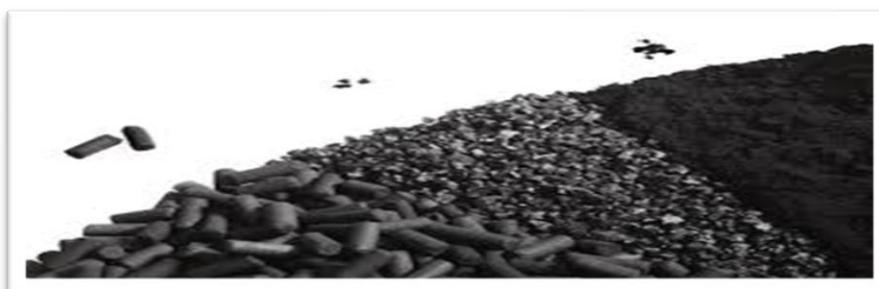


Figure III.2 : Les différents aspects du charbon actif.

Les formes de charbon actif les plus utilisés sont :

III.I.5.1 Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [12].



Figure III.3 : L'aspect du Charbon actif extrudé.

III.I.5.2 Le charbon actif en poudre

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide, mais sa difficulté de manipulation limite son utilisation industrielle [12].



Figure III.4 : L'aspect du charbon actif en poudre.

Les avantages et les inconvénients d'un charbon actif en poudre sont mentionnés dans le

tableau ci- dessous :

Tableau III.1 : Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre.

Avantages	Inconvénients
Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.	Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.
L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	

III.I.5.3 Le charbon actif en grains

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [12].



Figure III.5 : L'aspect du charbon actif en grain.

Les avantages et les inconvénients **des charbons actifs granulés** sont mentionnés dans le tableau ci-dessous:

Tableau III.2 : avantages et inconvénients du charbon actif en granulés.

Avantages	Inconvénients
La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement d'élimination.	Durée de vie limitée.
	Pré-filtration: les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement.
Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.	Coût: le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants. Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.
Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.	
Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.	
Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.	

III.I.6 Propriétés du charbon actif (adsorbant)

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

III.I.6.1 Propriétés texturales

III.I.6.1.1 Structure du charbon actif

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å (Figure III.6). La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [8].

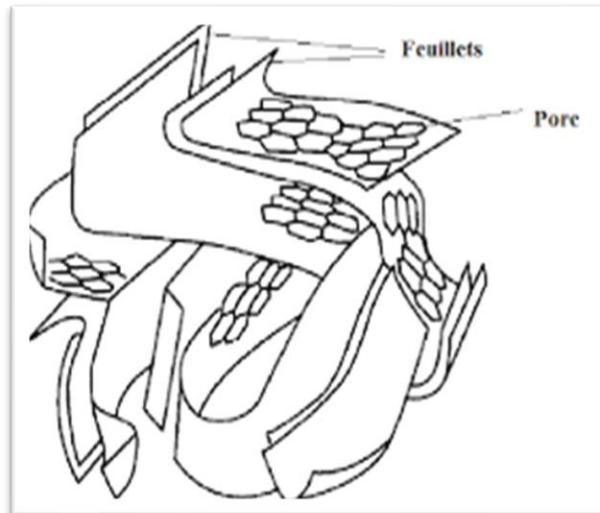


Figure III.6 : La structure d'un charbon actif.

III.1.6.1.2 La porosité

Elle représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité [13] selon la définition de l'IUPAC [14], la porosité est classifiée de la manière suivante

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- Mésopores : largeur entre 2nm et 50 nm.
- Macropores: largeur supérieure à 50 nm.

La porosité est créée pendant le processus de l'activation du précurseur. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. La présence de macropores crée une résistance au transfert de matière, généralement c'est un facteur limitant dans le cas des adsorbants en grain

III.1.6.1.3 La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [15-16].

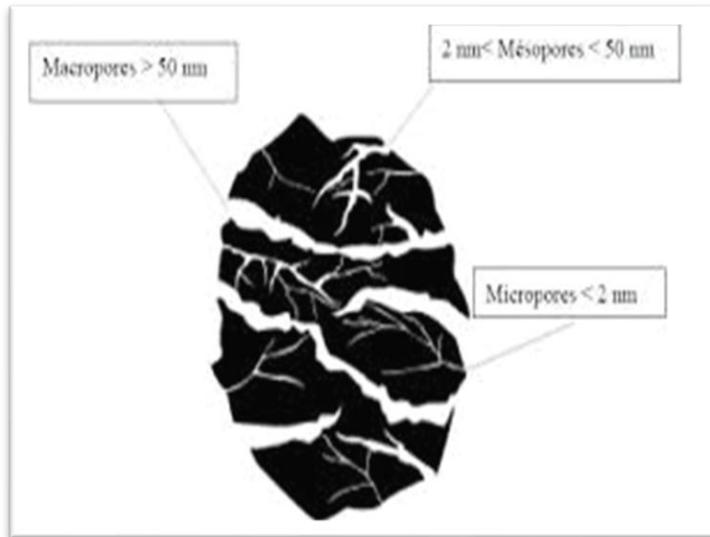


Figure III.7 : Structure poreuse du charbon actif.

III.I.6.1.4 La surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est par définition la surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g , représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [11]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores.

- **Détermination de la surface spécifique**

La surface spécifique d'un adsorbant est par définition la surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g , représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Son estimation est fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné. A cet effet, il suffit de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [17].

III.I.6.1.5 La surface externe

Il est important de bien différencier l'adsorption due à la microporosité (surface interne) de celle obtenue sur la surface externe [18]. La surface externe est non microporeuse et comprend les mésopores, les macropores et la surface des feuilletts aromatiques. Il est donc intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique BET à celle de l'aire externe. En effet, une adsorption multicouche peut se produire sur la surface externe du matériau poreux. En général, la surface externe varie entre 10 et 200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour un charbon actif [19].

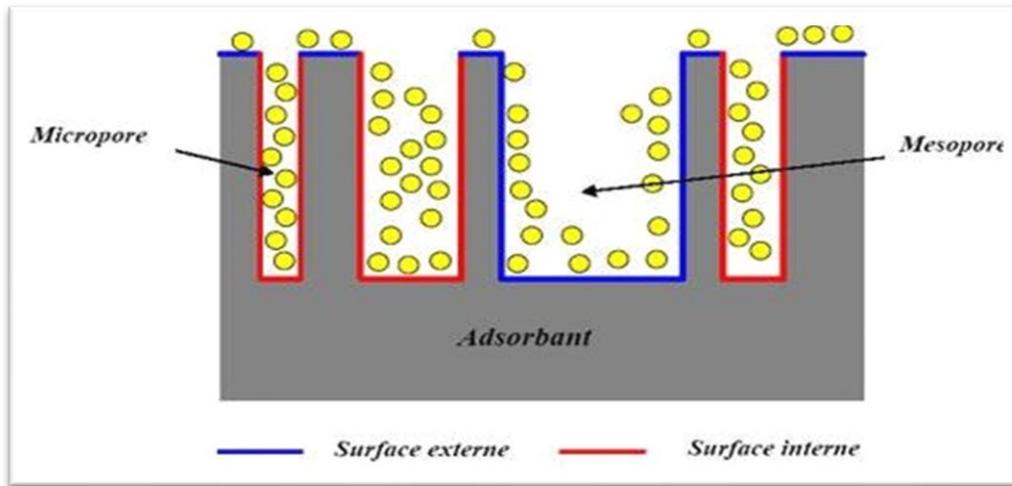


Figure III.8 : Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux.

III.1.6.2 Propriétés chimiques

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif (CA) des propriétés acido-basiques [20].

Les CA prennent un caractère acide quand ils sont exposés à l'oxygène ou à des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, l'acide nitrique ou à des mélanges d'acides sulfuriques entre 200 et 700°C. Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimiques [21].

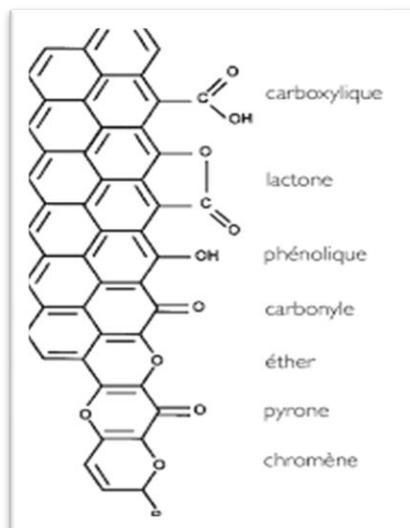


Figure III.9 : Les groupements de surface du charbon actif.

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- Les charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile
- Les charbons de type H au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.

III.I.6.3 Propriétés physiques

III.I.6.3.1 La dureté

Elle exprime la résistance du charbon actif à l’abrasion, l’usure, au tassement, à l’attrition et aux vibrations. C’est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu’il permet d’évaluer la formation de fines (poussières) nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d’activation [22].

III.I.6.3.2 La granulométrie

Elle conditionne la vitesse d’adsorption, plus le grain est petit plus le transfert vers le centre est rapide [23].

III.I.6.3.3 La masse volumique

Pour le charbon actif, la masse volumique varie entre 0.2 et 0.6 g/cm³. Une masse volumique plus élevée fournit une plus grande activité de volume et indique que le charbon actif est de meilleure qualité [24].

Tableau III.3 : Propriétés du charbon actif [4].

Propriétés physiques	Charbon actif	
	Grain	Poudre
Surface spécifique m ² /g	600 à 1500	800 à 1500
Diamètre effectif	0,55 à 1,05 mm	95 % < 150 mm (10 mm)
Coefficient d’uniformité	1,6 à 1,8	
Masse volumique	0,2 à 0,6	0,5 à 0,6
Masse volumique des particules	1,4 à 1,55	1,4 à 1,5

III.I.7 Facteurs caractérisant l’adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d’un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber;
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité: moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

III.I.8 Régénération du charbon actif

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. Il existe un certain nombre de techniques de régénération du CA : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique [25].

III.I.9 Utilisation du charbon actif

Charbon actif en poudre	Charbon actif granulé
Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.	Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels; aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les tâches, les colorants
Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.	Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.

• Quelques applications du charbon actif

Les charbons sont couramment utilisés dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organiques des rejets liquides des industries tels que : textile, papier, plastique,...etc.

Il existe d'autres utilisations du charbon actif qui sont :

- La récupération des solvants (tunnels de peinture) ou d'essence;
- La dessiccation des gaz ou des liquides;
- L'élimination des polyphénols et des métaux lourds;
- L'utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux.

III.I.9.1 Utilisations spécifiques**III.I.9.1.1 Elimination des substances organiques**

Le charbon activé est connu pour son pouvoir d'adsorber les substances organiques. Cette affinité provient de la nature non polaire de ce matériau. L'universalité de cet adsorbant le rend très utilisé pour le traitement d'un grand nombre d'effluents.

L'utilisation primaire du charbon activé est le traitement de l'eau en général, de l'eau potable (24%), des eaux de rejet (21%) et le traitement des eaux souterraine (4%), représentant presque la moitié de toutes les applications aux Etats-Unis [26]. Certaines applications sont reliées à la purification dans les vêtements, les cosmétiques et l'industrie pharmaceutique. Il est d'autant utilisé à la fixation des pesticides [27].

III.I.9.1.2 Elimination des substances inorganiques

Le charbon activé est aussi connu pour son efficacité quand à l'élimination des corps inorganiques telles que les métaux lourds connus pour leurs méfaits sur l'environnement et la santé humaine. Les cations et les anions peuvent être éliminés par le charbon actif. Certains chercheurs ont prouvé que le charbon actif présente une adsorption préférentielle pour les espèces ioniques dans l'ordre suivant: $H^+ > Al^{3+} > Ca^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+$.

Notons que le pH joue un rôle important dans les caractéristiques de sorption de ces ions car les sites à la surface du charbon actif ont une préférence pour les protons qui sont plus nombreux à bas pH.

III.I.10 Préparation du charbon actif à base végétale**III.I.10.1 Décomposition thermique des matériaux végétaux**

Certains auteurs [28-29] ont montrés que la décomposition des charbons actifs à base végétale se fait en trois grandes étapes avec des vitesses de chauffage assez lentes. Cette décomposition thermique est le résultat de la décomposition séparée de chacun de ses composants.

Les étapes sont comme suit :

- * La décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260°C.
- * La cellulose entre 240 et 350°C.
- * La dégradation de la lignine entre 280 et 500°C [30].

Si le chauffage a lieu sous atmosphère oxydante, on réalise une combustion du matériau qui aboutit aux cendres qu'on peut évaluer leur quantité en pourcentage du poids initial, variant entre 0 et 15%. Si le chauffage a lieu sous atmosphère inerte ou sous vide on parle de pyrolyse.

III.I.10.2 La pyrolyse ou carbonisation

C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte. Son principe est de dégager l'humidité et les espèces autres que le carbone, notamment l'hydrogène, l'oxygène, les traces de sulfure ou d'azote sous forme de produits volatils, ainsi qu'augmenter la teneur en carbone du précurseur [31-32].

La carbonisation s'effectue sous un courant continu de gaz inerte à une température allant de la température ambiante à 1100°C. Pour des températures supérieures à 1300°C, le produit obtenu est quasiment pur en carbone. La nature du précurseur, la température finale de carbonisation et la vitesse de chauffe influencent les propriétés du produit formé [33].

En conclusion, le temps de résidence nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question.

La carbonisation est une opération chimique durant laquelle les matériaux de départ vont être modifiés [30] comme suit:

- * Enrichissement du carbone et perte des composés volatils.
- * Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des composés volatils.
- * Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et création d'un solide rigide.

Au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent pour former une structure condensée. Dans cette structure, les atomes de carbone sont organisés

sous forme de plans de cycles aromatiques. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait de façon aléatoire ce qui entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores. Après cette étape, le matériau a une structure poreuse faible. Il ne peut pas être utilisé en tant qu'adsorbant dans cet état. Le volume poreux est accentué lors de l'activation [31-33].

Les principaux paramètres pouvant déterminer la qualité, le rendement et les propriétés du pyrolysat sont:

- La vitesse du chauffage du four (°C/min)
- La température finale de pyrolyse (°C)
- Le temps de résidence dans le four (h ou min)
- La nature du matériau de départ.

Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes ainsi que des groupements fonctionnels à la surface. Le résultat de cette opération est un résidu solide à haute teneur en carbone, présentant une microporosité rudimentaire qui pourra être ensuite développée dans le processus d'activation.

III.I.10.3 L'activation

A la suite de la carbonisation, les charbons subissent une attaque oxydante qu'on appelle activation.

Dans l'activation, l'agent oxydant attaque les parties carbonées les plus fragiles des matières végétales, généralement situées au niveau des périphéries et des dislocations, où les carbones ont des énergies potentielles élevées. Ces carbones participent à la formation de groupements oxygénés de surface éliminés sous forme de CO₂ ou CO.

L'activation est un traitement qui sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant son volume poreux et en élargissant le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores en éliminant les atomes de carbones.

L'activation doit être contrôlée. En effet, si elle se poursuit, les pores s'élargissent, se rejoignent, des plans graphitiques entiers disparaissent jusqu'à élimination totale de la structure carbonée [30]. Les propriétés des charbons actifs sont en grande partie déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation. Ce procédé doit par conséquent être optimisé pour répondre aux propriétés requises pour l'utilisation du produit final. Généralement, les fabricants de charbons actifs élaborent puis conservent des procédés d'activation confidentiels. Ces procédés sont répartis

en deux catégories selon que l'agent oxydant est un gaz : activation physique ou en phase gaz, ou un liquide : activation chimique en phase liquide, comme le montre la figure suivante :

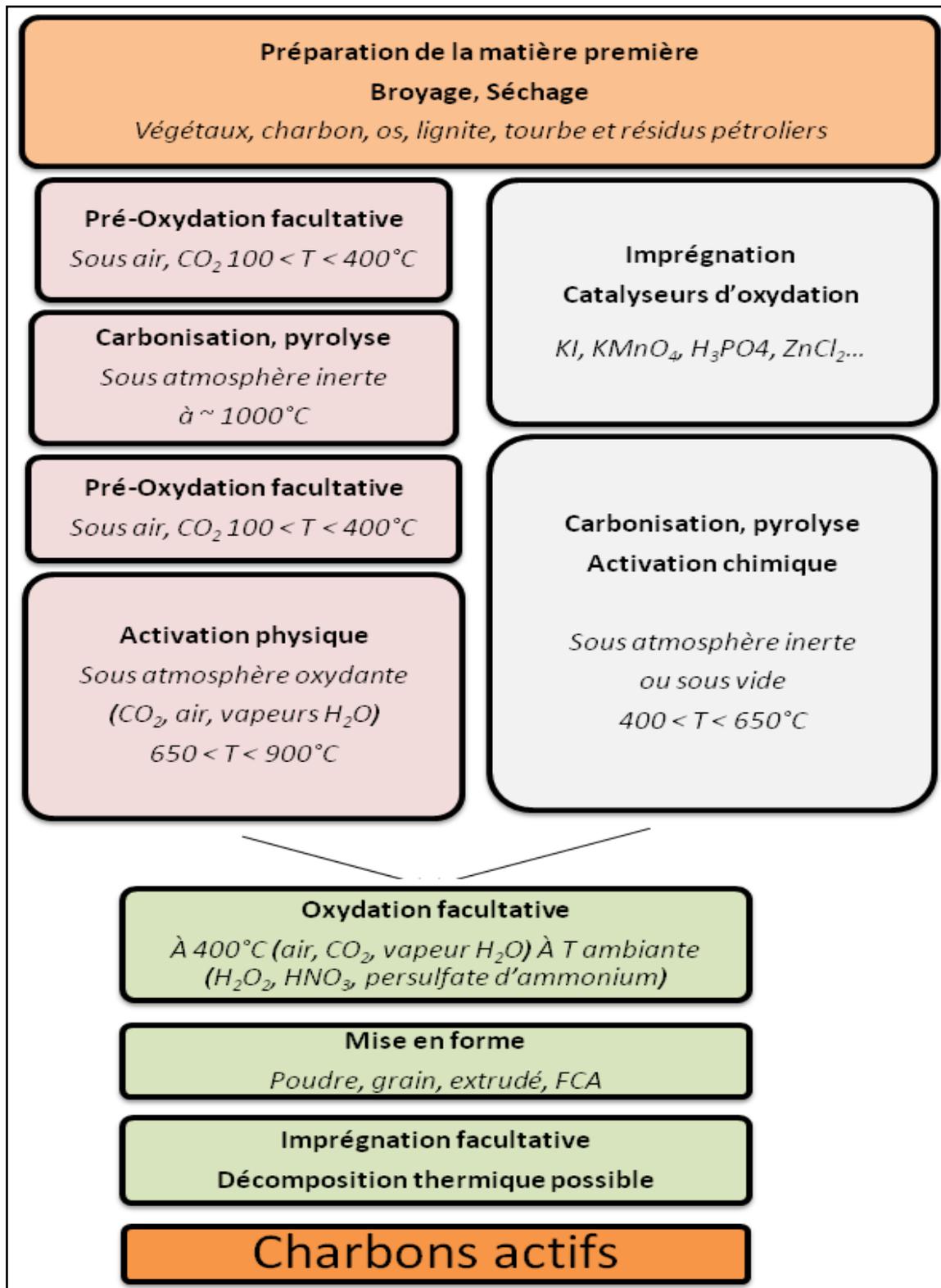


Figure III.10: Représentation du principe de fabrication des CA.

III.I.10.3.1 Activation physique

Elle permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle peut s'effectuer, entre 650 et 900°C ou entre 800 et 1000°C selon les procédés de fabrication dans des fours rotatifs ou des fours à cuves, sur un matériau déjà carbonisé, et en fonction des agents oxydants sous atmosphère oxydante (air, dioxyde de carbone, vapeur d'eau, ou un mélange des deux) pendant 24 à 72h. 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 [34-35]. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption.

III.I.10.3.2 Activation chimique

Contrairement au cas précédent, la carbonisation et l'activation peuvent se faire simultanément. Le traitement thermique se fait entre 400 et 650°C sous gaz inerte. L'agent activant est ajouté au précurseur avant sa carbonisation, il est ensuite éliminé par lavage approprié. Ces agents activant sont en général des acides de Lewis tel que le chlorures de zinc $ZnCl_2$, des sels d'acides (acides phosphorique H_3PO_4 , borique...) ou des carbonates de métaux alcalins, [36-31]. Ces agents chimiques favorisent la déshydratation.

La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules.

La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur [37]. L'imprégnation par des agents chimiques entraîne plusieurs réactions venant contrebalancer la pyrolyse, et permet entre autre d'éviter la perte de masse trop importante observée lors de l'activation physique [38].

III.I.10.3.2.1 L'activation par $ZnCl_2$

Quelques auteurs [39-40] ont décrit que pendant l'imprégnation, le $ZnCl_2$ pénètre à

l'intérieur de la particule produisant une fragmentation partielle de la cellulose et une fragmentation partielle dans les bio-polymères de structures végétales telles que l'hémicellulose et la lignine. Le $ZnCl_2$ agit en tant qu'agent déshydratant favorisant l'élimination de l'hydrogène et d'oxygène au lieu de CO_x ou les hydrocarbures, empêchant ainsi la perte de matière et favorisant la fixation du carbone, et par conséquent, un rendement de réaction plus élevée. Le lavage étendu du matériau avec de l'eau créera la microporosité. Ceci signifie que la quantité et la distribution du produit chimique exercent un grand effet sur la distribution des micropores du CA final [41].

III.I.10.3.2.2 L'activation par KOH

L'activation chimique des matériaux lignocellulosiques avec la potasse est une méthode bien connue pour la préparation des CA. Cette méthode a acquis un grand intérêt pendant ces dernières années, notamment destinée pour clarifier le mécanisme de l'activation. Elle permet la préparation des CA en une étape avec une microporosité bien développée et une surface spécifique élevée [40-42]. Le processus d'activation avec des concentrations élevées de KOH peut causer la perte de la qualité de base des carbones dus à la rupture des anneaux aromatiques, elle peut être vu par les mesures de pH [43].

III.I.10.3.2.3 L'activation chimique par l'acide phosphorique H_3PO_4

L'activation avec H_3PO_4 offre beaucoup d'avantages par rapport à l'activation thermique traditionnelle. L'activation dans ce cas est exécutée dans une étape de pyrolyse à une température beaucoup plus basse ($400^\circ C - 600^\circ C$), et mène à un rendement beaucoup plus grand de carbone (35 –50%), et la majeure partie de l'imprégnant peut être récupérée par l'extraction à plusieurs étapes.

Pendant la pyrolyse du précurseur imprégné dans le H_3PO_4 , l'écoulement des gaz externes est généralement évité de crainte qu'il y ait une gazéification totale et par conséquence le carbone produit sera modifié [44]. Des études antérieures reliées aux matériaux lignocellulosiques activés par H_3PO_4 , indiquent un choix de température de travail entre $400^\circ C$ et $500^\circ C$. Ces études montrent que cette gamme est optimale pour développer une haute qualité et capacité de CA [45-44].

III.II PRESENTATION DE LA PLANTE Alfa

Nom vulgaire : L'alfa, dont le nom arabe : Halfa

Nom scientifique : *Macrohloa tenacissima*. Kunth (synonyme : *stipa tenacissima*),

III.II.1 Introduction

L'alfa n'est pas une plante cultivée : c'est une graminée vivace, spontanée et permanente qui ne disparaît pas pendant l'hiver. C'est une ressource naturelle importante tant sur le plan écologique dans la lutte contre la désertification, économique que social (dans la fabrication de la pâte à papier). On la trouve en abondance sur les hauts-plateaux nord-africains ; elle existe aussi, mais en quantité beaucoup moins importante, en Espagne et en Tripolitaine.

L'Alfa est une herbe vivace typiquement méditerranéenne, elle pousse spontanément en touffes d'environ 1m à 1m20 de haut formant ainsi de vastes nappes, elle pousse spontanément ,notamment dans les milieux arides et semi arides, elle délimite le désert, là où l'Alfa s'arrête, le désert commence. (Figure III.11) [46].



Figure III.11 : Illustration de la plante Alfa à l'état brut.

La récolte de L'alfa se fait généralement au mois d'Août pour ne pas arracher la tige et recueillir exclusivement les feuilles d'Alfa.

La superficie occupée par l'alfa (*Stipa Tenacissima* .L) en Afrique du Nord et les qualités présentées par cette plante ont très tôt incité l'homme à une exploitation intensive.

III.II.2 Répartition géographique

En Algérie, l'Alfa peut être rencontré partout, depuis les pentes S de l'Atlas Tellien jusqu'à la bordure N du Sahara; on la trouve soit sous forme de vastes peuplements (mers d'Alfa) principalement sur les Hauts-Plateaux, soit en touffes dispersées sous le couvert de la forêt xérophyte tellienne. La superficie qu'il couvre dans la colonie peut être évaluée à environ 3 800 000-4 000 000 ha, sur lesquels 3 000 000 ha sont exploités ou exploitables [47].

L'espèce *Stipa Tenacissima* qui a fait l'objet de ce présent travail pousse dans les zones semi-arides des hauts-plateaux de l'Algérie, dans les régions de Laghouat, Djelfa et du Djebel Maadid, dans les massifs des Bibans (Bordj Bou Arreridj) et dans les Aurés. En effet les groupements de l'Alfa s'étendent sur près de 3.5 millions d'hectares [48].

Par ailleurs, c'est l'une des espèces xérophiles qui caractérise le mieux des milieux arides méditerranéens à l'exclusion des secteurs désertiques. Sa terre d'élection est l'Afrique du nord et tout particulièrement les Hauts Plateaux du Maroc et de l'Algérie, mais cette espèce est présente aussi en Espagne, au Portugal, aux Baléares et elle s'étend vers l'est jusqu'en Égypte en passant par la Tunisie et la Libye. La limite naturelle de l'Alfa est déterminée par la sécheresse en bordure du Sahara, en revanche au nord et à l'ouest, c'est l'humidité croissante du climat qui l'élimine de la flore. Elle est beaucoup plus rare dans les étages subhumide et surtout humides [49].

La répartition territoriale connue à ce jour est estimée à [50] :

Algérie: 4.000.000 ha.

Maroc: 3.186.000 ha.

Tunisie: 600.000 ha.

Lybie: 350.000 ha.

Espagne: 300.000 ha.

III.II.3 Description botanique :

La plante est plutôt une grande herbe dure au lieu d'une plante « normale » avec une grande tige avec des ramifications et des feuilles. Par contre, beaucoup de tiges poussent en forme de cercle (du vue d'en haut) en se partageant la même racine. Les tiges peuvent atteindre une hauteur d'un mètre et les racines une profondeur de plus d'un mètre.

L'Alfa comprend une partie souterraine capitale pour la régénération et une partie aérienne. La partie souterraine est formée d'un réseau complexe de racines très ramifiées de 2 mm de diamètre et profondes jusqu'à 1m qui se terminent par les jeunes pousses.

De cette façon, l'alfa est bien ancré dans le sol, ce qui est nécessaire dans les régions où elle pousse.

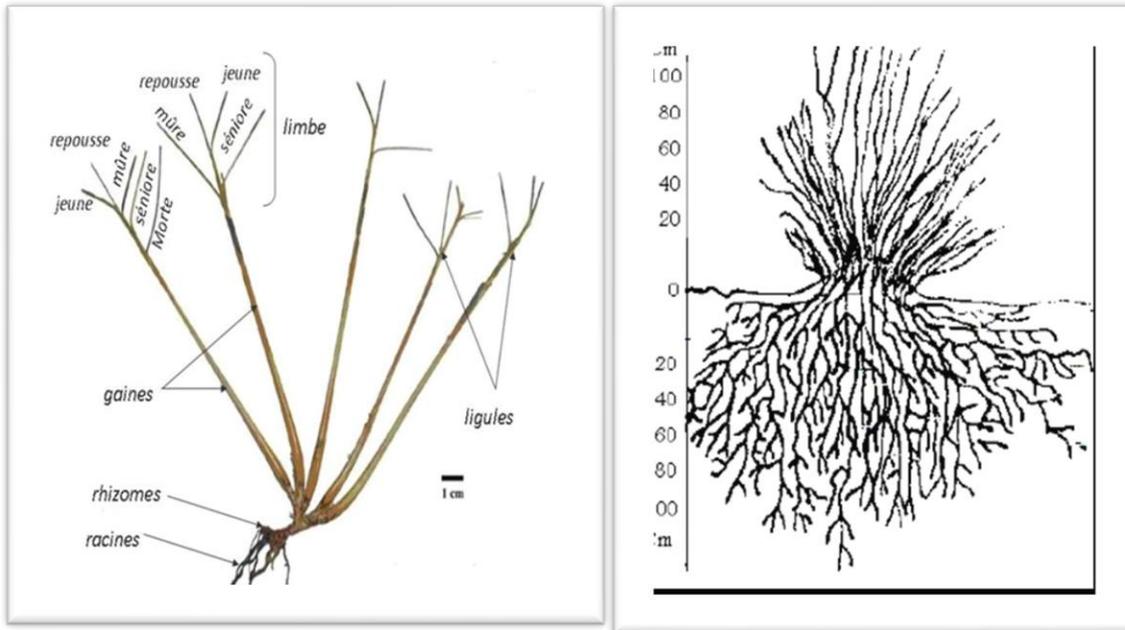


Figure III.12 : Morphologie de la plante Alfa avec indication des parties principales.

En même temps, le fait que l'alfa stabilise bien le sable et le sol avec ses racines, donne une fonction importante de cette plante, c'est-à-dire elle sert à arrêter la désertification (Figure III.13) et à éviter l'érosion éolienne. Grâce à sa présence, le vent déplace peu le sable. De plus, les tiges ou bien les feuilles proches du sol sont velues et cireuses. Quand le vent souffle et transporte le sable et la poussière de sable, ces parties velues peuvent capter ces particules et ainsi arrêter la désertification d'une deuxième façon [51].



Figure III.13 : La désertification.

La partie aérienne est constituée de plusieurs branches portant des gaines emboîtées les unes dans les autres, surmontées de limbes longs de 30 à 120 cm, qui par l'effet de la sécheresse, se recourbent en gouttières et prennent l'aspect d'une feuille de jonc [52]. La face inférieure des limbes est légèrement brillante et la face supérieure porte de fortes nervures, l'une et l'autre sont recouvertes d'une cire isolante qui permet à la plante de résister à la sécheresse [53].

III.II.4 Description chimique (composition chimique)

Hormis l'eau qui reste la molécule indispensable pour la survie de n'importe qu'elle espèce végétale. Les fibres végétales se composent principalement de polymères à base de sucre (glucides simples) qui sont combinés avec de la lignine, d'hémicellulose, de la pectine et des cires. La composition chimique varie d'une plante à une autre et dépend de l'espèce, de l'âge de la plante, des conditions climatiques et de la composition du sol [54].

Plusieurs chercheurs ont étudié la composition chimique de l'Alfa et en 1987, O. Akchiche, A.B. Marchak et Y.G. Butko [55] ont publié leurs résultats d'analyses dans le Tableau III.4 :

Tableau III.4 : Composition chimique de l'Alfa [10].

Matière	[8] (%)	[6] (%)	[7] (%)	[9] (%)
Cellulose	43,81	45	45	47,63
Lignine	18,76	23	24	17,71
Cendres	4,66	2	2	5,12
Silica	1,76			
Hémicellulose/Pectines	28,4	25	24	22,15
Cires		5	5	
Extraction et autres	2,61			7,39
Somme (%)	100	100	100	100

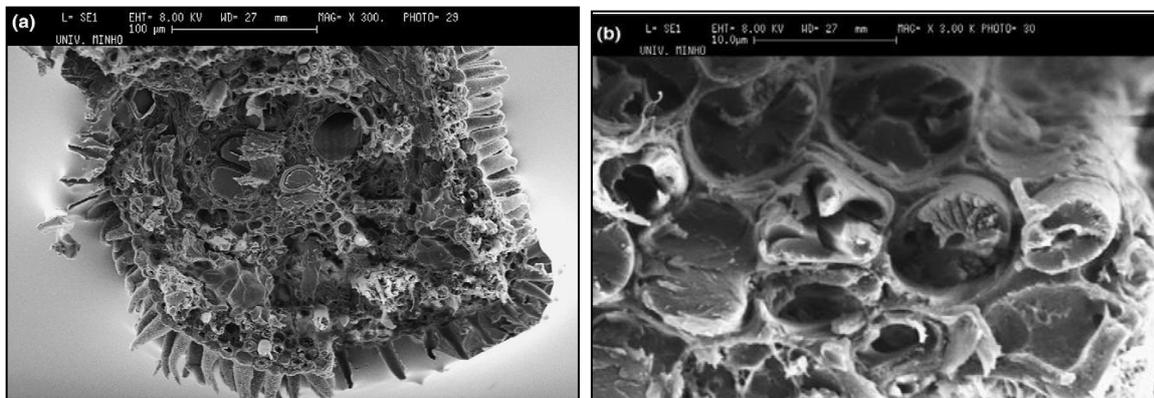


Figure III.14 : Section transversale d'une partie d'une tige d'alfa (a): 100 µm ; (b): 10 µm [56].

La composition chimique est comme suit :

III.II.4.1 Cellulose : c'est une structure polymérique composée de glucose (entre 300 et 3000) lié par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques.

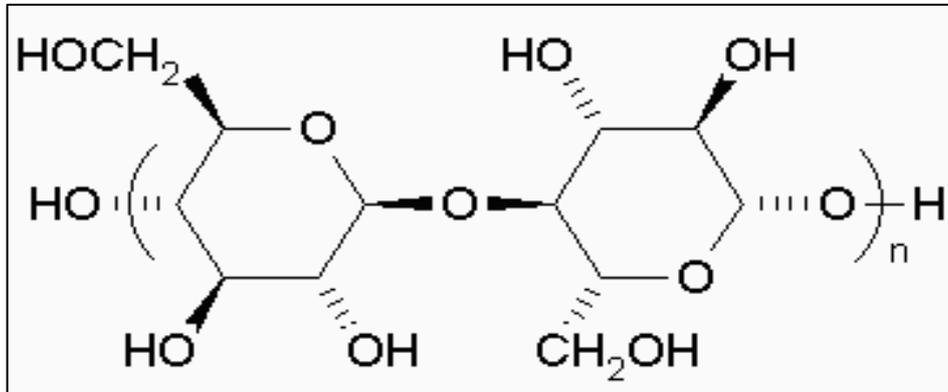


Figure III.15 : Représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) du glucose (cellulose).

III.II.4.2 Hemicellulose : elle est constituée d'environ de 50 unités de sucres simples (le xylane est le majoritaire) liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques. L'Hemicellulose est liée à la cellulose par des liaisons d'Hydrogène. L'hémicellulose présente dans toutes les parois de ces fibres est un polysaccharide à chaîne courte ramifiée et repliée sur elle-même. C'est le constituant responsable de l'élasticité des fibres et qui permet aux parois de s'allonger pendant la croissance [57].

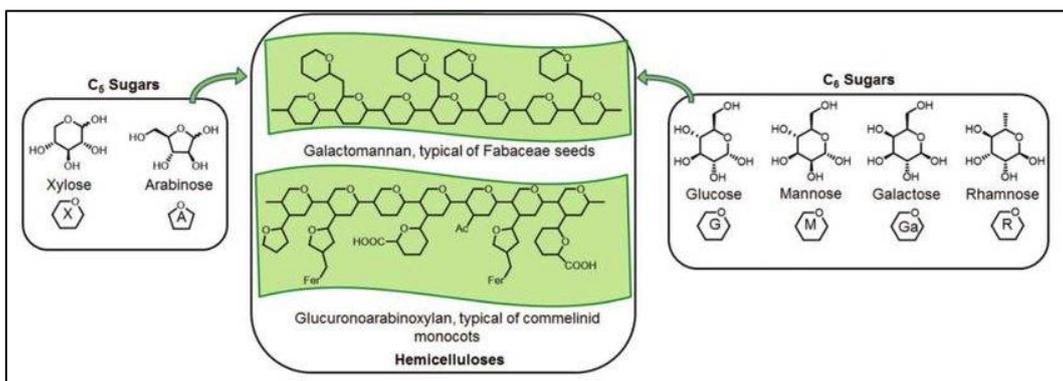


Figure III.16: Représentation schématique de l'hémicellulose ainsi que des différentes unités monosaccharides la composant.

III.II.4.3 Lignine : La lignine est le composant liant dans les tiges d’alfa et en général dans les plantes. C’est le liant entre les fibres formant des faisceaux ou des tiges. Sans la lignine, les tiges d’alfa n’existeraient pas.

Une structure de base (Figure III.17) de la lignine existe avec deux groupes fonctionnels qui peuvent varier, ainsi réalisant plusieurs molécules différentes de lignine. Par conséquent en réalité, le nom « la lignine » n’est pas correct car il s’agit de plusieurs molécules. Il est plus juste de parler « des lignines ». En considérant la structure de base, il est clair qu’un groupe aromatique est présent, et que les deux groupes qui varient sont un groupe aromatique (-Ar) et aliphatique (-R) mais pourtant la structure exacte reste inconnue. Cependant des analyses de spectroscopie UV-VIS donnent une idée de la structure de la lignine (Figure III.18). Les liaisons covalentes sont relativement fortes, conduisant à une bonne résistance biologique et chimique. C’est pour cela que l’élimination de la lignine afin d’obtenir des fibres d’alfa est difficile. Les propriétés mécaniques des lignines sont faibles [58].

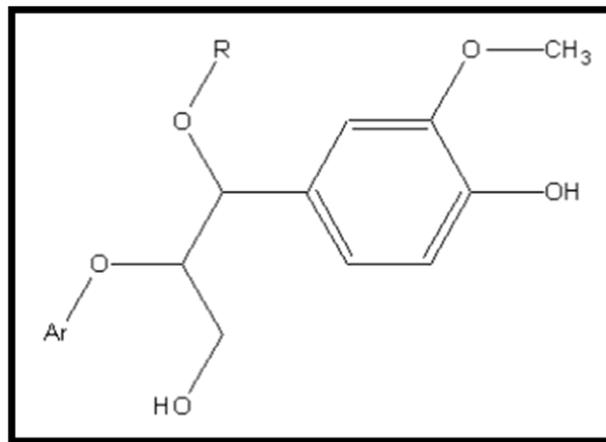


Figure III.17 : Structure de base de lignine.

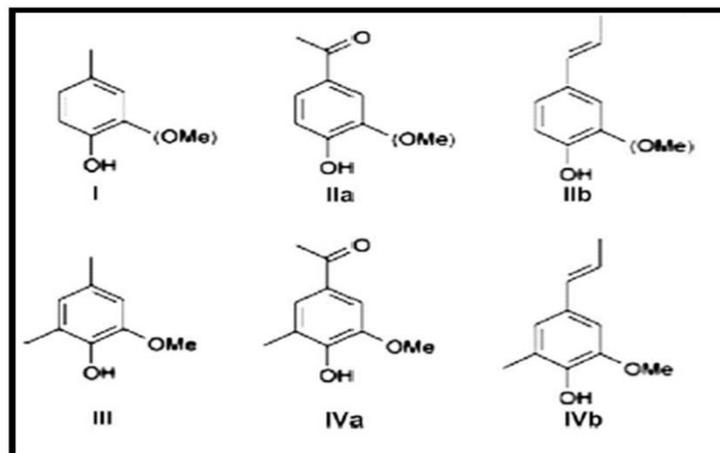


Figure III.18 : Structures possibles de lignine.

II.5 Milieux physiques et écologiques

III.II.5.1 Caractéristique botanique

L'Alfa appartient à la famille des framinées, tribu des stipées, genre stipa, section macrochaloa Khunt. L'Alfa rentre dans la catégorie des végétaux toujours verts et parmi les graminées dans le groupe physiologique des graminées de steppes.

La floraison a lieu à partir de la fin du printemps et durant tout l'été, cette espèce est hermaphrodite (présentant les 2 sexes sur la même fleur). La pollinisation se fait de manière entomogame c'est-à-dire que le pollen est véhiculé par des insectes et la dissémination des graines se fait par anémochorie (le mode de dispersion des graines des végétaux se faisant grâce au vent) [59].

III.II.5.2 Ecologique

L'écologie de l'Alfa est surtout conditionnée pas le facteur climatique. C'est une plante très résistante à la sécheresse. Elle ne supporte pas la moindre stagnation d'eau au niveau de sa racine ainsi que l'humidité atmosphérique non plus. Au point de vue sol, l'Alfa est indifférente à la composition chimique de celui-ci et pousse sur le calcaire comme sur le sable. Elle se trouve dans les stations à sols généralement peu profonds (10-15cm). Selon Kaabeche [60], l'alfa se développe sur des sols squelettiques secs à texture limono-sableuse [60].

D'après Benstiti [61] l'alfa résiste à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, au-dessous de $1\text{ à }3\text{ }^{\circ}\text{C}$, la plante se met en état de vie latente, l'optimum de développement pour elle se situe entre $19\text{ à }25\text{ }^{\circ}\text{C}$ de température moyenne annuelle [61].

III.II.6 Différentes applications de l'Alfa

Auparavant, l'Alfa était destinée à des fins domestiques seulement ; corde à Alfa, couffins, natte...etc. Mais ce n'est qu'à la fin du 19ème siècle que l'Alfa a vu son utilisation se multiplier et se diversifier.

III.II.6.1 Domestique : L'Alfa est aussi utilisée comme combustible pour la cuisson des aliments et le chauffage lors des vagues de froids de l'hiver.

Il est à savoir que le pouvoir calorifique supérieur de l'alfa varie de 4666 Kcal/kg pour les brins de 1 an et de 5160 et 5163 Kcal/kg pour les brins âgés de 2 ans et de 3 ans respectivement, ce qui lui confère un usage énergétique important sous forme de briquettes combustibles en remplacement ou d'appoint au bois de feu [62].

III.II.6.2 Artisanale : l'Alfa fournit des matières premières pour les objets d'artisanats tels que les paniers, nattes, paravents, cordes, sac et couffins, tamis à couscous, casier de bouteilles... Etc.



Figure III.19 : Quelques objets artisanaux.

III.II.6.3 Les yates de papiers : le papier d'Alfa a fait son apparition à la fin du 19ème siècle. C'est un papier de bonne qualité qui met en évidence la valorisation de cette dernière et lui donne une grande importance économique. La quantité de cellulose que renferme ce végétal et la résistance de ses fibres lui confère des propriétés très recherchés dans l'industrie papetière. La pâte à papier représente la branche qui consomme le plus d'Alfa (la Société Nationale de Cellulose et de Papier Alfa (SNCPA – Tunisie) produit 25.000 tonnes de papier et 12.000 tonnes de pâte par an) (Figure III.20) [63].



Figure III.20 : Illustration de la pâte d'alfa commercialisée par la SNCPA.

Ce type de pâte est doté de propriétés supérieures à celles des pâtes de bois résineux et de feuillus et promet un avenir reluisant, dû à la rareté des fibres ligneuses prévues pour la prochaine décennie et aux nouvelles percées de la biologie végétale [64].

III.II.6.4 Les cires : l'Alfa est riche en cire, elle en contient près de 3%, c'est-à-dire que l'on peut tirer 30kg de cire d'une tonne d'Alfa. Ces cires sont très convoitées dans l'industrie cosmétique pour les vernis, les cirages, parfois elles sont même utilisées comme isolant pour les câbles. Il est à savoir que la cire est recueillie comme résidu à partir du traitement de l'Alfa, les résidus sont recueillis et vendus [65].

III.II.6.5 La lignose : la lignose peut être transformée à une matière plastique dite résine. A ce jour la lignose est peu utilisée, mais dans l'avenir elle peut se révéler intéressante, car elle possède des propriétés d'une des premières résines phénoliques mise sur le marché [66].

III.II.7 Intérêt écologique et enjeu socio-économique

III.II.7.1 Intérêts économiques

L'Alfa est très recherché pour la fabrication des tapis des cordes des maltes et surtout de papier de haute qualité. L'exploitation de cette plante devrait être rationnelle au risque de la voir disparaître un jour, L'alfa est une plante rustique, peut exigeante en eau et en sol, bien adaptée à la sécheresse, et qui présente d'énormes possibilités d'exploitation.

III.II.7.2 Sur le plan artisanal : Elle est très utilisée dans la confection de vannerie, nattes, tapis, paillasons, plateaux, chaussures et de paniers.

III.II.7.3 Sur le plan industriel : Le meilleur débouché demeure la fabrication de la pâte à papier. En effet les recherches effectuées sur le système foliaire de cette poacée ont montré que la plante dispose d'un potentiel important en élément fibreux, notamment en cellulose (40 à 50%), matière première de l'industrie papetière.

III.II.7.4 Intérêts zootechniques : L'alfa présente une faible valeur fourragère de 0,3 à 0,5 UF/Kg MS, cependant les inflorescences sont très appréciées et recherchées par le bétail surtout en période de disette. La productivité pastorale moyenne de ce type de steppe varie de 60 à 150 UF/ha selon le recouvrement et le cortège floristique.

III.II.7.5 Intérêts médicaux : L'alfa pourrait servir à la fabrication des composés utilisés dans les industries alimentaires pharmaceutiques tel que de xylose qui est l'équivalent du saccharose et qui conviendrait fort bien au diabétique car son métabolisme ne nécessite pas l'insuline.

III.II.7.6 Intérêts écologiques : De part sa physionomie dominante sur les hautes plaines, l'alfa joue un rôle important dans la lutte contre l'érosion et le ravinement des sols.

La touffe d'alfa intervient, à travers sa forme, dans la rétention à sa base, des fines particules de sols, transportées par le vent et qui s'y déposent en surélevant le substratum. Les fines particules ainsi piégées, ajoutées à la litière des feuilles d'alfa, constituent une niche écologique, qui attire une faune très variée de prédateurs polyphages et d'insectes étripages, des microorganismes cellulolytiques. Elle joue un rôle dans la protection du sol et dans la biodiversité, elle peut également servir d'abri pour les plantes annuelles dont les graines peuvent germer à son ombre, ce qui améliore ainsi la qualité pastorale des parcours. Les brins morts sont utilisés comme paillage contre la désertification et aussi pour constituer un milieu forestier [66].

III.II.8 Le choix d'Alfa comme matière première

L'Alfa a été choisi comme matière première pour deux raisons :

III.II.8.1 L'aspect économique

Puisque l'Algérie possède une grande nappe alfatique, son cout est donc très bas, ce qui représente un avantage pour la fabrication d'une nouvelle génération du charbon actif à un faible coût avec des propriétés remarquables. C'est dans ce contexte que le sujet de notre travail s'inscrit.

III.II.8.2 L'aspect chimique

Si on parle de la composition chimique, l'Alfa contient :

- Entre 53 et 57% de cellulose
- Entre 7 et 11% de lignine
- Entre 29 et 33% d'hemicellulose
- Entre 1 et 4% d'eau

Ces pourcentages varient selon la nature du sol et le climat de la région steppique et lui confèrent un bon potentiel comme précurseurs de charbons actifs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Koller, Emilian. Génie chimique. Dunod, (2010)., 399, 400, 408, 409.
- [2] K. S. Knaebel, Adsorption Selection, Adsorption Research, Inc, Dublin, Ohio 43016.
- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013
- [3] A. Boukerroui, M. S. Ouali, Ann. Chim. Sci. Mat. 25 : 583 - 590 (2000).
- [4] Article de Chemviron Carbon «Recyclage du charbon actif saturé par réactivation thermique», 2012.
- Cité par Ben ali and Madjene, Thèse D'Ingénieur << Récupération des métaux (Cu²⁺ et Ni²⁺) par Moringa Oleifera et Photocatalyse >>(2008)
- [5] M. Evans, E. Halliop, J. MacDonald, The production of chemically-activated carbon, Carbon, 37 (1999) 269-274.
- [6] Yahiaoui, Nouara. " étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012)., 35, 37, 38, 45.
- [7] Koller, Emilian. Génie chimique. Dunod, (2010)., 399, 400, 408, 409.
- [8] Chaouch Noura. " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées." thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna, (2014) p. 23, 31, 40, 41, 42.
- [9] F.J. Rodriguez-Reinoso, and Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An overview. Carbon 30:1111- 1118. (1992)
- [10] R. Shawabkeh, , Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K.. Activated Carbon feedstock. US Patent # 6,225,256. (2001)
- [11] M.M. Tang and Roger Bacon. Carbon 2 (1964) 211-20

- [12] Yahiaoui, Nouara. " étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012)., 35, 37, 38, 45.
- [13] Omar Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Ph, D, thèse, E.D.S.T.S, Université de limoges, 02-2003.
- [14] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. . . .Chem, 57(1985), 63.
- [15] L. Robert, F. Dardel, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés. (1988).
- [16] Degremonts, Memoto-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation. (1989).
- [17] M. Ahmadena, W.E. Marshall, and R.M. Rao, 2001. Granular Activated Carbon From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. *I.S.U. Ag Center Bulletin* 809.
- [18] F.Al Mardini «Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles», thèse de doctorat, Université de Poitiers, Aout 2008.
- [19] H.Boulkrah «Etude comparative de l'adsorption des ions de plomb sur différents adsorbants», thèse de magister, Université de Skikda, 2008.
- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algérienne >> 2013
- [20] LE PAPE, Hélène. " Etude Des Propriétés Germicides De Fibres De Carbone Activé : Application A La Décontamination De L'air En Cabine D'avion." Thèse de doctorat. L'université De Limoges, (2003), p 200.
- [21] P.Li, P. A.Quinlivan, D. R.Knoppe, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution Carbon 40(2002) 2085-2100.
- [22] Conférence «Traitement de potabilisation des eaux de surface: adsorption sur charbon actif», Eau de Paris, 2006.

- [23] Bejamann «Charbon activé», journal of physics, 20 Février 2011.
- [24] M.Franz, H.A.Arafat «Effet of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon», 2000.
- [25] Ayral, Catherine." Elimination De Polluants Aromatiques Par Oxydation Catalytique Sur Charbon Actif." Thèse De Doctorat. Institut National Polytechnique De Toulouse, (2009), p. 9, 18.
- [26] R.D. Ashford, Ashford's Dictionary of Industrial chemicals. London. Wavelength Publishers, Ltd. (1994).
- [27] J. Cheng. K.S. Subramanians, C.L. Chakrabarti, and R. Guo., Adsorption of low level of lead(II) by granular activated carbon, J of Env Sci and health Part A_ Env Sci and Eng and Toxic and Haz Substances Control, 28 :51-71. (1993).
- [28] R. Helleur, N. Popovic, M. Ikura, M. Stanciulescu, D. Liu, Pyrolysis of some polymers, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58 (2001) 813–824.
- [29] E. Soltes , T.Elder, Pyrolysis in Organic Chemicals from Biomass, CRC press, Boca Raton, FL, (1981)
- [30] R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli. Active Carbon. New York: Dekker, (1988).
- [31] T.Wigmans, Industrial aspects of production and use of activated carbons, Carbon 27(1989) 13-22.
- [32] F.R.Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, Carbon 36(1998)159-175.
- [33] D.Cheret, Elaboration et caractérisation d'un tissu de carbone activé, Thèse de Doctorat de Sciences Appliquées, Mulhouse (1996MULH0433).
- [34] J.A.Monge, J.C.Amoros, D.L.Solano, S.Yoshida, Adsorption and growth inhibition of bacteria on carbon materials, Carbon, 33(1995)1085-1090.
- [35] D.C.Amoros, C.S.Martinez, J.A.Monge, M.Gardner, Carbon 36(1998) 309-312
- [36] K.Park, -K.Kim, Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites, Carbon 39 (2001) 1741-1746.

- [37] Ayral, Catherine." Elimination De Polluants Aromatiques Par Oxydation Catalytique Sur Charbon Actif." Thèse De Doctorat. Institut National Polytechnique De Toulouse, (2009)., 9, 18.
- [38] J.J.Freeman, F.G.R.Gimblett, R.A.Roberts, K.S.W.Sing, production and use of activated carbons, Carbon, 26(1988)7-11.
- [39] F.S.Baker, C.E.Miller, A.J.Repik, E.D.Tolles, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley 4(1992)1015.
- [40] M.Lopez, M.Labady, J.Laine, Carbon Adsorbents: Porosity, surface chemistry & use, Carbon 34 (1996) 825.
- [41] F.Caturla, M.M.Sabio, F.R.Reinoso, Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter, Carbon 29 (1991) 999.
- [42] G.G. Stavropoulos, A.A. Zabaniotou, Micropor and Mesopor. Mater. 82 (2005) 79.
- [43] J.D.Teran, D.M. Nevskaia, A.L.Peinado, A.Jerez, thermal degradation of biomass pyrolysis Colloids Surf 188 (2001) 167–175.
- [44] C.M.Castilla, F.C.Marin, M.V.L.Ramon, M.A.Merino, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, Carbon 39 (2001) 1415.
- [45] B.Laila, L.B.Khalil, Adsorption onto activated carbon, Adsorption Sci. and Technol, 17(1999) 9.
- [46] G.G.Giménez « Aportaciones a la química del esparto español ». Anales de la Universidad de Murcia. Vol 13, Nº 1. Curso 1954-55.
- [47] Laumont P., Berbigier A., L'Alfa et l'Expérimentation alfatière en Algérie. . In: Revue internationale de botanique appliquée et d'agriculture tropicale, 33^e année, bulletin n°365-366,, 125
- [48] Z. Mehddadi. A. Iatreche. H. Benhassaini. I.Bouchaour ; Contribution to the study of the natural regeneration of *Stipa tenacissima* L.in the hpgh steppe plains sidi bel abbés (western Algeria). Sechresse 15(2)(2004)167-171.
- Cité par Kabouya, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

- [49] M.Rhanem « L'alfa (*Stipa tenacissima* L.) dans la plaine de Midelt (haut bassin versant de la Moulouya, Maroc) –Éléments de climatologie », *Physio-Géo* [En ligne], Vol 3 (janvier 2009).
- [50] « L'alfa: Importance écologique et socio-économique », *Portail de l'agriculture marocaine, Terre et Vie*, N°61-62,(Novembre 2002).
- [51] Mokhtari Abdellah Zakaria, université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, 2013-2014, (contribution à l'étude édaphique des formations à Alfa dans la commune de mâamora (Saida)).
- [52] Boudy, 1952 in Benchrik et Lakhdari, 2002 ; Bensid, 1990 in Bessam, 2008
- [53] M.Benchrik et S.Lakhdhari « Contribution à l'étude de l'entomofaune de la nappe alfatière de la région de Zaafrane.W.Djelfa », *Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en agropastoralisme, CentreUniversitaire ZIANE ACHOUR Djelfa* (2002).
- [54] Paiva M.C., Ammar I., Campos A.R., Cheikh R.B., Cunha A.M., Alfa fibres : Mechanical, morphological and interfacial characterization, *Composites Science and Technology*, 67, 2007, 1132-1138.
- [55] A. Bessadok and S. Marais, Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibers on water-sorption properties, *Composites Science and Technology*, 67 (2007) 685–697
- [56] M.C.Paiva, I.Ammar , A.R. Campos, R.B. Cheikh , A.M. Cunha, Composites materials degradation, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 1132–1138.
- [57] Eva Rogge, Ecole nationale supérieure d'ingénieurs sud-alsace (uha), 2009 – 2010, extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'alfa (esparto grass) en vue d'applications textiles.
- [58] Edwige privas. Matériaux ligno-cellulosiques : "élaboration et caractérisation". autre. École nationale supérieure des mines de paris, 2013. Français.
- [59] A. Moulay, K.Benabdeli and A.Morsli « Contribution a l'identification des principaux facteurs de dégradation des steppes a *Stipa tenacissima* du sud-ouest Algerien », *Mediterranea, Serie de estudios biológicos época II*, n° 22,Universidad de Alicante (2011).

[60] Kaabeche (1990) - Les groupements végétaux de la région de Boussaada, (Algérie), essai de synthèse sur la végétation steppique du Maghreb. Mémoire de doctorat en sciences. Université de Paris – sud, Centre d'ORSAY. Paris.

[61] Benstiti F., 1974 - Contribution à l'étude de potentialité d'une nappe alfatière dans la région de Moudjebara (Djelfa)

[62] Le site de la Société Nationale de Cellulose et de Papier Alfa <http://www.sncpa.com.tn>

[63] M.Ben Hassen « Elaboration de non tissés à base de fibres d'alfa » disponible sur : nonwoven.blogspot.fr

[64] Z. Mehdadi, Z.Benaouda, A. Iatreche, H. Benhassaini, I.Bouchaour ;Contribution to the study of the natural regeneration of *Stipa tenacissima* L.in the hpgh steppe plains sidi bel abbés (western Algeria), *sechresse* 15(2)(2004)167-171.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[65] O. Akchiche, messoud K. Boureghda; Esparto Grass (*stipe tenacissima* L.), raw material of papermaking. First part, *Chimija rastitel'nogo syrja* 4(2007) 25-30.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013.

[66] Vi Vi do thi. Matériaux composites a fibres naturelles / polymère biodégradables ou non. Alimentation et nutrition. Université de grenoble, 2011. Français.

CHAPITRE IV :

METHODES DE
CATARCTERISATION
ET
METHODOLOGIE.

L'eau de rejet industriel va être soumise à un nombre de tests, afin de la caractériser.

IV.I. Méthodes d'analyses organoleptiques

IV.I.1 La couleur

La couleur des eaux est estimée par un simple examen visuel de l'échantillon.

IV.I.2 L'odeur

L'odeur est évaluée par simple sensation olfactive.

IV.II Méthodes d'analyses physico-chimiques

IV.II.1 Détermination du pH

Le potentiel hydrogène (pH) mesure l'acidité et la basicité d'une solution. La mesure est effectuée par un pH-mètre électronique relié à une électrode.

- **Mode opératoire**

- Étalonner l'électrode dans une solution tampon pH=4, pH=7, pH=10.
- Rincer l'électrode avec de l'eau distillée puis avec l'échantillon à analyser.
- Introduire l'électrode dans l'eau à analyser.
- Appuyer sur la touche « READ », attendre le signal sonore afin de lire la valeur indiquée.

IV.II.2 Température

Il est important de connaître la température de l'eau avec précision. Celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, donc dans la détermination du pH et sur la conductivité.

- **Mode opératoire**

- Brancher l'appareil, installer les électrodes aux entrées correspondantes sur l'appareil.
- Étalonner l'appareil avec la solution tampon et par la suite rincer l'électrode avec de l'eau distillée, puis avec l'échantillon à analyser.
- Remplir le bécher avec l'eau à analyser.
- Émerger l'électrode dans l'échantillon, appuyer sur la touche « READ », attendre le signal sonore, puis noter la valeur de température affichée.

IV.II.3 La turbidité

La turbidité est un indice de la présence des particules en suspension dans l'eau. Elle est mesurée à l'aide d'un turbidimètre appelé aussi néphélomètre en utilisant des cuves en verre.

- **Mode opératoire**

- Mettre en marche le turbidimètre.
- Agiter l'échantillon et remplir la cuve.

Essuyer la cuve avec le papier absorbant afin de ne pas laisser les traces dessus.

- Introduire la cuve dans son emplacement dans l'appareil et fermer le couvercle.
- Noter la première valeur affichée.

IV.II.4 La conductivité

La conductivité va déterminer l'ensemble des minéraux présents dans une solution. Elle est mesurée à l'aide d'un conductimètre à électrode. La conductivité est exprimée en micro siemens par centimètre ($\mu\text{s}/\text{cm}$).

- **Mode opératoire**

- Étalonner l'appareil avec la solution tampon.
- Rincer l'électrode avec de l'eau distillée, puis avec l'échantillon à analyser.
- Émerger l'électrode dans le bécher contenant l'échantillon, puis le mettre en mode conductivité.
- Appuyer sur la touche « READ » et la valeur s'affiche.

IV.II.5 La salinité

La salinité désigne la concentration des sels minéraux dissous dans l'eau.

- **Mode opératoire**

Après avoir noté la conductivité, appuyer sur la touche « SAL » et noter la valeur affichée.

IV.II.6 Mesure des matières en suspensions (MES)

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 sédiments 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 par filtration des effluents chargés. 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 matières en suspension est donné par la formule suivante :

$$\text{MES} \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) = \frac{(m_2 - m_1)}{\text{PE}} * 10^3 \quad (1)$$

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).

IV.II.7 Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau, au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Ainsi, par la mesure de la DCO, on pourra évaluer la charge polluante d'une eau usée en matières organiques avant et après un traitement physique, chimique ou biologique afin de contrôler le fonctionnement d'une activité des microorganismes. 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.

IV.II.8 Mesure de la Demande biochimique en Oxygène (DBO)

En fonction de la DCO mesurée et de la valeur de la 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 dégrader la matière organique est remplacé par l'air au-dessus de l'échantillon dans le flacon. Le CO_2 produit est absorbé par la soude. La différence de pression est directement affichée à l'échelle manométrique en mg/l de DBO_5 .

IV.II.9. Détermination des hydrocarbures totaux par extraction liquide-liquide

L'extraction est une technique de séparation en génie chimique, elle sert à séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de ces propriétés chimiques et/ou physiques.

Cette technique est basée sur la solubilité différentielle d'une même substance dans deux solvants non miscibles. Au laboratoire, c'est aussi une technique de purification très employée : dans une ampoule à décanter en utilisant l'hexane par exemple.

IV.II.10 Carbone Organique Total (COT)

Le Carbone Total (CT) et le Carbone Inorganique Total (CIT) sont transformés en dioxyde de carbone (CO_2) par oxydation (pour CT) ou acidification (CIT). Le CO_2 quitte la cuve d'analyse, lorsqu'il traverse une membrane pour pénétrer dans la cuve indicatrice. La variation de couleur de l'indicateur est soumise à une évaluation photométrique. Le COT (Carbone Organique Total) est la différence entre les valeurs CT et CIT.

IV.III. Méthodes de caractérisation des adsorbants et instrumentation

Dans cette partie nous allons définir quelques unes des différentes techniques utilisées pour la caractérisation des adsorbants et introduire le dispositif utilisé pour l'élaboration du charbon actif tiré de la plante *Stipa tenacissima*.

IV.III.1. Caractérisation texturale**IV.III.1.1 La distribution granulométrique**

La granulométrie par diffusion laser est une technique de mesure indirecte couramment utilisée pour déterminer la distribution de taille des matériaux granulaires pulvérulents. Le principe de la méthode est le suivant :

- l'unité optique du granulomètre enregistre l'image de la diffusion (diffraction, réflexion, réfraction) d'un rayonnement monochromatique par une suspension de particules (Figure IV. 1),
- des images de diffusion sont calculées à partir d'un modèle de diffusion, en fonction de distributions granulométriques théoriques,
- les images calculées et l'image mesurée sont ajustées par la méthode des moindres carrés.

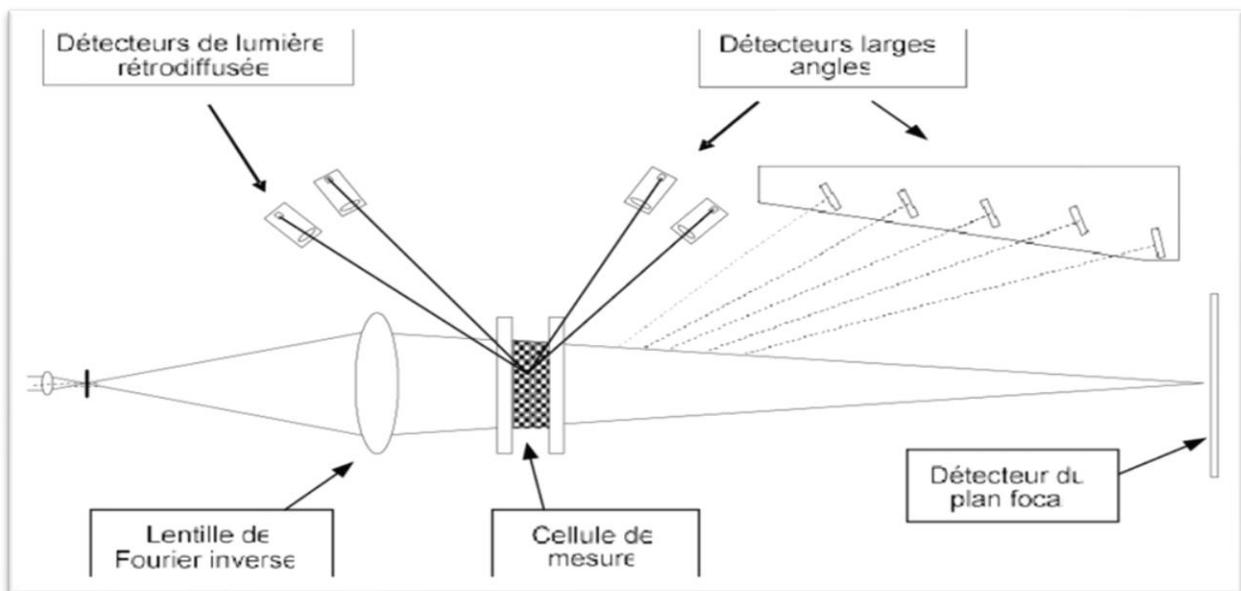


Figure IV.1 : Schéma simplifié de l'unité optique d'un granulomètre laser.



Figure IV.2 : Granulomètre par diffraction laser.

IV.III.1.2. Analyse par le microscope optique

Le microscope optique est un appareil d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image afin qu'il soit observable à l'œil nu. Le pouvoir de résolution du microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière utilisée. L'analyse est effectuée pour voir de près l'aspect de la surface de l'adsorbant.

Prenons pour exemple l'utilisation la plante Alfa pour l'adsorption du colorant bleu de méthylène

a) Avant adsorption :

La photo présentée en (Figure IV.3) montre l'aspect des particules d'Alfa de tailles comprises entre 0.50 et 0.63 mm.



Figure IV.3 : Photomicrographie des tiges d'Alfa avant adsorption (X50).

La photo montre que la structure des tiges est hétérogène. Leur coupe longitudinale a une forme irrégulière. Non rappelons que la structure des tiges est complexe. Les plus petites parties dans les tiges sont les filaments cellulosiques ou les fibrilles. Ces fibrilles sont liées d'une manière dense par l'hémicellulose en formant les tiges, qui sont liées par la lignine et

les pectines pour former des faisceaux de tiges. La liaison des faisceaux de tiges donne finalement la tige [3].

b) Après adsorption :

L'image obtenue par microscopie optique des tiges après adsorption est présentée sur la figure IV.4. Nous remarquons que le bleu de méthylène ne s'adsorbe pas d'une manière homogène sur la surface des tiges. Certaines parties sont plus colorées que d'autres, et ceci s'explique par l'hétérogénéité de la surface. De plus, nous remarquons la présence de fines épines sur la surface de l'Alfa, ce qui montre qu'elle possède un certain degré de rugosité.

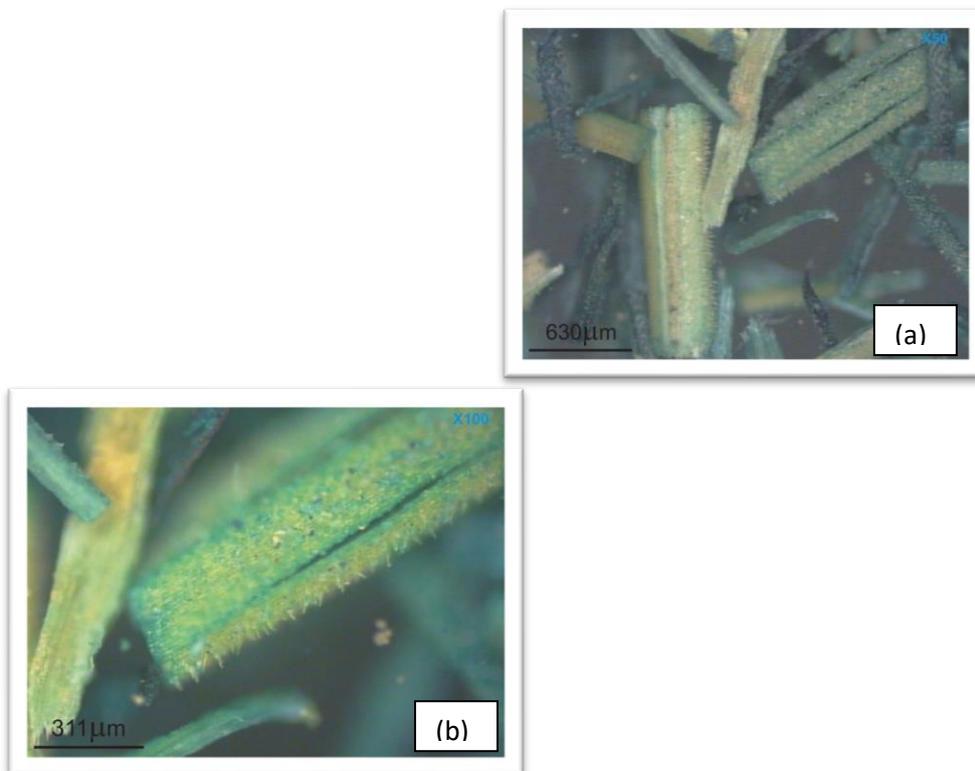


Figure IV.4 : Photomicrographie de l'Alfa après adsorption : (a) X50 et (b) X100.

IV.III.1.3. Porosimétrie à mercure

Le principe consiste à injecter sous pression un liquide non mouillant, le mercure, dans le réseau poreux de l'échantillon sous vide. Le mercure pénètre dans des pores de diamètre d'entrée d'autant plus petit que la pression exercée est élevée, selon la loi de Laplace. La porosimétrie au mercure permet de mesurer la distribution des volumes de pores d'un

échantillon de sol ou de roche par l'intermédiaire du diamètre d'entrée de ces pores. Elle permet d'avoir accès à la distribution de taille des pores.

IV.III.2 Spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles.



Figure IV.5 : Spectromètre de fluorescence des rayons X.

IV.III.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines.

La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons poly cristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

IV.III.4 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [4].

Prenons comme exemple l'analyse IR de l'Alfa :

a) Avant adsorption

Le spectre IR de l'Alfa [13] a été réalisé sur une gamme de nombre d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption qui lui correspond. Le spectre d'absorption obtenu est présenté dans la figure 6.

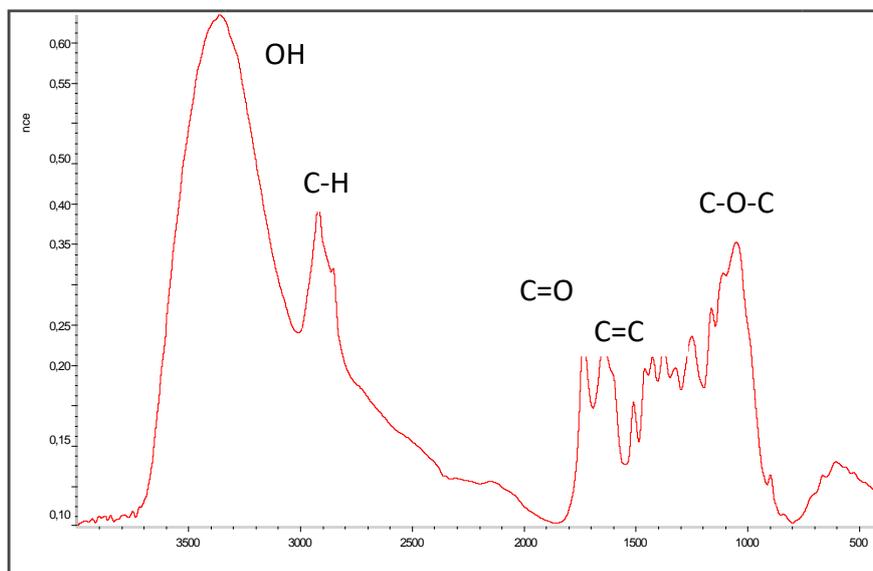


Figure IV.6 : Spectre IR de l'Alfa vierge.

Le **tableau IV.1** regroupe les principales bandes observées ainsi que l'identification probable des groupements fonctionnels.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements et leurs identifications probables
Bande large, intense centrée en 3400 cm ⁻¹	Vibration de valence du groupement hydroxyle O-H lié correspondant aux fonctions alcools, phénols et acides carboxyliques se trouvant principalement dans les lignines, les pectines et la cellulose. [5, 6].
2915	Vibration correspondant à la liaison C-H du groupement CH ₂
2849	Vibration de la liaison C-H du groupement méthoxyl O-CH ₃ du noyau aromatique de la lignine [7].
1740	Vibration de la liaison C=O correspondant à la Fonction carboxylique des pectines [8].
1638 et 1517	Vibration d'élongation C=C du noyau aromatique de la lignine
1452-1424- 1375	Vibration de la liaison C-H du noyau aromatique de la cellulose [9].
1280, 1315	Allongement de la liaison C-O se trouvant probablement dans la cellulose et les pectines.
1156-1128	vibrations d'élongation des groupements C-O-C [8].
1046	Vibration de la liaison C-O du groupement alcool C-O-H de l'hémicellulose et de la cellulose [9, 10].

IV.III.5 Caractérisation par microscopie à balayage électronique (M.E.B)

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires).

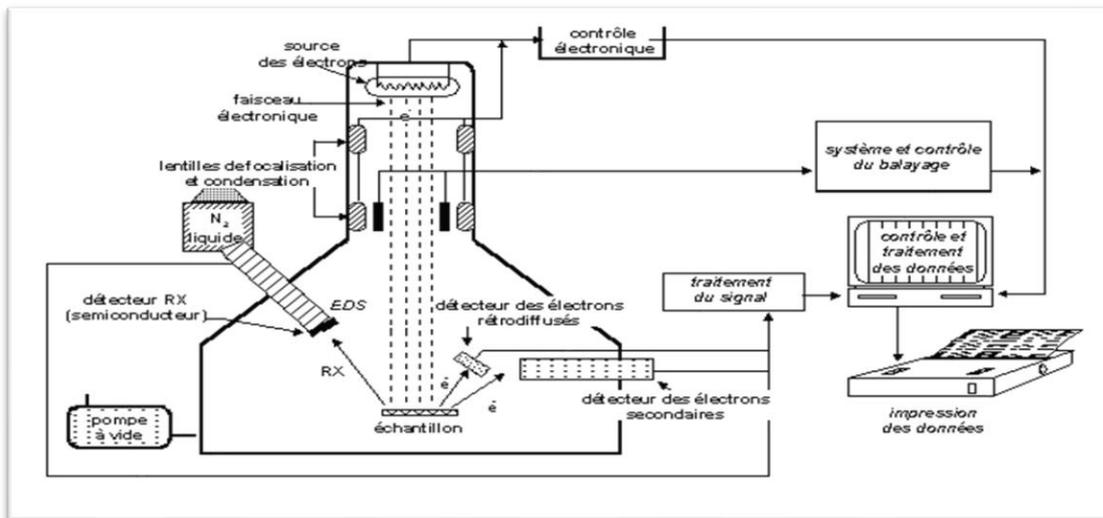


Figure IV.7 : Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage.



Figure IV.8 : Microscope à Balayage électronique.

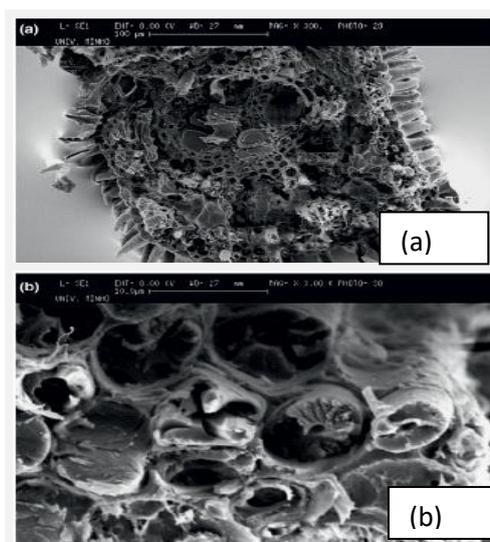


Figure IV.9 : (a) Image MEB de la coupe transversale de la tige d'alfa.

(b) Image MEB plus rapprochée des fibres [11].

IV.IV Détermination des paramètres de surface

IV.IV.1 Surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Elle est généralement mesurée par la méthode de Brumauer-Emmett-Teller (BET), qui consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécules à la surface de l'échantillon [12].

La surface spécifique de l'Alfa obtenue par BET est de 3.2783 m²/g. Cette faible valeur indique que notre adsorbant possède une faible porosité [13].

IV.IV.2 Le pH de zéro charge (pH_{PZC})

Le point de charge nulle pH_{PZC} (point de zéro charge) est le paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

Selon [13] le tracé de l'évolution du pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ ajusté est présenté sur la figure 10, le point d'intersection entre la courbe obtenue et la première bissectrice correspond au pH_{PZC} de notre matériau.

Le pH_{PZC} de l'Alfa obtenu graphiquement est de 6.8. Ainsi pour des pH supérieurs (basiques), la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à 6.8 (acides) la surface est chargée positivement.

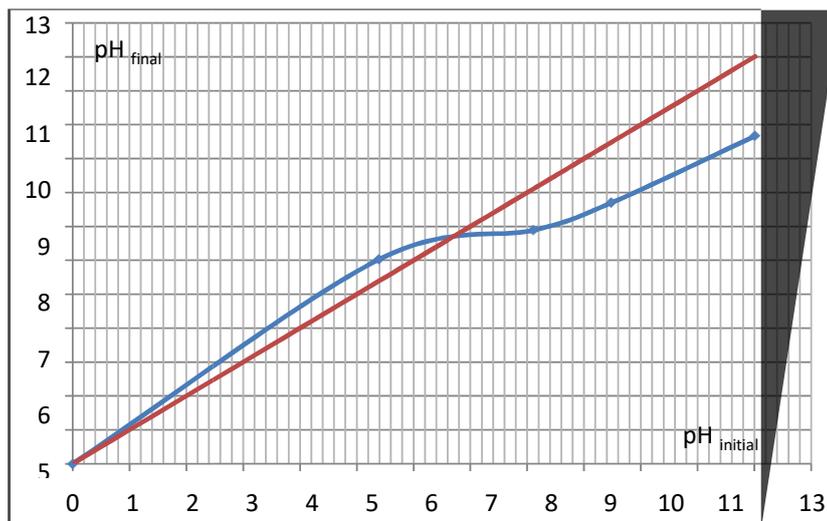


Figure IV.10 : Détermination du point de charge nulle de l'Alfa.

IV.IV.3. Spectrophotométrie UV-visible

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (figure IV.11).

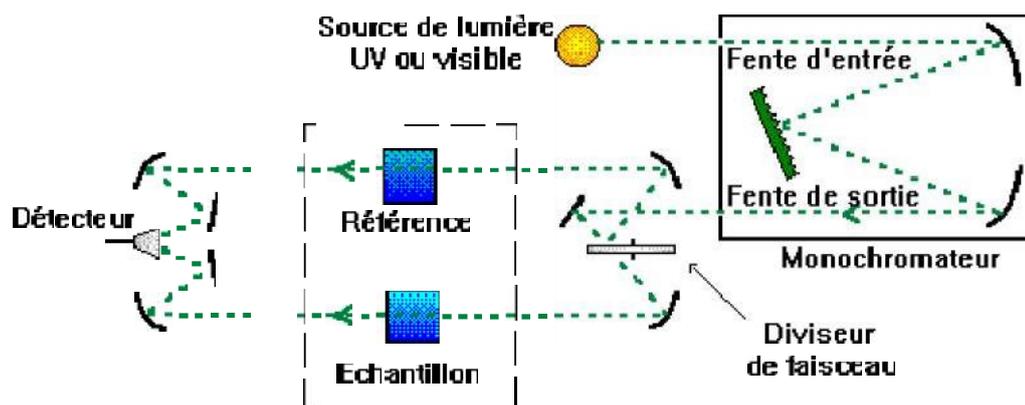


Figure IV.11 : Schéma d'un spectrophotomètre.

Source lumineuse : elle est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.

Monochromateur : l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

Cuve : elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

Détecteur : il est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur.

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

Loi de Beer-Lambert [14]

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = k \cdot c \cdot l \quad (1)$$

Avec:

A : Absorbance,

I : Intensité du faisceau émergent,

I_0 : Intensité du faisceau incident,

K : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($L \cdot cm^{-1} \cdot g^{-1}$),

c : Concentration massique du composé dosé (g/L),

L : Epaisseur de la cuve (cm).

On peut écrire :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (2)$$

Avec:

$C = c / M$: Concentration en quantité de matière ($mol \cdot L^{-1}$)

L : Epaisseur de la cuve (cm)

M : Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)

$\epsilon = M \cdot k$: Coefficient spécifique d'absorbance molaire ($L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$)

Le coefficient ϵ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux [14].

- **Mesure de l'absorbance [15]**

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;

- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

IV.V Les Métaux Lourds

IV.V.1 Dosage par spectroscopie d'émission optique

Le dosage des métaux a été effectué par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES).

Cette méthode consiste à mesurer l'émission de lumière par une technique de spectroscopie optique. Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission caractéristiques sont produits par un plasma à couplage inductif par haute fréquence (ICP). Les spectres sont dispersés par un spectromètre à réseau et l'intensité des raies est évaluée par un détecteur. Les signaux du (des) détecteur(s) sont traités et contrôlés par un système informatique. Lors du dosage des éléments à l'état de traces, une correction appropriée du bruit de fond est utilisée pour compenser les variations des contributions du bruit de

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Recherche google. Granulométrie, <http://fr.Wikipédia.org/wiki/granulométrie.html>. 24 septembre 2020
- [2] Rogge, E. ,2010. Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'Alfa (Esparto grass) en vue d'applications textiles. Mémoire d'ingénieur, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace (UHA)
- [3] *Gherbi, N., 2008.* Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse d'état de Doctorat: Génie des procédés à l'université de Constantine, p 148.
- [4] *Khennaoui, B., 2009.* Etude, synthèse et obtention de matériaux Composites à partir de Cellulose de Polyacrylamide et de Polystyrène. Mémoire de Magister, Chimie Analytique et Physique, université de Constantine, p 103.
- [5] *Nasuha, N., Hameed, B. H. 2010.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. *Chemical Engineering Journal* 166, 783–786.
- [6] *Nadji, H., 2007.* Etude de la valorisation du soda lignine de l'Alfa en tant que réactif actif et passif. Thèse d'état de Doctorat en Chimie, Alger.
- [7] *Rahmoune, M.A., 2010.* Effet de différents traitements Chimiques de la fibre d'Alfa sur les Propriétés physico-mécaniques de Composites pvc/alfa. Mémoire de Magister, Université A. Mira Bejaia, Algérie.
- [8] *Paiva, M. C., Ammar, I., Campos, A. R., Cheikh, R. B., Cunha, A. M., 2007.* Alfa fibres: Mechanical, morphological and interfacial characterization. *Composites Science and Technology* 67, 1132–1138.
- [9] *Bessadok, A., Marais, S., Gouanvé, F., Colasse, L., Zimmerlin, I., Roudesli, S., Métayer, M., 2007.* Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibres on water-sorption properties. *Composites Science and Technology* 67, 685–697.
- [10] M.C. Paiva and I. Ammar, Alfa fibres: Mechanical, morphological and

interfacial characterization, *Composites Science and Technology*, 67 (2007)
1132–1138

- [11] Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., Morvan, G., 2011. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination* 275, 74–81.
- [12] HAMDI L., 2012. Valorisation des produits agricoles industriels pour le traitement des effluents : cas de l'adsorption du Bleu de Méthylène par l'Alfa. Mémoire de Magister.
- [13] F. Roussac, A. Roussac, *Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes*, Edition Masson. (1994).
- [14] D. R. Browing, *Methodes Spectroscopique*, Edition Masson cie. (1974).

CHAPITRE V :

SYNTHESE.

L'adsorption est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux. En dépit de leur efficacité, les charbons actifs commerciaux, matériaux généralement utilisés, sont relativement coûteux. De plus en plus de travaux, sont donc orientés vers la recherche de nombreux matériaux, moins chers et possédant un bon potentiel.

V.1 Synthèse des travaux antérieurs sur l'Alfa

Quelques travaux portant sur l'utilisation de l'Alfa sont recensés :

Auteurs	Titres et/ou Observations
Díaz-Terán <i>et al.</i> (2001) [1]	L'ajout du KOH pour l'activation de l'Alfa a conduit au développement de mésopores ce qui a augmenté leur capacité d'adsorption.
Hattali <i>et al.</i> (2002) [2]	Caractérisation de la lignine, plus précisément de la soda lignine extraite de l'Alfa.
Bessadok, <i>et al.</i> (2007) [3]	Réalisation d'un matériau composite à base d'une résine thermodurcissable type polyester insaturé renforcée par des fibres d'Agave ou d'Alfa issues de la flore Tunisienne.
Paiva <i>et al.</i> (2007) [4]	Etude de la structure, les propriétés mécaniques et les caractéristiques interfaciales des fibres Alfa et la description de la morphologie des fibres comme observée par la microscopie optique et électronique.
Khennaoui (2009) [5]	Etude de la préparation d'une matière plastique par mélange simple ou greffe, d'une solution cellulosique ou un de ses dérivées, et l'addition de polymères en solution à savoir le polystyrène et le polyacrylamide.
Tazrouiti & Amrani, (2009) [6]	Adsorption du chrome (VI) sur la lignine kraft activée produite à partir d'alfa grasse (<i>Stipa Tenacissima</i>)
Nadji <i>et al.</i> (2009) [7]	Etude comparative des lignines extraites des fibres d'Alfa par différentes méthodes : la Soda lignine (extraite de la liqueur noir dans une industrie du papier), et les dioxane lignine.
Alila <i>et al.</i> (2009) [8]	Adsorption de plusieurs composés organiques aromatiques et trois herbicides : Alachlor (ACH), Linuron (LNR) et l'Atrazine (ATR) par des fibres d'Alfa traitées .le traitement de l'Alfa a été fait par l'utilisation du N, N -carbonyldiimidazole (CDI) comme activateur.
Maafi <i>et al.</i> (2010) [9]	Utilisation de Polyurethane (PU) et la cellulose extraite des fibres Alfa pour l'obtention des matériaux composites et l'étude d'influence de la cellulose

	sur les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux composites.
Rogge (2010) [10]	Extraction et l'étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'Alfa en vue d'applications textiles, afin d'obtenir de longues fibres souples en utilisant un traitement sodique suivi d'un traitement enzymatique et d'un traitement de soude supplémentaire.
Laasri (2010) [11]	Valorisation de deux ressources renouvelables et abondantes dans le territoire marocain (l'Alfa et le doum), à travers l'élaboration de produits géotextiles biodégradables.
Rahmoune (2010) [12]	Etude de l'effet de différents traitements chimiques de la fibre d'Alfa sur les propriétés physico-mécaniques de composites PVC/Alfa. Les substances chimiques utilisées pour le traitement sont la soude, l'anhydride maléique, le chlorure de benzoyle et l'éthyltriacétoxy silane.
Toumi et al., (2013) [13]	Adsorption par lots de bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses par de l'herbe Alfa non traitée
Liu et al., (2013) [14]	Adsorption d'ions de métaux lourds à partir d'une solution aqueuse de métal unique par époxy-lignine aminée
Lafi et al., (2014) [15]	Etude de la performance des fibres d'herbe d'Esparto <i>Stipa tenacissima</i> L., comme adsorbant de colorants à partir de solutions aqueuses
Madani et al., (2016) [16]	Élimination des ions de métaux lourds par adsorption sur charbon actif préparé des feuilles de <i>Stipa tenacissima</i>
Berrima et al., (2016) [17]	Adsorption des métaux lourds sur charbon de lignine
Bouguettoucha et al., (2016) [18]	Nouveau charbon actif préparé à partir d'un déchet agricole, <i>Stipa tenacissima</i> , basé sur l'activation du $ZnCl_2$ - caractérisation et application à l'élimination du bleu de méthylène
Samir et al., (2018) [19]	Adsorption du Cr (VI) sur <i>Stipa tenacissima</i> L (Alfa): caractéristiques, cinétique et études thermodynamiques
Hemsas et Hachemi, (2018) [20]	Adsorption du colorant bleu de méthylène par <i>Stipa tenacissima</i> L (fibres Alfa) en solution aqueuse: équilibre, thermodynamique, mécanisme
Azaza et al., (2018) [21]	Utilisation de fibres naturelles de <i>Stipa Tenacissima</i> pour l'élimination de H_2S en milieu aqueux alcalin

El-Abbassi et al., (2019) [22]	Une revue sur la fibre alfa (<i>Stipa tenacissima L.</i>): De l'architecture végétale au renforcement des composites polymères
Hemsas & Hachemi, (2019) [23]	Élimination du colorant jaune Astrazon des solutions aqueuses par sorption sur les fibres <i>Stipa tenacissima L</i> Alfa en tant que adsorbant

V.1.1 Première synthèse

En 2014-2015 une étude intitulé : Adsorption des métaux lourds sur charbon actif obtenu à partir de *Stipa Tenacissima* (l'Halfa) a été menée par A. Ben Ali (2014) [24].

But

Le but de la recherche est l'étude de la performance du charbon actif préparé à partir de la plante Halfa sur la rétention de deux métaux lourds à savoir le Nickel et le Plomb présents dans les eaux usées.

L'efficacité de ce charbon dans la sorption de ces métaux est étudiée en variant certains paramètres tels que le pH, la concentration initiale du polluant et la masse du charbon actif.

Une performance a été notée sur la sorption du Nickel et le Plomb avec un temps d'équilibre proche de 60min.

Toutefois il est à retenir qu'il est plus performant vis-à-vis du plomb avec un rendement de 78.33%.

Résultats obtenus :

A l'issue de cette recherche, on conclut que :

- Le charbon actif préparé à base de l'Halfa a un caractère acide (pH=5.79) à l'inverse du charbon actif commercial qui lui a un caractère basique (pH=8.43). Cela se traduit par la formation de sites acides sur la surface du charbon actif, suite à une activation chimique avec l'acide phosphorique H_3PO_4 .
- Un taux d'élimination de 58.03% et 78.43% respectivement pour le Nickel et le Plomb pendant les premières 60 min. Aussi le taux d'élimination est très rapide au début de l'expérience (les premières 25min) et diminue au fur et à mesure qu'on avance dans le temps. Ceci montre que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbé.
- D'après l'étude de l'influence du pH on déduit que le pH optimal semble se situer autour de 6, aussi à un pH inférieur à cette valeur, le rendement d'élimination est assez

faible et atteint environ 35% et 23% pour le Plomb et le Nickel respectivement. En effet à ce pH inférieur la surface du charbon est chargée positivement et en faveur de la fixation des espèces ioniques chargées négativement. Ainsi à un pH supérieurs au pH optimal l'adsorption s'améliore puis rechute sensiblement.

- L'étude de l'effet de la concentration indique une augmentation assez rapide de la capacité de rétention avec l'élévation de la concentration initiale.
- Les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre montrent une adsorption de type (L) suivant le modèle de Langmuir, qui indique une saturation de la monocouche.
- Le charbon actif préparé est plus performant en adsorption des métaux lourds. Toutes fois, il adsorbe mieux le Nickel avec une quantité maximale de 191 mg/g et qui représente 2.5 fois la quantité du Plomb adsorbée par ce dernier.

V.1.2 Deuxième synthèse

Récemment en (2017-2018) une étude intitulée : Adsorption du Cr (VI) sur *Stipa tenacissima* L (Alfa): caractéristiques, cinétique et études thermodynamiques, a été entreprise par Samir et al., (2018) [19].

But :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'utilisation de *Stipa Tenacissima* L comme matériau biosorbant alternatif pour l'élimination du Chrome ionique des solutions aqueuses. Le comportement dynamique de l'adsorption a été étudié sur l'effet de la concentration initiale des ions métalliques, de la température et de la masse du biosorbant.

Résultats :

- La valeur du pH optimal pour le Cr (VI) l'adsorption a été trouvée à pH=1. Aux pH 1 et 7, les valeurs d'adsorption correspondantes se sont avéré être de 95.25% et 3.85% respectivement. Les paramètres thermodynamiques ont révélé que l'adsorption était thermodynamiquement réalisable, spontanée et exothermique par nature.
- La concentration initiale en ions métalliques a l'effet le plus prononcé positif en augmentant l'adsorption du chrome (VI), tandis que le pH et la dose d'adsorbant ont l'effet le plus négatif sur le processus.
- Une augmentation de l'efficacité d'adsorption avec un temps de contacte initial de 5 à 30 min. le processus est devenu plus lent sans adsorption significative supplémentaire au-delà de 100 min. le Cr (VI) à été éliminée de 62,17% dans les premières 5 min. l'adsorption s'est déroulé en 2 étapes : une installation rapide pour une courte durée de

5 à 30 min et une deuxième étape plus lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à 100 min.

- Les résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Cr (VI) ont montré que le pourcentage d'adsorption diminue progressivement lorsque la température augmente. On déduit que l'adsorption du Cr (VI) sur l'Halfa est favorisée à basse température, par conséquent le phénomène peut être exothermique. Les mêmes résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Cr (VI) ont été trouvés par de nombreux chercheurs [26-27].
- L'adsorption de 80 à 96% a été obtenue à des concentrations initiales de 25 à 50 mg/l, respectivement. Une diminution de l'adsorption de 70% à 125 mg/l a été observée. L'apport de concentration initiale est une force motrice importante pour surmonter la résistance au transfert de masse des ions Cr (VI) entre les phases de biomasse aqueuse et l'Halfa à partir de laquelle la concentration initiale d'ions influence le taux de biosorption [28-29].

V.2 Méthodologie

V.2.1 Préparation du charbon actif à base de l'Alfa

V.2.1.1 échantillonnage et lavage

Des branches d'halfa sont lavées avec l'eau du robinet pour éliminer les poussières et diminuer leur dureté puis une seconde fois avec de l'eau distillée, elles sont séchées dans une étuve à 105° puis tamisées, seule la fraction inférieure à 100 µm est retenue [30].

V.2.1.2 Caractéristiques physicochimiques

Les caractéristiques physicochimiques de l'halfa à déterminer sont les suivants :

- le taux d'humidité, %H ;
- le taux d'adsorption d'eau, % TAE ;
- le taux de lignine ;
- le taux de matière minérale, % TMM ;
- la masse volumique apparente, ρ_{app} ;

- la masse volumique réelle, $\rho_{réelle}$.

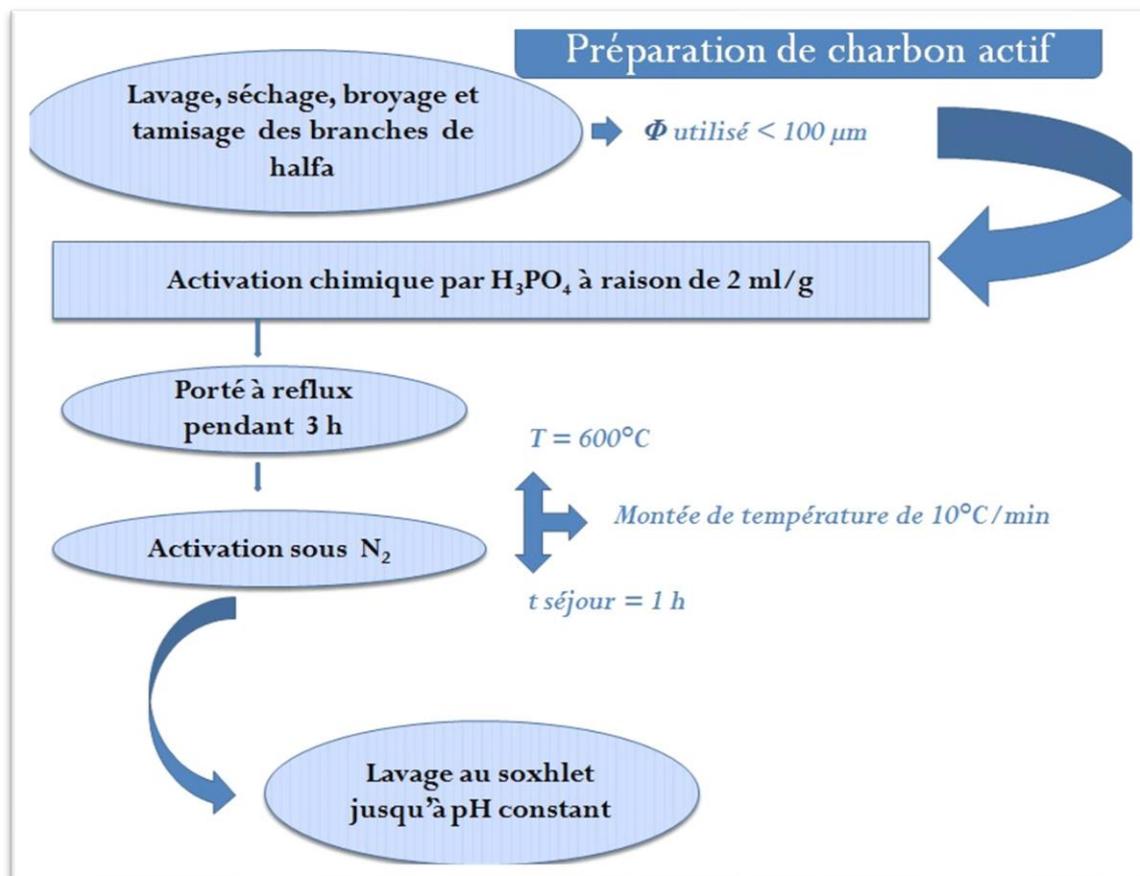


Figure V.1 Préparation du charbon actif.

V.2.1.3 Les méthodes d'activation

Les charbons actifs sont produits à partir de précurseurs organiques riches en carbone, principalement des matériaux ligno-cellulosiques (bois, noyaux de fruits, coquilles de noix...) ou minéraux (tourbe, houille, lignite...). La préparation de charbons actifs peut être réalisée selon deux procédés distincts : l'activation physique ou thermique et l'activation chimique.

V.2.1.3.1 L'activation physique

L'activation physique s'effectue entre 650°C et 900°C, sous atmosphère oxydante (dioxyde de carbone, vapeur d'eau ou un mélange des deux) [31].

Selon D. CazorolaAmoros et al. [32], la structure poreuse du charbon actif obtenu peut différer en fonction du gaz oxydant utilisé. En effet, J. Alcaniz-Monge et al. [33] soutiennent que 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. Un mélange d'eau et de dioxyde de carbone est souvent utilisé [34].

V.2.1.3.2 L'activation chimique

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique s'effectue sous gaz inerte mais à des températures relativement faibles (entre 400°C et 600°C) après imprégnation du précurseur par un agent activant qui peut être un acide de Lewis ($ZnCl_2$, $AlCl_3$...), l'acide phosphorique, ou même des carbonates de métaux alcalins [35-36].

On utilise également des agents basiques tels que la soude (NaOH) et la potasse (KOH) [37-38].

Selon une étude menée par J. J. Freeman et al. [39] sur la viscose rayonne (ou cellulose régénérée), l'imprégnation par des agents chimiques entraîne plusieurs réactions venant contrebalancer la pyrolyse, et permet entre autre d'éviter la perte de masse trop importante observée lors de l'activation physique. De plus, les charbons actifs obtenus par ce procédé sont plus résistants. Leur porosité est mieux développée. En effet, avec l'acide phosphorique, la microporosité du charbon sera prédominante, surtout pour de fortes concentrations en agent activant [40]. Cependant, Macia-Agullo et al. [41] ont montré que dans le cas d'une activation chimique effectuée avec les hydroxydes alcalins, les agents chimiques pénètrent facilement à l'intérieur des fibres de carbone. Tandis que Raymundo-Pinero et al. [42] affirment que cette intercalation contribue au développement de la porosité.

Conditions opératoires

- La concentration des solutions en ions (chrome, nickel, plomb) est de 30mg/l
- La masse du charbon actif est de 0.5g
- Température $\mp 23^\circ C$
- La vitesse d'agitation 150 tr/min

Une étude paramétrique et thermodynamique aurait suivi cette méthodologie cependant la situation particulière du au COVID 19 nous a empêché de la réaliser.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Díaz-Terán, J., Nevskaia, D. M., Fierro, J. L. G., López-Peinado, A. J., Jerez, A., 2001. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD, *Microporous and Mesoporous Materials*, V.60, Iss.1-3, 173-181.
- [2] Hattalli, S., Benaboura, A., Ham-pichavant, F., Nourmamode, A., Castellan, A., 2002. Adding value to Alfa grass (*Stipa tenacissima* L.) soda lignin as phenolic resins, lignin characterization. *Journal of Polymer degradation and stability* 2, 259-264.
- [3] Bessadok, A., Marais, S., Gouanvé, F., Colasse, L., Zimmerlin, I., Roudesli, S., Métayer, M., 2007. Effect of chemical treatments of Alfa (*Stipa tenacissima*) fibres on water-sorption properties. *Composites Science and Technology* 67, 685–697.
- [4] Paiva, M. C., Ammar, I., Campos, A. R., Cheikh, R. B., Cunha, A. M., 2007. Alfa fibres: Mechanical, morphological and interfacial characterization. *Composites Science and Technology* 67, 1132–1138.
- [5] Khennaoui, B., 2009. Etude, synthèse et obtention de matériaux Composites à partir de Cellulose de Polyacrylamide et de Polystyrène. Mémoire de Magister, Chimie Analytique et Physique, université de Constantine, p 103.
- [6] Tazrouiti, N., and Amrani, M. (2009). "*Chromium (VI) adsorption onto activated kraft lignin produced from alfa grass (Stipa tenacissima)*," *BioRes.* 4(2), 740-755.
- [7] Nadji, H., Diouf, P. N., Benaboura, A., Bedard, Y., Riedl, B., Stevanovic, T., 2009. Comparative study of lignins isolated from Alfa grass (*Stipa tenacissima* L.). *Bioresource Technology* 100, 3585–3592.
- [8] Alila, S., Boufi, S., 2009. Removal of organic pollutants from water by modified cellulose fibres. *Industrial Crops and Products* 30, 93–104.
- [9] Maafi, E.M., Tighzert, L., Malek, F., 2010. Elaboration and characterization of composites of castor oil-based polyurethane and fibers from Alfa stems. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 118, Iss 2, 902-909.

- [10] Rogge, E. ,2010. Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'Alfa (Esparto grass) en vue d'applications textiles. Mémoire d'ingénieur, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace (UHA)
- [11] Laasri, L., 2010. Biodegradable geotextiles containing natural fibers extracted from Alfa grass and doum palm, Sumo BRAIN (A2).
- [12] Rahmoune, M.A., 2010. Effet de différents traitements Chimiques de la fibre d'Alfa sur les Propriétés physico-mécaniques de Composites pvc/alfa. Mémoire de Magister, Université A. Mira Bejaia, Algérie.
- [13] Leila Boumehdi Toumi, Lamia Hamdi, Zineb Salem et Khedidja Allia (2013) : Adsorption par lots de bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses par de l'herbe Alfa non traitée, consulté sur <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2013.846236>
- [14] Xinliang Liu et al.,2013.Adsorption of heavy metal Ion from aqueous single metal solution by aminated epoxy-lignin, [10.15376/biores.8.2.2257-2269](https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2257-2269)
- [15] Ridha Lafi, N.Hamdi, Hafiane Amor.,2014.Study of the performance of Esparto grass fibers as adsorbent of dyes from aqueous solutions, [10.1080/19443994.2014.950993](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.950993)
- [16] N.Madani et al.,2017, Removal of heavy metal ions by adsorption onto activated carbon prepared from Stipa tenacissima leaves ., <https://www.deswater.com/DWT/abstracts /vol 64/64 2017 179.pdf>
- [17] B.Berrima et al.,2016 . adsorption of heavy metals on charcoal from lignin [https://cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT5-6\(2016\)/p.701-709.pdf](https://cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT5-6(2016)/p.701-709.pdf)
- [18] A.Bouguettoucha et al .,2016. Novel activated carbon prepared from an agricultural waste, Stipa tenacissima, based on ZnCl₂ activation—characterization and application to the removal of methylene blue [https://www.researchgate.net/publication/291262342_Novel_activated_carbon_prepared_from_an_agricultural_waste_Stipa_tenacissima_based_on_ZnCl₂_activation-characterization_and_application_to_the_removal_of_methylene_blue](https://www.researchgate.net/publication/291262342_Novel_activated_carbon_prepared_from_an_agricultural_waste_Stipa_tenacissima_based_on_ZnCl2_activation-characterization_and_application_to_the_removal_of_methylene_blue)
- [19] Ladjali Samir, Amokrane Samira, El hadj Mekatel & Nibou Djamel (2018): Adsorption of Cr(VI) on Stipatenacissima L (Alfa): Characteristics, kinetics and thermodynamic studies, Separation Science and Technology, DOI: 10.1080/01496395.2018.1521833

- [20] Hemsas and Messaoud Hachemi, Adsorption of Methylene Blue Dye by *Stipa tenacissima* L (Alfa fibers) in aqueous solution: Equilibrium, Thermodynamics, Kinetic Mechanism, *Rev. Roum. Chim.*, 2019, 64(9), 775-784.
- [21] Hanen azaza ., 2018. Use of natural *Stipa tenacissima* fibers for the removal of H₂S in an alkaline aqueous medium
<https://www.researchgate.net/publication/329960426> Use of natural *Stipa tenacissima* fibers for the removal of H₂S in an alkaline aqueous medium
- [22] FE El-Abbassi, M Assarar, R Ayad, A Bourmaud, C Baley
Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 128, 105677.
- [23] Hemsas and Messaoud Hachemi, *Journal algérien des sciences et technologies de l'environnement* Édition de septembre. Vol.6. N o 3. (2020)
- [24] Ben Ali Abderrahim (2014) Adsorption des métaux lourds sur charbon actif obtenu à partir de *Stipa Tenacissima* (L'Halfa) Université de Blida-1 Faculté de technologie
- [25] Onal, Y.:. (2006) Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Hazardous Materials Journal*, 137: 1719– 1728. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.036.
- [26] Abidin, Z.:. (2012) Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *Chemical Engineering Journal*, (181–182) (1): 449–457.
- [27] Donmez, G.; Aksu, Z. (2002) Removal of Cr(VI) from saline waste waters by *Dunaliella* species. *Process Biochemistry*, 38: 751–762.
- [28] Singh, S.; Rai, B.N.; Rai, L.C. (2001) Ni(II) and Cr(VI) sorption kinetics by microcystis in single and multi metallic system. *Process Biochemistry*, 36: 1205–1213.
- [29] O. Akchiche, messoud K. Bouregghda; Esparto Grass (*stipa tenacissima* L.), raw material of papermaking. First part, *Chimija rastitel'nogo syrja* 4(2007) 25-30.
 a. Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algérienne >> 2013
- [30] Molina-Sabio M., Gonzalez M. T., Rodriguez-Reinoso F., SepulvedaEscribano A., *Carbon* (1996) 34, 505–509

- [31] Cazorla-Amoros D., Salinas-Martinez C., Alcaniz-Monge J., Gardner M., North A., Dore J., Carbon (1998) 36, 309–312.
- [32] Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros J., Linares-Solano D., Yoshida S, Oya A., Carbon (1995) 33, 1085–1090.
- [33] Zabaniotou A., Madau P., Oudenne P. D., Jung C.G., Delplancke M.-P., Fontana A., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2004) 72, 289–297.
- [34] Ryu Y. -K., Kim K.-L., Lee C.-H. Ind. Eng. Chem. (2000) 39, 2510–2518
- [35] Tay J. H., Chen X. G. Jeyaseelan S., Graham N. Chemosphere (2001) 44, 45–51
- [36] Babel K., Jurwicz K. Journal of Physics and Chemistry of Solids (2004) 65, 275–280
- [37] Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. Microporous and Mesoporous Material (2007) 101 (3), 419–431
- [38] Freeman J. J., Gimblett F. G. R., Roberts R. A., Sing K. S. W. Carbon (1988) 26, 7–11
- [39] Jagtoyen M., Thwaites M., Stencil J., McEnaney B., Derbyshire F. Carbon (1992) 30, 1089–1096
- [40] Macia-Agullo J. A., Moore B. C., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Carbon (2004) 42, 1367–1370
- [41] Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Beguin F. Carbon (2005) 43, 786–95.

CONCLUSION

L'idée était de réaliser une carbonisation d'un matériau d'origine végétale ; les fibres de l'Alfa ; pour le transformer en charbon actif, puis l'utiliser pour l'adsorption des métaux lourds notamment le Nickel, le Plomb et le Chrome (VI).

D'après une synthèse sur deux études antérieures, à savoir :

- Adsorption des métaux lourds sur charbon actif obtenu à partir de **A. Ben Ali (2014)**
- Adsorption du Cr (VI) sur *Stipa tenacissima* L (Alfa) : caractéristiques, cinétique et études thermodynamiques. **Samir et al., (2018)**

La procédure englobe les étapes suivantes :

- Dosage des métaux lourds par spectrophotométrie UV-Visible après complexation en milieu basique.
- Broyage des fibres de l'Alfa et tamisage.
- Carbonisation du broyat obtenu à 600°C pendant 60min ensuite une activation.
- Adsorption des cations sur le charbon préparé.
- Optimisation des conditions opératoires à savoir : temps de contact, masse du solide, vitesse d'agitation, température, pH et concentration initiale du métal pour l'amélioration du pouvoir adsorbant du charbon actif.

L'Alfa, peu couteuse, forme un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de l'utiliser comme adsorbant moins onéreux et très efficace pour l'élimination des métaux lourds après sa carbonisation et activation dans des conditions optimales bien définies.

Vu la situation particulière que nous vivons (COVID 19), la partie pratique n'a pas pu être réalisée. Notre investigation ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des fibres végétales à savoir l'Alfa ou autres en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption étant donné que cette dernière est très utile pour minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et la protection de l'environnement d'une manière générale.

Dans une prochaine et éventuelle étude il serait intéressant d'élaborer un mélange de végétaux et d'aborder l'aspect économique.